

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 943**

51 Int. Cl.:

**C01F 11/22** (2006.01)

**C01B 33/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2016 PCT/MA2016/000009**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016 WO16171535**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2016 E 16783467 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3286138**

54 Título: **Procedimiento de preparación del fluoruro de calcio a partir del ácido fluosilícico**

30 Prioridad:

**22.04.2015 EP 15164685**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.11.2019**

73 Titular/es:

**OCP SA (100.0%)  
Hay Erraha Rue Alabtal N°2-4  
Casablanca 20200, MA**

72 Inventor/es:

**SAMRANE, KAMAL y  
KOSSIR, ABDELAALI**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

ES 2 732 943 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación del fluoruro de calcio a partir del ácido fluosilícico.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de fluoruro de calcio sintético ( $\text{CaF}_2$ ) y sílice activa a partir del ácido fluosilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ).

10 **Contexto de la invención**

Las rocas de fosfato contienen de 2 a 4 por ciento de flúor.

15 Una parte del flúor de la roca de fosfato se precipita con yeso, otra porción se lixivia con el producto de ácido fosfórico y la porción restante, que representa aproximadamente el 70% del flúor total, se vaporiza en el reactor y el evaporador.

20 Como las normativas ambientales continúan reduciendo las emisiones de tratamiento químico, los operarios de fábricas de fosfato deberán neutralizar eventualmente los materiales de desecho de fluoruro.

La mayoría de las fábricas de fosfato utilizan actualmente condensadores barométricos de contacto directo con el agua en recirculación del tanque de enfriamiento que está saturada con unas sales de fluoruro.

25 Se deja que la mayor parte de este fluoruro precipite mientras el agua en recirculación se enfríe en grandes sistemas de enfriamiento.

Cuando se requiere el tratamiento del agua contaminada por el fluoruro, los productores de fosfato utilizan generalmente la neutralización con cal o con piedra caliza antes de evacuar el efluente.

30 Una mejor alternativa medioambiental debería utilizar unos depuradores para eliminar los fluoruros en forma de ácido fluosilícico antes de la condensación de los vapores en los condensadores barométricos.

35 Si el ácido fluosilícico no se puede utilizar tal cual, podría ser neutralizado entonces con varios compuestos de calcio tales como la roca, la cal y las piedras calizas de fosfato, que son unos procedimientos no rentables.

En la actualidad, los mercados más importantes del ácido fluosilícico son la fluoración del agua, la fabricación de fluosilicato, el fluoruro de hidrógeno y el fluoruro de aluminio, que es la utilización química más importante del ácido fluosilícico en el mundo.

40 En el pasado, se han desarrollado varios procedimientos para hacer posible el aprovechamiento del ácido fluosilícico en fluoruro de hidrógeno o en fluoruro de aluminio, sin embargo, ninguno de estos procedimientos ha podido absorber las cantidades globales de ácido fluosilícico fabricadas por los productores de fosfato.

45 Por lo tanto, existe una necesidad de otros medios para convertir el ácido fluosilícico en productos fluorados más apropiados como el fluoruro de calcio sintético.

El fluoruro de calcio sintético podría reemplazar ventajosamente al espato flúor, que es el mineral de partida más común para todos los productos de flúor, en particular cuando se considera el coste tan elevado del espato flúor debido a la disminución de los recursos y a la limitación de sus exportaciones en todo el mundo.

50 Por consiguiente, se han desarrollado algunos procedimientos para producir fluoruro de calcio a partir de ácido fluosilícico por reacción con carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) o hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

55 A este respecto, las patentes US nº 2.780.521 y nº 2.780.523 describen la reacción de ácido fluosilícico diluido que tiene una concentración comprendida entre 2,5 y 3,8% de cal. Según estas patentes, si la reacción se efectúa en un intervalo de pH de 3.5 a 6.7, el fluoruro de calcio  $\text{CaF}_2$  se puede separar en una forma fácilmente filtrable del  $\text{SiO}_2$ -sol producido simultáneamente.

60 Un gran inconveniente del procedimiento descrito en la patente US nº 2.780.521 reside en el hecho de que se obtiene un producto de fluoruro de calcio que contiene entre 4 y 7% de  $\text{SiO}_2$  como una impureza. Este tipo de material tiene poca aptitud para la producción de fluoruro de hidrógeno.

65 En el procedimiento descrito en la patente US nº 2.780.523, se obtiene fluoruro de calcio con un bajo contenido de  $\text{SiO}_2$ , aproximadamente 0,5% o menos. Esto se cumple según ellos añadiendo al ácido fluosilícico diluido no más de 85% de la cantidad de carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  estequiométricamente necesaria para la formación de fluoruro de calcio.

Tras la filtración del producto obtenido, el filtrado se trata de nuevo con carbonato de calcio para obtener un valor de pH comprendido entre 7 y 7,3. El producto obtenido en esta etapa constituye una mezcla de fluoruro de calcio y de fluosilicato de calcio que no se puede utilizar.

Por otro lado, aparece otro inconveniente ya que son necesarios unos periodos de reacción relativamente largos de aproximadamente 30 minutos a dos horas. Además, una debilidad significativa de los dos procedimientos descritos anteriormente reside en el hecho de que solo se puede utilizar un ácido fluosilícico muy diluido (concentración máxima de 4 a 6%). En consecuencia, la producción industrial de fluoruro de hidrógeno se efectúa todavía en la actualidad exclusivamente a partir del espato flúor natural que es puesto a reaccionar en forma de lo que se denomina espato de calidad ácida (*acid spar*) con más de 97% de fluoruro de calcio  $\text{CaF}_2$ .

Por lo tanto, es necesario convertir el ácido fluosilícico producido en fluoruro de calcio como un subproducto en cantidades crecientes durante la producción de los superfosfatos y de ácido fosfórico húmedo. En consecuencia, el fluoruro obtenido en esta forma puede ser inmediatamente transformado en fluoruro de hidrógeno en las instalaciones industriales existentes. Además, el fluoruro de calcio será considerado como una reserva de flúor, ya que puede ser almacenado con total seguridad.

La patente US nº 4.031.193 propone un procedimiento de preparación de fluoruro de calcio a partir de ácido fluosilícico, que comprende las etapas que consisten en hacer reaccionar el ácido fluosilícico con carbonato de calcio, preferentemente en forma de suspensión acuosa, a un valor de pH comprendido entre aproximadamente 2 y 6, preferentemente entre aproximadamente 3 y 5, y en presencia de sulfato y/o de los iones de aluminio, mediante lo cual se forma un precipitado de fluoruro de calcio y de sol de sílice acuoso, luego el precipitado de fluoruro de calcio se separa del sol de sílice acuoso.

La patente US nº 3.271.107 proporciona un procedimiento de fabricación de sílice de alta calidad a partir de ácido fluosilícico mediante la reacción del ácido fluosilícico con el hidróxido de amonio en dos etapas separadas, que comprenden la reacción de ácido fluosilícico con el hidróxido de amonio en una zona de reacción de gran agitación y ajustando las proporciones de los reactivos para mantener un pH en el intervalo de 6.0 a 8.0, a continuación de la cual se produce una suspensión que contiene sílice, y después hacer reaccionar dicha suspensión en una zona de reacción sin agitación con hidróxido de amonio suplementario en una cantidad suficiente para proporcionar un pH final de 8,3 a 9,0 durante un tiempo de aproximadamente 20 minutos a 120 minutos, y se separa de la suspensión resultante la sílice precipitada.

La patente US nº 6.224.844 describe un procedimiento de producción de fluoruro de calcio que consiste en:

- (a) mezclar el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y el  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  acuoso para formar una mezcla de tal manera que la concentración del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se por lo menos de aproximadamente 3 moles/litro,
- (b) añadir la roca de fosfato a la mezcla a una velocidad tal que el pH de la mezcla se mantenga a menos de aproximadamente 1.0 y a una temperatura suficiente para formar una segunda mezcla que contiene fluoruro de calcio, y
- (c) separar el fluoruro de calcio a partir de dicha segunda mezcla.

Los documentos CN 103073040, CN 102502753 y US nº 4.915.705 describen cada uno un procedimiento para producir fluoruro de calcio a partir de ácido fluosilícico, que comprende las etapas siguientes:

- (a) la reacción del ácido fluosilícico con el hidróxido de amonio o el amoníaco en un primer reactor, de manera que se obtenga una primera suspensión espesa; el filtrado de dicha primera suspensión de manera que se obtenga un filtrado que contiene una solución de fluoruro de amonio;
- (b) la precipitación de la solución de fluoruro de amonio obtenida en forma de un filtrado en la etapa (a) con hidróxido de calcio en un segundo reactor de manera que se produzca una segunda suspensión que contiene el fluoruro de calcio e hidróxido de amonio; el filtrado de dicha segunda suspensión de manera que se obtenga una torta de filtración que contiene fluoruro de calcio y un filtrado que contiene una solución de hidróxido de amoníaco; el lavado y el secado de dicha torta de filtración con el fin de obtener fluoruro de calcio y un lavado de torta de filtración que contiene una solución de hidróxido de amonio.

Sin embargo, debido a la utilización del hidróxido de calcio para precipitar el fluoruro de calcio, la química y la cinética de la reacción no son tan favorables para permitir obtener fácilmente el fluoruro de calcio con el grado de pureza y de granulometría deseado para el mercado de espato de calidad ácida (*Acid spar*). Además, las pérdidas de amoníaco y de flúor durante la separación del fluoruro de calcio son enormes debido a la forma y tamaño de los cristales del fluoruro de calcio. Además, el filtrado de hidróxido de amonio está mucho más concentrado en  $\text{NH}_3$ , lo cual hace que la recuperación de amoníaco resulte muy difícil y costosa.

**Breve descripción de la invención**

Un objetivo de la invención es proporcionar un nuevo procedimiento de producción de fluoruro de calcio sintético de calidad superior (min. 90% de  $\text{CaF}_2$  en peso) y menos costoso.

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de fluoruro de calcio sintético ( $\text{CaF}_2$ ) (min 90% de  $\text{CaF}_2$  en peso) a partir de ácido fluosilícico, que comprende las etapas siguientes:

- (a) la reacción del ácido fluosilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) con el hidróxido de amonio o el amoníaco en un primer reactor, de manera que se obtenga una primera suspensión espesa; el filtrado de dicha primera suspensión de manera que se obtenga un filtrado que contiene una solución de fluoruro de amonio;
- (b) la precipitación de la solución de fluoruro de amonio obtenida en forma de un filtrado en la etapa (a) con carbonato de calcio como una forma seca o en forma de una suspensión a una concentración que va de 10 a 80% en peso en un segundo reactor de manera que se produzca una segunda suspensión que contiene el fluoruro de calcio y el carbonato de amonio; el filtrado de dicha segunda suspensión de manera que se obtenga una torta de filtración que contiene fluoruro de calcio y un filtrado que contiene una solución de carbonato de amonio; el lavado y el secado de dicha torta de filtración con el fin de obtener fluoruro de calcio y una torta de filtración de lavado que contiene una solución de hidróxido de amonio;
- (c) la evolución de la mayor parte del amoníaco procedente del segundo reactor en la etapa (b) a causa de la descomposición parcial del carbonato de amonio en unas condiciones de reactor, a continuación el lavado y el reenvío de dicho amoníaco al primer reactor y la recogida y el tratamiento por destilación y condensación de las soluciones de carbonato de amonio obtenidas como filtrado y torta de filtración de lavado en la etapa (b) para recuperar el amoníaco líquido que se recicla hacia el primer reactor.

Con el fin de mejorar la cristalización del fluoruro de calcio en el segundo reactor en la etapa (b), se recicla una cantidad del segundo lodo que va de 10 a 70% hacia el segundo reactor mientras que se filtra la cantidad del segundo lodo restante para recuperar el fluoruro de calcio, que se lava y se seca.

Ventajosamente, en la etapa (a) la filtración del primer caldo produce una torta de filtración que contiene sílice que es una sílice precipitada amorfa y además dicha torta de sílice se lava y se seca.

Según un modo de realización, la fuente de calcio utilizada es una piedra caliza de alto contenido en ( $\text{CaCO}_3$ ).

Según un modo de realización, la concentración del ácido fluosilícico utilizado en la etapa (a) está comprendida entre 5 y 40% en peso.

Según un modo de realización, el ácido fluosilícico utilizado en la etapa (a) es un subproducto de acidulación de roca de fosfato.

Ventajosamente, las condiciones de reacción efectuada en el primer reactor en la etapa (a) comprenden por lo menos uno de los elementos siguientes:

- la agitación de la mezcla;
- una temperatura comprendida entre 20 y 90°C;
- un pH que va de 5 a 11; y
- un tiempo de estancia comprendido entre 15 y 360 minutos.

Según un modo de realización, el lavado de la torta de filtración obtenida en la etapa (a) contiene una solución de fluoruro de amonio que se recicla hacia el primer o segundo reactor, y el filtrado obtenido en la etapa (a) es enviado al segundo reactor.

Según un modo de realización, el pH de precipitación del fluoruro de calcio en la etapa (b) está en el intervalo de 6 a 12 y la relación ponderal Ca/F es superior a 0,5.

Ventajosamente, las condiciones de reacción efectuada en el segundo reactor en la etapa (b) comprenden por lo menos uno de los elementos siguientes:

- la agitación de la mezcla;
- una temperatura comprendida entre 60 y 90°C; y
- un tiempo de estancia comprendido entre 30 y 60 minutos.

El amoníaco obtenido en la etapa (c) se puede utilizar en la etapa (a), tal cual o como solución de carbonato de amonio.

**Breve descripción de los dibujos**

5 Otras características y ventajas de la invención aparecerán a partir de la descripción detallada siguiente en relación con los dibujos adjuntos, en los que la figura 1 ilustra esquemáticamente una instalación para la realización del procedimiento según la invención.

**Descripción detallada de la invención**

10 La presente invención proporciona un procedimiento de producción de fluoruro de calcio sintético de calidad superior (mínimo 90% de  $\text{CaF}_2$  en peso) y de sílice activa, que es una sílice precipitada amorfa a partir de ácido fluosilícico obtenido como subproducto de acidulación de roca de fosfato como consecuencia de tratamiento de gas fluorado.

15 El procedimiento que implica la vía de amoníaco para la producción de  $\text{CaF}_2$  sintético y sílice activa ( $\text{SiO}_2$ ) a partir de ácido fluosilícico.

El procedimiento comprende dos etapas principales.

20 Se suministra el ácido fluosilícico en forma de solución acuosa.

La concentración de ácido fluosilícico en dicha solución acuosa está ventajosamente en el intervalo de 5 a 40% en peso.

25 La primera etapa del procedimiento comprende la neutralización del ácido fluosilícico mediante la adición de amoníaco en forma de solución líquida o gaseosa en un reactor.

30 Ya sea la utilización del amoníaco o una solución de hidróxido de amonio, el pH de esta solución debe ser superior a 7, preferentemente superior a 8, más preferentemente superior a 9. Si se suministra una solución de hidróxido de amonio, la concentración de  $\text{NH}_3$  en la solución está preferentemente comprendida entre 10 y 35% en peso.

Con el fin de mejorar la eficiencia de la reacción, ésta se debe efectuar con una agitación adecuada y/o a una temperatura apropiada. Por ejemplo, la temperatura de la reacción puede variar de 20° a 90°C.

35 La reacción entre la solución de ácido fluosilícico y el amoníaco produce un lodo. Se filtra dicho lodo utilizando un filtro de vacío que tiene un tamaño de poros de 100  $\mu\text{m}$  o más, usando preferentemente un filtro prensa de manera que se obtenga, por un lado, un filtrado que comprende una solución de fluoruro de amonio y, por otro lado, una torta de filtración activa que comprende sílice.

40 Los productos de la primera etapa del procedimiento son por lo tanto fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) (en forma de líquido) y sílice activa  $\text{SiO}_2$  (en forma sólida).

Con vistas a una utilización posterior de dicha sílice activa, se puede lavar esta última una vez más con agua fresca, secar a 110°C y se evacua.

45 La segunda etapa del procedimiento comprende la precipitación de  $\text{NH}_4\text{F}$  añadiendo una fuente de calcio que es una piedra caliza de alto contenido en ( $\text{CaCO}_3$ ).

50 La fuente de calcio se suministra en forma de suspensión de carbonato de calcio en una solución acuosa. La concentración de la suspensión está comprendida entre 10 y 80% en peso. En el caso contrario, el carbonato de calcio puede ser suministrado en forma seca.

55 La cantidad requerida de la fuente de calcio se selecciona para alcanzar una relación en peso Ca/F superior o igual a 0,5, típicamente igual a 1 en la mezcla de reacción. El pH de la mezcla de reacción es básico, preferentemente superior a 8, más preferentemente superior a 9, e incluso más preferentemente superior a 10.

60 Con el fin de mejorar la eficacia de la reacción que es endotérmica, la reacción se puede efectuar con una agitación apropiada y/o a una temperatura apropiada. Por ejemplo, la temperatura de reacción puede ir de 60° a 90°C. En particular, al contrario que la reacción entre el hidróxido de calcio y el fluoruro de amonio, que es exotérmica, la reacción entre el carbonato de calcio y el fluoruro de amonio es endotérmica. El hecho de calentar la mezcla en el reactor permite por lo tanto solubilizar mejor la fuente de calcio, lo cual disminuye el tiempo de reacción y la mejora la forma y el tamaño de los cristales del fluoruro de calcio.

65 La reacción entre el fluoruro de amonio y el carbonato de calcio produce un lodo que contiene fluoruro de calcio y el carbonato de amonio.

Dicho lodo se filtra utilizando un filtro de vacío que tiene un tamaño de poros de 100  $\mu\text{m}$  o más, utilizando

preferentemente un filtro prensa, de manera que se obtenga, por un lado, una torta de filtración que contiene fluoruro de calcio y, por otro lado, un filtrado que contiene una solución de carbonato de amoníaco. Para mejorar la cristalización del fluoruro de calcio, una cantidad determinada del lodo de fluoruro de calcio comprendida entre 10 y 70% en peso es reenviada al reactor mientras que el resto del lodo de fluoruro de calcio es separado por filtración con la ayuda del filtro prensa para recuperar el producto de fluoruro de calcio. Gracias a este reciclaje del lodo, la tasa de sobresaturación del fluoruro de calcio aumenta en el reactor, lo cual aumenta el crecimiento de la cristalización de las partículas de fluoruro de calcio y permite la obtención de grandes cristales uniformes, lo cual permite mejorar la distribución de la granulometría de las partículas de fluoruro de calcio.

La granulometría del fluoruro de calcio es la especificación clave para la utilización del fluoruro de calcio sintético como sustituto del espato de calidad ácida (*Acidspar*).

A continuación, se lava y se seca la torta de filtración de manera que se obtenga fluoruro de calcio y un lavado de la torta de filtración que contiene una solución de carbonato de amonio.

Los productos de la segunda etapa del procedimiento son, por lo tanto, fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ) (en forma sólida) y carbonato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) (en forma líquida).

Utilizando el carbonato de calcio que es una fuente ultra-pura de calcio (contrariamente al calcio de hidróxido que contiene unas impurezas), el fluoruro de calcio se obtiene más fácilmente con un grado de pureza muy elevado.

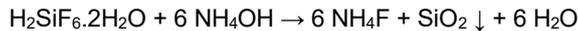
Por consiguiente, la segunda etapa del procedimiento produce dos soluciones de carbonato de amonio: la primera es el filtrado resultante de la filtración del lodo y la segunda es el lavado de la torta de filtración.

Con respecto al reciclaje del amoníaco, la mayor parte del amoníaco y del dióxido de carbono se libera del reactor de fluoruro de calcio debido a la descomposición parcial del carbonato de amonio bajo las condiciones del reactor y a continuación se lavan y se devuelven al reactor de sílice, se recogen y se tratan a continuación las dos soluciones de carbonato de amonio mediante destilación y condensación para recuperar el amoníaco líquido.

Se puede reciclar así dicho amoníaco en la primera etapa del procedimiento para neutralizar el ácido fluosilícico. Este reciclaje permite minimizar el coste del procedimiento de fabricación del fluoruro de calcio.

Los mecanismos de reacción son:

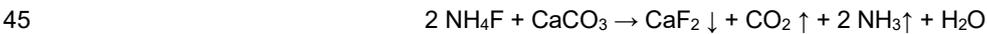
- la primera etapa del procedimiento: neutralización del ácido fluosilícico con  $\text{NH}_3$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



o



- la segunda etapa del procedimiento: la precipitación de  $\text{NH}_4\text{F}$  con piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ):



El procedimiento de la presente invención permite utilizar el ácido fluosilícico bruto de concentración elevada, por ejemplo, que tiene una concentración entre 5 y 40% en peso para la producción del fluoruro de calcio sintético y sílice activa ( $\text{SiO}_2$ ) de calidad superior.

El fluoruro de calcio producido está perfectamente adaptado a la producción de fluoruro de hidrógeno según unos procedimientos habituales.

Al mismo tiempo, la sílice activa se produce con un grado de calidad tal que puede ser añadida en la fabricación del ácido fosfórico para ajustar el déficit de sílice activa en la roca fosfatada, también porque tiene excelentes propiedades, puede ser utilizada para la producción de resinas sintéticas, caucho, pinturas y papel.

Este nuevo procedimiento permite evitar los inconvenientes de los procedimientos conocidos anteriormente, en particular en el sentido de que utiliza la vía de amoníaco ( $\text{NH}_3$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) para la neutralización del ácido fluosilícico para tener una excelente precipitación y separación de sol de sílice.

La solución líquida obtenida es el fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) que puede precipitar fácilmente añadiendo piedra caliza de alto contenido ( $\text{CaCO}_3$ ).

Las principales ventajas son:

- El procedimiento puede ser alimentado por diferentes calidades de ácido fluosilícico.
- El procedimiento puede ser alimentado por una de las dos formas de amoníaco (líquido o gas).
- 5 - El procedimiento tiene una gran eficacia.
- La separación de la sílice activa es buena.
- Se obtiene una alta calidad de sílice activa.
- 10 - La separación del fluoruro de calcio es buena.
- Se obtiene fluoruro de calcio de alta calidad.
- 15 - El tamaño de los granos de fluoruro de calcio es aceptable teniendo en cuenta las exigencias de los procedimientos habituales para la producción de fluoruro de hidrógeno.

La figura 1 ilustra un diagrama para la realización del procedimiento según la invención. La primera etapa del procedimiento comprende la producción de la sílice activa por reacción de una solución acuosa de ácido fluosilícico (FSA), con una concentración de 5 a 40% en peso, con una solución básica de hidróxido de amonio que contiene de 10 a 35% en peso en forma de  $\text{NH}_3$ , o de amoníaco  $\text{NH}_3$  líquido. La mezcla de reacción se lleva a cabo en un reactor 1 en unas condiciones específicas tales como una buena agitación, una temperatura favorable entre 20° y 90°C, un pH que va de 5 a 11 y un tiempo de estancia de 15 a 360 min. El pH se elige ventajosamente de manera que permita la precipitación de todo el ácido fluosilícico en una sílice precipitada amorfa. El tiempo de estancia influye en la morfología de la sílice precipitada amorfa. El caldo obtenido se separa a continuación por filtración en el filtro 2 utilizando un filtro de vacío con un tamaño de poro de 100  $\mu\text{m}$  o más preferentemente utilizando el filtro prensa, y la sílice activa (dióxido de silicio) se lava y se seca a 110°C. La sílice activa tiene un contenido elevado de dióxido de silicio de entre 50 y 90 en peso, y se compone de partículas que tienen un diámetro medio de 32  $\mu\text{m}$  con 67,5% en volumen inferior a 40  $\mu\text{m}$  y una superficie específica medida por el láser granulométrico de 112m<sup>2</sup>/g.

El lavado de la torta es una solución diluida de fluoruro de amonio que se recicla hacia el reactor 1 agitado de ácido fluosilícico o el reactor 3 y el filtrado, que es una solución del fluoruro de amonio, es enviado a la segunda etapa del procedimiento en el que el fluoruro de amonio está en reacción con piedra caliza como fuente de calcio para producir fluoruro de calcio de alto contenido que cumple con las especificaciones de los espátos flúor comerciales.

La precipitación del fluoruro de amonio se efectúa en un reactor 3 agitado en el que se añade una suspensión de carbonato de calcio a una concentración de entre 10 y 80% en peso. La temperatura varía entre 60° y 90°C, el pH es de 6 a 12 y el tiempo de estancia es de unos 30 a 60 minutos. El pH y el tiempo de estancia se seleccionan ventajosamente para permitir la precipitación de la totalidad del  $\text{NH}_4\text{F}$  en  $\text{CaF}_2$  que tiene buenas propiedades cristalinas. La cantidad necesaria de carbonato de calcio se selecciona para responder a una relación en peso Ca/F superior a 0,5 en la mezcla de reacción. Para mejorar la cristalización del fluoruro de calcio, una cantidad comprendida entre el 10 y el 70% del caldo de fluoruro de calcio es reenviada al reactor 3, el resto del caldo de fluoruro de calcio es separada por filtración en el filtro 4 para recuperar el fluoruro de calcio, que se lava y se seca en el secador 5.

La pureza del fluoruro de calcio depende de la pureza de la fuente de calcio. Puede alcanzar más del 97% de  $\text{CaF}_2$  en peso cuando se utiliza carbonato de calcio, que tiene una gran pureza. El contenido de dióxido de silicio es inferior al 1,5% en peso debido a la buena separación del dióxido de silicio en la primera etapa del procedimiento. En cuanto a las partículas de fluoruro de calcio, el diámetro medio es de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  al 87% en volumen inferior a 40  $\mu\text{m}$  y la zona específica es de 278 m<sup>2</sup>/g, se obtendrán las partículas de diámetro más elevado ajustando el lodo de fluoruro de calcio de reciclaje o llegado el caso, con la ayuda de decantación antes de la filtración del fluoruro de calcio. Además, se puede efectuar una granulación de las partículas después del secado.

Después de la filtración del lodo de fluoruro de calcio, tanto el filtrado como la solución de lavado de la torta de filtración, que son unas soluciones de carbonato de amonio diluidas, se recogen en un depósito 6 y son tratadas por destilación y condensación para obtener una solución de amoniaco. Dicho amoníaco se reutiliza tal cual o como una solución de carbonato de amonio comprendida entre 10 y 30% de  $\text{NH}_3$  en peso, para la alimentación de la neutralización del ácido fluosilícico.

En comparación con los procedimientos conocidos, la producción de fluoruro de calcio a partir de ácido fluosilícico utilizando la vía de amoníaco según la invención representa un nuevo procedimiento en el sentido que se utiliza por primera vez el carbonato de calcio y el amoníaco para convertir el ácido fluosilícico en fluoruro de calcio a un coste competitivo mejorando la eficacia de las reacciones y la adopción de una estrategia fuerte para el reciclaje de amoníaco, el fluoruro de calcio obtenido cumple con las especificaciones de los espátos flúor comerciales, debido a su alto grado de pureza y su buena granulometría.

Además, la sílice activa (dióxido de silicio), denominada asimismo sílice precipitada amorfa se separa fácilmente antes de la precipitación y de la separación del fluoruro de calcio.

5 Para que el procedimiento resulte más económico y duradero, la mayor parte del amoníaco es liberada a partir del reactor 3 de fluoruro de calcio debido a la descomposición parcial del carbonato de amonio bajo las condiciones del reactor, y después se lava y se reenvía al reactor de sílice, las dos soluciones de carbonato de amonio obtenidas en la etapa (b) como filtrado y lavado de torta de filtración son recogidas y tratadas a continuación por destilación y condensación con el fin de recuperar el amoníaco líquido que se recicla hacia el reactor 1 de sílice.

10 La descripción anterior y los siguientes ejemplos se refieren a varios modos de realización específicos del procedimiento, y se entiende que esta descripción está destinada a ser únicamente ilustrativa y en ningún caso limitativa. No prevé excluir otros modos de realización posibles que permitan realizar la reacción de la producción de fluoruro de calcio de alta calidad a partir de ácido fluosilícico utilizando la vía de amoníaco.

#### 15 **Ejemplo 1 (no cubierto por las reivindicaciones)**

Se introdujeron 252 gramos de solución de ácido fluosilícico que tiene una concentración del 32% en peso, que es un ácido fluosilícico comercial, en un reactor agitado de 1 litro. La solución en el recipiente de reacción se agitó a una velocidad de 250 rpm. Durante la agitación, se inyectaron 380 gramos de una solución de hidróxido de amonio que tiene una concentración del 25% (en peso) en forma de  $\text{NH}_3$  justo por debajo de la superficie del líquido. El tiempo de estancia de la mezcla de reacción era de aproximadamente 60 minutos y el pH final era de aproximadamente 8,3, mientras que la temperatura descendió de  $61^\circ$  a  $28^\circ\text{C}$ . Se filtró a continuación la mezcla de reacción, se lavó la torta de filtración resultante con agua destilada y se secó a  $110^\circ\text{C}$ . En estas condiciones, el rendimiento de neutralización del flúor era del 81,24%. 30 El análisis químico y la difracción de los rayos X de la torta secada mostraron la producción de fluosilicato de amonio y no la sílice activa.

#### **Ejemplo 1bis**

30 En las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, 350 g de una solución de ácido fluosilícico que tiene una concentración del 23% en peso, que ha sido preparada por dilución del ácido fluosilícico comercial que tiene un 32% (en peso). Durante la agitación, se utilizaron como  $\text{NH}_3$  507 g de una solución de hidróxido de amonio que tiene una concentración del 25% (en peso). El pH final de la mezcla de reacción es de aproximadamente 9,4. En estas condiciones, no había formación de silicofluoruro, sino solamente sílice activa, el rendimiento de la neutralización del flúor era 97,88%. El análisis químico de la torta secada mostró la obtención de la sílice activa ( $\text{SiO}_2$ ).

#### **Ejemplo 2 (no cubierto por las reivindicaciones)**

40 Se introdujeron 80 g de fluoruro de amonio que tiene una concentración de 8,47% en peso, recuperados a partir de la etapa de neutralización del ácido fluosilícico en un recipiente de reacción provisto de un agitador. Se agitó la solución en el recipiente de reacción a una velocidad de 250 rpm. Durante la agitación, se añadieron 71,4 g de una suspensión (19,5% en peso) de hidróxido de calcio que tiene una concentración de 74,16% en peso con el fin de realizar una relación en peso de  $\text{NH}_4\text{F}/\text{CaO}$  equivalente a 2.1. El tiempo de estancia de la mezcla de reacción era de aproximadamente 30 minutos y el pH final era de aproximadamente 10, mientras que la temperatura pasó de 21 a  $16^\circ\text{C}$ . Se filtró a continuación la mezcla de reacción, se lavó la torta de filtración resultante con agua destilada y se secó a  $110^\circ\text{C}$ . En estas condiciones, el rendimiento de precipitación del flúor era del 87,62%. El análisis químico y la difracción de rayos X de la torta secada mostraron la obtención de fluoruro de calcio.

#### **Ejemplo comparativo A (no cubierto por las reivindicaciones)**

50 En unas condiciones idénticas en todos los aspectos a las del ejemplo 2, se introdujeron 96 g de fluoruro de amonio que tiene una concentración del 8,47% en peso en un recipiente de reacción equipado con un agitador. Durante la agitación, se añadieron 71,4 gramos de una suspensión (19,5% en peso) de hidróxido de calcio que tiene una concentración de 74,16% en peso con el fin de realizar una relación en peso de  $\text{NH}_4\text{F}/\text{CaO}$  es equivalente a 2,2. 55 El tiempo de estancia de la mezcla de reacción era de aproximadamente 30 minutos y el pH final era de aproximadamente 9,8. En estas condiciones, el rendimiento de precipitación de flúor era del 69,75%. El análisis químico y la difracción de los rayos X de la torta secada mostraron la obtención de fluoruro de calcio.

#### **Ejemplo comparativo B (no cubierto por las reivindicaciones)**

60 En unas condiciones idénticas en todos los aspectos a las del ejemplo 2, se introdujeron 100 gramos de fluoruro de amonio que tiene una concentración del 6,49% en peso en un recipiente de reacción provisto de un agitador. Durante la agitación, se añadieron 50 gramos de una suspensión 35 (25% en peso) de hidróxido de calcio que tiene una concentración de 94,76% en peso para con el fin de realizar una proporción en peso de  $\text{NH}_4\text{F}/\text{CaO}$  equivalente a 2. El tiempo de estancia de la mezcla de reacción era de aproximadamente 30 minutos y el pH final era de aproximadamente 10,7. En estas condiciones, el rendimiento de precipitación de flúor era del 96,66%. El

análisis químico y la difracción de los rayos X de la torta secada mostraron la obtención de fluoruro de calcio.

### Ejemplo 3 (no cubierto por las reivindicaciones)

5 Se introdujeron 200 gramos de solución de ácido fluosilícico con una concentración del 23% en peso, que se prepararon por dilución de ácido fluosilícico comercial con 32% en peso, en un recipiente de reacción de 1 litro  
 10 equipado con un agitador. La solución en el recipiente de reacción se agitó a 250 rpm. Durante la agitación, se inyectaron 308 gramos de una solución de hidróxido de amonio con una concentración del 25% (en peso) en forma  
 15 de  $\text{NH}_3$  justo por debajo de la superficie del líquido. El tiempo de estancia de la mezcla de reacción era de aproximadamente 60 minutos y el pH final era de aproximadamente 9,6, mientras que la temperatura pasó de 54  
 20 a 20°C. Se filtró a continuación la mezcla de reacción, se lavó con agua destilada la torta de filtración resultante y se secó a 110°C. En estas condiciones, el rendimiento de la neutralización máxima del flúor era del 98,22%, en  
 25 función de los parámetros de la morfología de la sílice y del proceso de filtración. El análisis químico ha demostrado la obtención de la sílice activa, que tiene un contenido elevado en dióxido de silicio que va de 50 a 90 en peso, en  
 30 función de la tecnología de filtración, y se compone de partículas que tienen un diámetro medio de 30  $\mu\text{m}$  con un 67% en volumen inferior a 40  $\mu\text{m}$  y una superficie específica medida por granulometría láser de 112  $\text{m}^2/\text{g}$ . El lavado  
 de la torta que es una solución diluida de fluoruro de amonio de 76 gramos que tiene una concentración de 6,79% (en peso) se recicla en el reactor de ácido fluosilícico agitado. La solución de fluoruro de amonio filtrada de 286,6  
 gramos y que tiene un contenido en flúor del 7,04% (en peso) es enviada a la segunda etapa del procedimiento para reaccionar con 86,7 gramos de una suspensión al 40% (en peso) de hidróxido de calcio que tiene una  
 concentración de 94,76% (en peso). En esta etapa, la relación molar de  $\text{NH}_4\text{F}/\text{CaO}$  equivale a 2. El tiempo de estancia de la mezcla de reacción era de aproximadamente 60 minutos y el pH final es de aproximadamente 10,7.  
 La mezcla de reacción se dividió a continuación en dos partes: el 60% fue devuelto al reactor de fluoruro de calcio y el 40% fue filtrado; la torta de filtración resultante fue lavada con agua destilada y secada a 110°C. En estas  
 condiciones, el rendimiento de precipitación del flúor era del 96,66%. El análisis químico y la difracción de rayos X de la torta secada mostró la obtención de fluoruro de calcio, que responde a los criterios de los espátos  
 flúor comerciales. La pureza del fluoruro de calcio  $\text{CaF}_2$  es del 91%. El contenido en dióxido de silicio es inferior al 1,5%. En lo que respecta a las partículas de fluoruro de calcio, el diámetro medio es de aproximadamente 12  $\mu\text{m}$   
 con un 87% en volumen a menos de 40  $\mu\text{m}$ , y la superficie específica medida por granulometría láser es de 276  $\text{m}^2/\text{g}$ , unos diámetros de partículas mucho más grandes se obtuvieron ajustando el reciclaje del fluoruro de calcio  
 en suspensión o, si es necesario, con la ayuda de decantación antes de la filtración del fluoruro de calcio. Además, la granulación de partículas se puede realizar después del secado.

### Ejemplo 4

35 Se introdujeron 400 gramos de una solución de ácido fluosilícico que tiene una concentración del 23% en peso, que se prepararon por dilución del ácido fluosilícico comercial que tiene 32% en peso, en un recipiente de reacción  
 40 de 1 litro provisto de un agitador. La solución en el recipiente de reacción se agitó a 250 rpm. Durante la agitación, se inyectó una cantidad estequiométrica de amoniaco en el fondo del reactor de sílice. El tiempo de estancia de la  
 mezcla de reacción es de aproximadamente 60 minutos y el pH final es de aproximadamente 9,5, mientras que la temperatura pasó de 85° a 45°C. La mezcla de reacción se filtró a continuación, la torta de filtración resultante se  
 45 lavó con agua destilada y se secó a 110°C. En estas condiciones, el rendimiento de neutralización del flúor era del 81,69%. El análisis químico ha demostrado la obtención de sílice activa que tiene un contenido elevado en dióxido  
 de silicio que va del 80 al 90% en peso, en función de la tecnología de filtración, y se compone de partículas que  
 50 tienen un diámetro medio de 36  $\mu\text{m}$  con un 56% en volumen inferior a 40  $\mu\text{m}$  y una superficie específica medida por granulometría láser es de 200  $\text{m}^2/\text{g}$ . El lavado de la torta, que es una solución diluida de fluoruro de amoniaco  
 de 159 gramos que tiene un 13,44% (en peso) de flúor, se recicla en el reactor 15 agitado de ácido fluosilícico. La solución filtrada del fluoruro de amonio que tiene 357 gramos y un átomo de flúor contenido de 17,30% (en peso),  
 55 son enviados a la segunda etapa del procedimiento para reaccionar con 410 g de una suspensión (40% en peso) de carbonato de calcio de alta calidad que tiene un contenido en  $\text{CaO}$  del 55,55%. En esta etapa, la relación en  
 peso de  $\text{NH}_4\text{F}/\text{CaO}$  es equivalente a 1,3. 20 El tiempo de estancia de la mezcla de reacción era de aproximadamente 30 minutos y el pH final era de aproximadamente 11,5. Se filtró la mezcla de reacción; se lavó  
 la torta de filtración resultante con agua destilada y se secó a 110°C. En estas condiciones, el rendimiento de precipitación del flúor fue del 96,70%. El análisis químico y la difracción de rayos X de la torta secada  
 60 demostraron la obtención de fluoruro de calcio, que responde a los criterios de los espátos flúor comerciales. El contenido en dióxido de silicio es inferior al 1%. Con respecto a las partículas de fluoruro de calcio, la granulometría  
 es aproximadamente de un 40% menos de 45  $\mu\text{m}$  y un 20% por encima de 150  $\mu\text{m}$ , obteniéndose unos diámetros de partículas mucho más elevados ajustando el lodo de reciclaje del fluoruro de calcio o, llegado el caso, con la  
 ayuda de decantación antes de la 30 filtración del fluoruro de calcio. Además, la granulación de las partículas se puede efectuar después del secado.

### Referencias

65 Patente US nº 2.780.521  
 Patente US nº 2.780.523  
 Patente US nº 4.031.193

Patente US nº 3.271.107  
Patente US nº 6.224.844  
Patente US nº 4.915.705  
Patente CN nº 103073040

5

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación del fluoruro de calcio sintético (CaF<sub>2</sub>) (mín. 90% de CaF<sub>2</sub> en peso) a partir de ácido fluosilícico, que comprende las etapas siguientes:
- (a) la reacción del ácido fluosilícico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) con el hidróxido de amonio o el amoníaco en un primer reactor, de manera que se obtenga una primera suspensión espesa; el filtrado de dicha primera suspensión de manera que se obtenga un filtrado que contiene una solución de fluoruro de amonio;
- 10 (b) la precipitación de la solución de fluoruro de amonio obtenida en forma de un filtrado en la etapa (a) con carbonato de calcio como una forma seca o en forma de una suspensión a una concentración que va del 10 al 80% en peso en un segundo reactor (3) de manera que se produzca una segunda suspensión que contiene el fluoruro de calcio y el carbonato de amonio; el filtrado de dicha segunda suspensión de manera que se obtenga una torta de filtración que contiene fluoruro de calcio y un filtrado que contiene una solución de carbonato de amoníaco; el lavado y el secado de dicha torta de filtración con el fin de obtener fluoruro de calcio y una torta de filtración de lavado que contiene una solución de hidróxido de amonio; en el que una parte de la segunda suspensión que va del 10 al 70% es reciclada hacia el segundo reactor (3) de manera que se mejore la cristalización del fluoruro de calcio;
- 15 (c) la evolución de la mayor parte del amoníaco procedente del segundo reactor en la etapa (b) a causa de la descomposición parcial del carbonato de amonio en unas condiciones de reactor, a continuación el lavado y el reenvío de dicho amoníaco al primer reactor y la recogida y el tratamiento por destilación y condensación de las soluciones de carbonato de amonio obtenidas como filtrado y torta de filtración de lavado en la etapa (b) para recuperar el amoníaco líquido que se recicla hacia el primer reactor (1).
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la filtración de la primera suspensión en la etapa (a) se efectúa de manera que se obtenga con el filtrado una torta de filtración que contiene sílice precipitada amorfa, y en el que además se lava y se seca dicha torta de sílice.
- 30 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la concentración del ácido fluosilícico utilizado en la etapa (a) está comprendida entre el 5 y el 40% en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido fluosilícico utilizado en la etapa (a) es un subproducto de acidulación de fosfato de roca.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las condiciones de la reacción realizada en el primer reactor (1) en la etapa (a) comprenden por lo menos uno de los elementos siguientes:
- 40 - la agitación de la mezcla;
- una temperatura comprendida entre 20 y 90°C;
- un pH que va de 5 a 11; y
- un tiempo de estancia comprendido entre 15 y 360 minutos.
- 45 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el lavado de la torta de filtración obtenida en la etapa (a) contiene una solución de fluoruro de amonio que es reciclado hacia el primer reactor (1) o el segundo reactor (3), y en el que el filtrado obtenido en la etapa (a) es reenviado al segundo reactor (3).
- 50 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el pH de la precipitación del fluoruro de calcio en la etapa (b) se sitúa en el intervalo de 6 a 12 y la relación ponderal Ca/F es superior a 0,5.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las condiciones de reacción efectuada en el segundo reactor (3) en la etapa (b) comprenden por lo menos uno de los elementos siguientes:
- 55 - la agitación de la mezcla;
- una temperatura comprendida entre 60 y 90°C; y
- un tiempo de estancia comprendido entre 30 y 60 minutos.

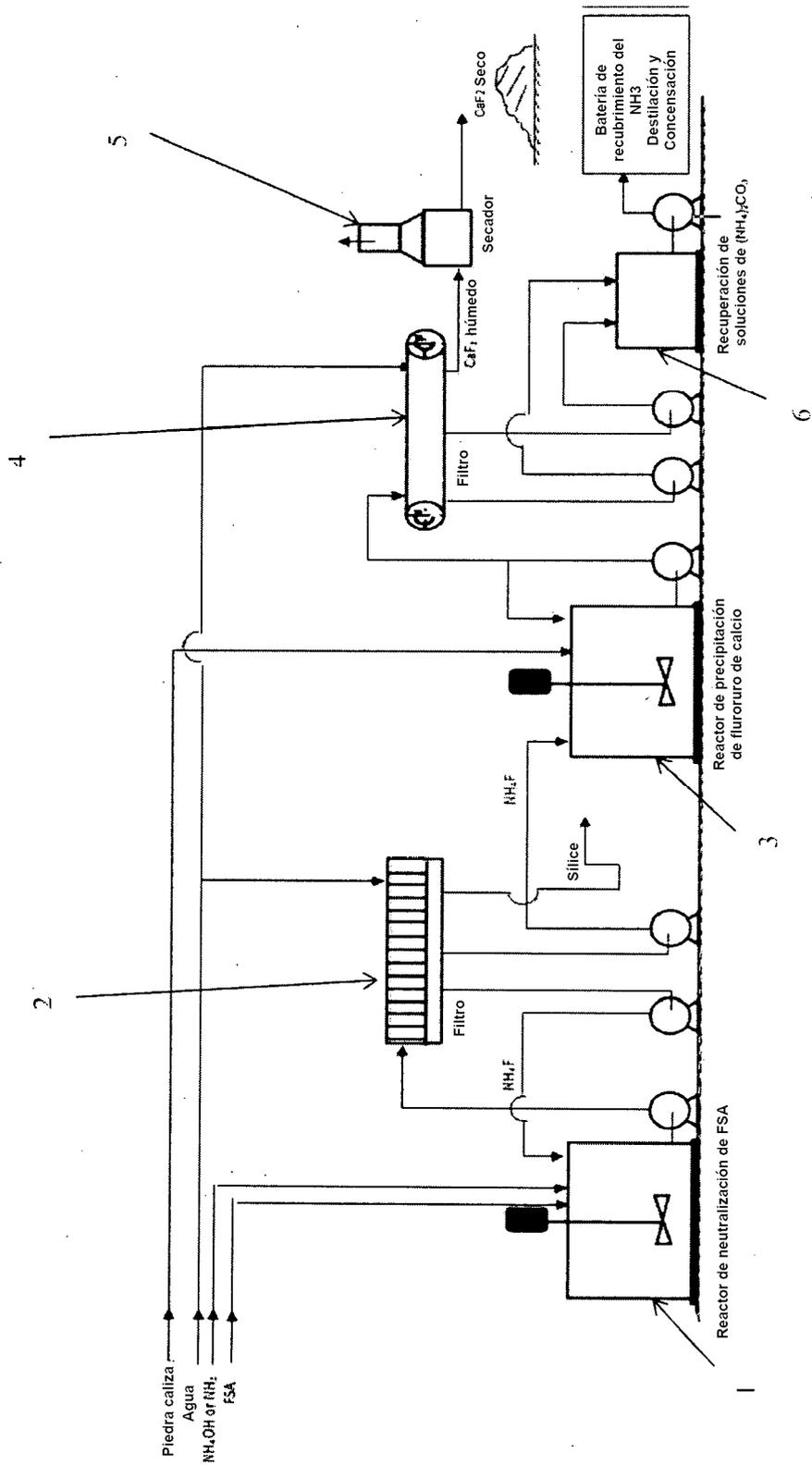


FIGURA 1