



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑫ A 1
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	452.941	
	NOV. 1976	

PATENTE DE INVENCION

⑭ PRIORIDADES:		
⑮ NUMERO	⑯ FECHA	⑰ PAIS
75.33659	4 de noviembre de 1.975	Francia.
⑱ FECHA DE PUBLICIDAD	⑲ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑳ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D; C01B	
㉑ TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE ABSORCION DE COMPUESTOS FLUORADOS EN MEZCLAS GASEOSAS.		
㉒ SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, avenue Montaigne. 75-PARIS (8ème), Francia.		
㉓ INVENTOR (ES)		
Claude DJOLOLIAN, Int.		
㉔ TITULAR (ES)		
GOMEZ ACEBO.		
㉕ REPRESENTANTE		

La presente invención se refiere a un procedimiento de absorción de compuestos fluorados presentes en mezclas gaseosas, en particular los que se encuentran en las fabricaciones que tienen como punto de partida un mineral que contenga una cantidad no despreciable de fluor. Este es el caso de la fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda cuya materia prima más corriente es el mineral de fluorapatita que contiene una cantidad no despreciable de compuestos fluorados; estos, liberados durante el ataque sulfúrico se reparten generalmente entre el ácido, en aproximadamente el 60% del total, el sulfato de cal sub-producto, en aproximadamente el 35% del total, y el resto está presente en los vapores emitidos por encima de la cuba de ataque, en forma principalmente de ácido fluorhídrico HF, y de tetrafluoruro de silicio SiF₄, en proporciones variables.

La invención se refiere particularmente al campo del saneamiento de la cuba de ataque donde se encuentra en presencia cantidades de vapores a menudo considerables pero que contienen relativamente pocos compuestos fluorados; la absorción del fluor en soluciones acuosas está ligada, además, a la forma de enfriamiento de la cuba de ataque. En las técnicas de enfriamiento bajo vacío, las soluciones obtenidas están muy diluidas y contienen menos de 1g/l y no son valorizables. En las otras técnicas, el lavado y la absorción de los vapores fluorados por agua conduce siempre a un efluente líquido importante. El rechazo de los efluentes líquidos presenta dificultades y exige en particular un gasto para su neutralización.

Se sabe también que la absorción pulsada por agua presenta dificultades, y para conseguir gases totalmente depurados que puedan ser rechazados a la atmósfera, sería preciso multiplicar el número de los absorbedores.

Se conoce, asimismo, la absorción por soluciones básicas que permite una buena depuración sin multiplicar el número de los absorbedores pero consumiendo muchos reactivos sin por ello procurar soluciones valorizables.

5. Se han estudiado los valores de las presiones parciales de HF, SiF₄, en función de la temperatura y de la concentración en ácido fluosilícico H₂SiF₆, particularmente para concentraciones en H₂SiF₆ inferiores al 10% masa.

10. Los equilibrios líquido-vapor del sistema HF, SiF₄, H₂O muestran que, si la relación molar HF/SiF₄ en el gas, relación que se denominará R, es inferior a 2, se está en presencia de un exceso de SiO₂ en la fase líquido; en el caso contrario se observa la presencia de HF libre con H₂SiF₆. Se ha podido establecer las variaciones de la relación R que, en el arranque de soluciones concentradas, depende de la composición del mineral, en particular de su proporción en sílice, así como de las condiciones del ataque. También se sabe que la concentración global en compuestos fluorados disminuye a la vez en la fase gaseosa y en la solución en equilibrio en cada etapa de la absorción en la absorción de multi-etapas, mientras se observa siempre una dificultad en la absorción de pequeñas concentraciones.
- 15.
- 20.

25. Se sabe que la dilución de la solución de H₂SiF₆ va en el sentido de un aumento de la relación molar R - HF/SiF₄ en la fase gaseosa, de ahí que se produzca un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de HF.

30. El procedimiento de la invención permite la absorción prácticamente completa de los compuestos fluorados HF, SiF₄ presentes en proporciones cualesquiera en las mezclas gaseosas, merced a un lavado de la mezcla gaseosa por medio de una solución acuosa; según la invención se realiza en una primera etapa al menos

5. un lavado de la mezcla gaseosa por agua de modo a absorber la mayor parte de los compuestos fluorados en forma de solución que constituye un primer producto final, y en una segunda etapa, se lava la mezcla gaseosa obtenida después de la primera etapa, por una solución acuosa básica de modo a absorber el resto de los compuestos fluorados en forma de solución diluida que constituye un segundo producto final, y se evacua a la salida de la segunda etapa una mezcla de gas depurado de sus compuestos fluorados.

10. Se pone en práctica la primera etapa del procedimiento lavando la mezcla gaseosa con agua, a contra-corriente hasta que en la mezcla de gas que sale de la primera etapa la relación $R = \text{HF}/\text{SiF}_4$ sea al menos igual a 4.

15. Generalmente se pone en práctica la primera etapa del procedimiento por medio de un número cualquiera de fases de lavado, por ejemplo una sola fase en una serie de ellas. Se realiza cada fase de lavado por medio de un aparato capaz de lavar los gases a contra-corriente y que se denominará lavador a continuación de la memoria.

20. Ventajosamente se realiza la primera etapa del procedimiento en un lavador, a cuya salida la mezcla gaseosa presenta una relación R al menos igual a 4, y se recoge una solución que contiene la mayor parte de los compuestos fluorados.

25. Preferentemente se realiza la primera etapa del procedimiento en una serie de lavadores, en cada uno de los cuales se introducen los gases que salen del lavador anterior y la solución de lavado que sale del lavador siguiente, la relación R a la salida de cada lavador es superior a la relación a la entrada y a la salida del último lavador de la serie los gases tienen una relación R al menos igual a 4, y la solución de lavado contiene

30.

la totalidad de los compuestos fluorados absorbidos en la primera etapa.

5. En una variante de la forma de realización preferente de la primera etapa del procedimiento en una serie de lavadores, se recoge por separado las diferentes soluciones de lavado, decreciendo la concentración de las diferentes soluciones del primer lavador al último de la serie.

10. En una modificación ventajosa de la variante anterior, se reparte el líquido de lavado entre los lavadores de una serie, de modo a recoger soluciones de lavado que presentan todas ellas un mínimo de concentración.

15. Se recoge por separado los líquidos de lavado de cualquier forma conocida de por sí. A veces se prefiere, de forma ventajosa, reciclar en continuo los líquidos de lavado y tomar en el reciclado una parte del caudal a título de producto final, y sustituirlo por una parte equivalente de líquido de lavado.

20. Generalmente se realiza la segunda etapa de lavado por medio de una solución acuosa de un compuesto básico tal como un hidróxido de un metal alcalino o alcalino-terreo, o un compuesto equivalente del que se regula la concentración de modo a realizar la neutralización de los compuestos fluorados ácidos. Se elige ventajosamente una solución de sosa o incluso una lechada de cal.

25. Se pone en práctica la segunda etapa de lavado en cualquier aparato capaz de realizar un lavado con agua a contracorriente.

Es ventajoso reciclar en continuo los líquidos de lavado y tomar en el reciclado una parte del caudal que constituye el segundo producto final, y sustituirlo por una parte equivalente de líquido de lavado.

30. Se obtiene así un control de las cantidades totales

de agua puestas en práctica.

5. Se realizan preferentemente las etapas de lavado en un aparato del tipo ciclónico descrito en la solicitud de patente francesa de la entidad solicitante, que tiene la ventaja de realizar un contacto pulsado en un espacio reducido y proporciona al mismo tiempo un gas depurado y desprovisto de vesículas. Este aparato permite el reciclado de los líquidos y proporciona después del primer lavado una solución de ácido fluosilícico y después del segundo lavado una solución neutra de cloruro y fluosilicato, de volúmenes relativamente reducidos. De forma ventajosa se dispone a continuación dos columnas ciclónicas regadas con agua, donde se realiza la primera etapa, siendo introducido el gas que sale depurado de la mayor parte de los compuestos fluorados pero que conserva su movimiento ciclónico en una columna ciclónica del mismo tipo donde se realiza el lavado alcalino.
- 10.
- 15.

- El procedimiento de la invención se aplica de forma particularmente ventajosa en la fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda, y en particular en el saneamiento de las cubas de ataque. Merced al procedimiento se recupera la totalidad de los compuestos fluorados gaseoso en forma líquida y sin rechazar fluor a la atmósfera; la recuperación de los compuestos fluorados gaseosos en forma líquida es ventajosa puesto que el líquido es reciclable en otra parte de la instalación donde se recupera las calorías y los compuestos fluorados en una forma valorizable.
- 20.

25. EJEMPLO

- Se trata por el procedimiento de la invención el aire que sale de la cuba de ataque en una fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda a partir de fosfato de Togo; el aire está próximo a la saturación en humedad y está a una temperatura próxima de la de la papilla; contiene aproximadamente 1 g de fluor
- 30.

por metro cúbico de gas en las condiciones del tratamiento del mineral. Su composición global es para un caudal de 267.753 Kg/h a 58°C:

	Aire	233.669 Kg/h
5.	HF	56,4
	SiF ₄	147,2
	CO ₂	1.860
	H ₂ O	32.020

10. así como materias en polvo y vesículas arrastradas en pequeña cantidad.

15. Se introduce el caudal de aire en una columna ciclónica descrita en la solicitud de patente francesa de la entidad solicitante al mismo tiempo que una solución acuosa que procede de una segunda columna ciclónica del mismo tipo. Esta solución acuosa después del lavado de los compuestos gaseosos procedentes del primer lavado contiene 1,5 g/l de F.

Los gases después del primer lavado son introducidos en una segunda columna ciclónica del mismo tipo que la primera, donde son lavados a contra-corriente por agua.

20. Los gases a la salida no contienen ya más que 50. mg de F por m³ de mezcla gaseosa, en la que la relación R HF/SiF₄ es igual a 10.

25. Se les introduce en una columna ciclónica de igual tipo que anteriormente a contra-corriente de una solución de sosa reciclada. Se toma una parte de la solución obtenida que contiene fluoruro de sodio, 21 Kg. en mezcla con fluosilicato de sodio, 9 Kg, y se dirige esta corriente tomada a otra parte de la instalación. La solución que ha servido para el lavado en el primer dispositivo de absorción contiene agua, y 5 g/l de F en forma de H₂SiF₆, SiO₂ y HF, así como algunas materias en polvo de fosfato

30.

y las vesículas de ácido fosfórico. Se la recicla en continuo y el exceso de esta solución que no es reciclado es valorizado en otra parte de la instalación. Los efluyentes gaseosos a la salida de la tercera columna responden a las normas sobre contaminación.

5. A título comparativo, se hace notar que las soluciones diluidas que resultan en las técnicas conocidas, de la absorción por agua de las mezclas gaseosas emitidas en particular en el ataque ácido de los minerales fosfatados y enfriadas bajo vacío, contienen en general menos de 1g de fluor por litro y no se sabe valorizarlas hasta ahora.

10. La cantidad de compuestos que neutralizan a poner en práctica, en procedimientos conocidos, para el rechazo de las soluciones diluidas que contienen la totalidad de los compuestos fluorados emitidos durante el ataque, corresponde a la neutralización del 5% aproximadamente, del fluor total del mineral.

15. En el procedimiento de la invención, la cantidad de compuestos que neutralizan corresponde unicamente a la cantidad necesaria para la neutralización de una fracción de compuestos fluorados del orden del 5% de los compuestos tratados en la mezcla gaseosa procedente del ataque, es decir 0,25% aproximadamente del total del fluor del mineral.

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constatar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

- 25.

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de absorción de compuestos fluorados en mezclas gaseosas, en particular HF, SiF₄, merced a un lavado de la mezcla gaseosa por medio de una solución acuosa, caracterizado porque se realiza en una primera etapa al menos un lavado de la mezcla gaseosa por agua de modo a absorber la mayor parte de los compuestos fluorados en forma de una solución que constituye un primer producto final, y en una segunda etapa, se lava la mezcla gaseosa obtenida después de la primera etapa, por una solución acuosa básica de modo a absorber el resto de los compuestos fluorados en forma de una solución diluida que constituye un segundo producto final, y se evacua a la salida de la segunda etapa una mezcla de gas depurado de sus compuestos fluorados.
- 10.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera etapa se lava la mezcla gaseosa por agua hasta que en la mezcla de gas que sale la relación molar $R = \text{HF}/\text{SiF}_4$ sea al menos igual a 4.
20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se realiza la primera etapa por medio de un número cualquiera de fases de lavado.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se realiza cada fase de lavado por medio de un lavador de gas a contra-corriente.
25. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza la primera etapa del procedimiento en un lavador a cuya salida la mezcla gaseosa presenta una relación R al menos igual a 4, y se recoge una solución que contiene la mayor parte de los compuestos fluorados.
30. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza la primera etapa del

5. procedimiento en una serie de lavadores, en cada uno de los cuales se introduce los gases que salen del lavador anterior, y la solución de lavado que sale del lavador siguiente, siendo la relación R en los gases que salen de cada lavador superior a la relación R en los gases que entran y a la salida del último la relación R es al menos igual a 4, y se recoge una solución de lavado que contiene la mayor parte de los compuestos fluorados.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque se recoge por separado las soluciones de lavado de cada lavador de la serie y la concentración de las diferentes soluciones va decreciendo del primero al último lavador de la serie.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se reparte el líquido de lavado entre los lavadores de una serie y que recoge las soluciones de lavado que presentan todas ellas un mínimo de concentración.

20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se recicla en continuo los líquidos de lavado de cada etapa, se toma en el reciclado una parte del caudal que constituye el producto final y se la sustituye por una parte equivalente de líquido de lavado.

25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza en una segunda etapa una solución acuosa de un compuesto básico tal como un hidróxido de un metal alcalino o alcalino-terreo y se regula su concentración de modo a realizar la neutralización de los compuestos fluorados ácidos en la mezcla gaseosa procedente de la primera etapa.

30. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se elige en la segunda etapa una solución de sosa.

12.- Procedimiento de absorción de compuestos

fluorados en mezclas gaseosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

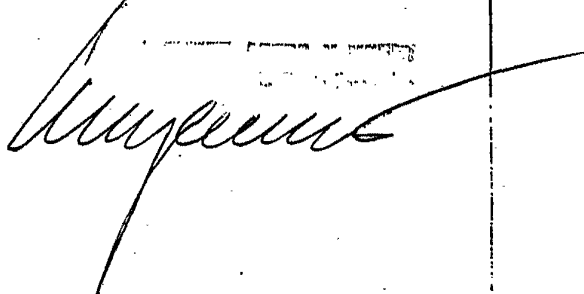
Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

- 2 NOV. 1976

Madrid,

RHONE-POULENC INDUSTRIES

A large, stylized handwritten signature in dark ink, likely belonging to a representative of Rhone-Poulenc Industries, is written over the typed name of the company.