

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 642**

51 Int. Cl.:

C01B 17/50	(2006.01)	C22B 3/02	(2006.01)
C01B 17/74	(2006.01)	C22B 3/06	(2006.01)
C01B 25/232	(2006.01)	C22B 3/16	(2006.01)
C01F 11/08	(2006.01)		
C01F 11/46	(2006.01)		
C04B 7/04	(2006.01)		
C04B 11/00	(2006.01)		
C22B 3/00	(2006.01)		
C22B 59/00	(2006.01)		
C04B 11/26	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.01.2021** **PCT/EP2021/050036**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.07.2021** **WO21140077**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2021** **E 21700825 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024** **EP 4087819**

54 Título: **Procedimiento integrado para la utilización comercial e industrial del sulfato de calcio con recuperación de tierras raras a partir de la producción de ácido fosfórico**

30 Prioridad:
08.01.2020 DE 102020100249

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2024

73 Titular/es:
THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG (50.0%)
ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen, DE y
THYSSENKRUPP AG (50.0%)

72 Inventor/es:
HELMLE, STEFAN;
STOCKHOFF, PETER y
DAHEIM, NICOLAI

74 Agente/Representante:
GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 983 642 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 integrado para la utilización comercial e industrial del sulfato de calcio con recuperación de tierras raras a partir de la producción de ácido fosfórico

- 5 La invención se refiere a un procedimiento integrado para la producción de ácido sulfúrico y clínker de cemento y para la recuperación de tierras raras utilizando sulfato de calcio, que se forma durante la producción de ácido fosfórico, y a una planta para llevar a cabo el procedimiento.

El sulfato de calcio es un producto de desecho de la industria productora de ácido fosfórico y se produce como dihidrato y/o hemihidrato durante la digestión de minerales de fosfato con ácido sulfúrico. El sulfato de calcio formado durante la producción de ácido fosfórico también se conoce como fosfoyeso.

- 10 Debido a impurezas como fósforo, flúor, componentes radiactivos y metales pesados en el sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico, las posibilidades actuales de uso del sulfato de calcio, por ejemplo, como aditivo del cemento, fertilizante, mortero o material de construcción de carreteras, son limitadas, de modo que sólo se utiliza en consecuencia el 15% de la producción anual de sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico en todo el mundo. El 85% restante de la producción anual de sulfato de calcio se almacena en depósitos o se vierte al mar.

Debido a la situación medioambiental actual, los lugares de almacenamiento de fosfoyesos o el vertido de fosfoyesos al mar sólo se autorizan en condiciones más estrictas o no se autorizan en absoluto.

La calidad del fosfoyeso obtenida a partir del procedimiento del ácido fosfórico depende de factores como el fosfato de roca utilizado y las condiciones del procedimiento durante la digestión del fosfato de roca con ácido sulfúrico.

- 20 El fosfato natural procesado puede utilizarse para la producción de fosfoyeso tras los siguientes procedimientos de procesamiento mediante los posibles procedimientos de ácido fosfórico: 1. Calcinación, 2. Flotación, 3. Conversión en fosfato monocalcico o fosfato dicalcico con ayuda de ácidos inorgánicos. Los procedimientos mencionados son conocidos por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview; Int. J. Miner. Process. 85 (2008) 59-84; Abdel-Zaher M. Abouzeid; The Fertilizer Manual 3rd Edition; herausgegeben von UNIDO & IFDC, Ausgabe 1998; ISBN: 0792350324 9780792350323; Sowie Pyroprocessing for the minerals industry; Thyssenkrupp Polysius; Kennung: 1625/D (1.0 12.11 Stu) Printed in Germany.

- 25 De acuerdo con el procedimiento de producción, se producen de 4 a 5 toneladas de sulfato de calcio por tonelada de ácido fosfórico producido. Debido a las diferentes calidades/composiciones naturales de los minerales de fosfato y a los diferentes parámetros de procedimiento para la producción de ácido fosfórico, también se producen diferentes calidades de sulfatos de calcio.

El aumento de los requisitos para manipular el sulfato de calcio o el fosfoyeso producido plantea retos complejos a la industria productora de ácido fosfórico. Las estimaciones para el almacenamiento de por vida del fosfoyeso son de hasta 25 dólares por tonelada de yeso para las empresas productoras.

- 35 La conversión de fosfoyeso en clínker de cemento o cemento y SO₂ o ácido sulfúrico se cita a menudo en la literatura como un ejemplo del posible uso industrial comercial y a gran escala del sulfato de calcio/fosfoyeso. La transformación de yeso y fosfoyeso en cemento y ácido sulfúrico mediante el procedimiento Müller-Kühne o el procedimiento OSW-Krupp se conoce desde hace mucho tiempo, véanse, por ejemplo, las especificaciones de patentes AT 284701 B o AT 292539 B.

- 40 El documento DE 3222721 C2 describe un procedimiento mejorado basado en el procedimiento Müller-Kühne mediante la deshidratación parcial previa del yeso por centrifugación con secado posterior en dos etapas, en el que el gas residual que contiene SO₂ que emerge de la primera etapa de secado se introduce directamente en el lavador de gases de la planta de ácido sulfúrico. El procedimiento descrito no hace referencia a la calidad del fosfoyeso con respecto a componentes específicos y tampoco hace referencia a la calidad del gas residual SO₂ para la planta de ácido sulfúrico corriente abajo indicada.

- 45 Kandil et al, Journal of Radiation Research and Applied Sciences; 10; 2017 describen un procedimiento para la producción de sulfato de amonio a partir de fosfoyeso, en el que se utiliza ácido sulfúrico en una primera etapa para lixiviar P₂O₅, F, lantánidos y otros componentes. El procedimiento descrito no está relacionado con la conversión de fosfoyeso en clínker de cemento y ácido sulfúrico.

- 50 El documento EP 0041761 A1 se refiere exclusivamente a la recristalización de sulfato de calcio dihidratado a sulfato de calcio anhidrita en relación con la conversión de fosfoyeso en clínker de cemento y gas SO₂. En la anhidrita de sulfato de calcio pueden alcanzarse contenidos de P₂O₅ inferiores al 0,01% en peso y contenidos de flúor inferiores al 0,05% en peso. De la anhidrita así obtenida pueden extraerse componentes de calcio y dióxido de azufre a altas temperaturas. Se menciona la posibilidad de reciclar el ácido sulfúrico usado en el procedimiento del ácido fosfórico, pero no se tienen en cuenta factores influyentes como la granulometría del yeso y la relación sólido/líquido (S/L), que tienen una influencia directa en el balance hídrico del complejo del ácido fosfórico.

El documento GB 120991 describe la producción de cemento mediante el procedimiento Müller-Kühne a base de sulfato de calcio hemihidratado, que se produce por recristalización de sulfato de calcio dihidratado durante la producción de ácido fosfórico. Hoy en día, este tipo de procedimiento se conoce como procedimiento DHH (dihidrato-hemihidrato). También se describe la producción de ácido sulfúrico y cemento Portland a partir del hemihidrato. No se describe el tratamiento del sulfato de calcio con un ácido tras la separación del ácido fosfórico.

El documento US 3547581 se refiere a un procedimiento para la preparación de yeso filtrado a partir de la producción de ácido fosfórico, en el que el yeso se calienta a temperaturas de 200°C a 400°C tras la adición de sílice y ácido sulfúrico y se calcina para formar hemihidrato o anhidrita. El producto resultante se lava con agua, lo que puede reducir el contenido de fosfato y fluoruro del yeso. Debido a las altas temperaturas necesarias, se trata de un procedimiento que consume mucha energía e implica un gran número de etapas. Además, el procedimiento de acuerdo con US3547581 requiere el calentamiento y la adición de sílice en comparación con el concepto de procedimiento de acuerdo con la invención aquí presentada. No se describe la preparación de una suspensión añadiendo ácido al sulfato de calcio.

El documento DE 1671215 se refiere a un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico y cemento a partir de residuos de sulfato de calcio, como el fosfoyeso, que trata la producción de la harina bruta.

El documento DE 1912183 describe un procedimiento para la producción de clínker de cemento con bajo contenido en flúor a partir de fosfoyeso, en el que el flúor del fosfoyeso se reduce selectivamente calentando el yeso de desecho finamente molido a temperaturas comprendidas entre 500 y 900°C.

El documento US 4415543 describe un procedimiento en el que el contenido de fluoruros y fosfatos en el fosfoyeso se reduce mediante lavado con agua y posterior calentamiento.

En general, la bibliografía sólo describe los respectivos procedimientos individuales, como la preparación del fosfoyeso, la descomposición térmica del fosfoyeso en clínker de cemento y dióxido de azufre. Las posibles conexiones con procedimientos anteriores y/o posteriores sólo se mencionan ocasionalmente.

También se ha demostrado que el sulfato de calcio contiene cantidades significativas de tierras raras.

Tierras raras (comúnmente abreviado como SE o RE) es un término colectivo para los elementos escandio (número atómico 21), itrio (39) y lutecio (71), así como los catorce lantánidos lantano (57) Cerio (58), praseodimio (59), neodimio (60), prometio (61), samario (62), europio (63), gadolinio (64), terbio (65), disprosio (66), holmio (67), erbio (68), tulio (69) e iterbio (70), que anteriormente se conocían como lantánidos. Los metales de tierras raras escandio, itrio y lutecio pertenecen al 3er grupo de la tabla periódica. Y pertenecen a los metales de transición. Lantánidos es el nombre de grupo del lantano y de los 13 elementos de los metales de las tierras raras que siguen al lantano con números atómicos 58 a 70.

Las tierras raras se utilizan en muchas tecnologías clave. El europio era necesario, por ejemplo, en las pantallas CRT y de plasma para el componente rojo del espacio de color RGB. El neodimio se utiliza en aleaciones con hierro y boro, entre otros, para fabricar imanes permanentes. Estos imanes de neodimio se emplean en motores eléctricos de excitación permanente, generadores de turbinas eólicas y también en motores eléctricos para accionamientos híbridos de vehículos. El lantano es necesario para las aleaciones de las pilas recargables, por ejemplo. Los metales de tierras raras también se utilizan en pulimentos, en la fabricación de vidrios especiales y en radiología de diagnóstico médico como agente de contraste para exámenes de resonancia magnética.

Como parte del procesamiento posterior del sulfato de calcio resultante y de la importancia de las tierras raras, es necesario extraer las tierras raras del sulfato de calcio.

La extracción de tierras raras a partir de sulfato de calcio, que es un subproducto de la producción de ácido fosfórico, es conocida en principio.

Así, el documento CN101186284 B desvela un procedimiento para extraer tierras raras del fosfoyeso de una planta de ácido fosfórico. El fosfoyeso producido en la planta de ácido fosfórico se lixivia con ácido sulfúrico a una concentración de entre el 5 y el 30 % (corresponde a ~0,5 - 3,7 M H₂SO₄) y a temperaturas de entre 20 y 90 °C. A continuación, la solución de ácido sulfúrico se mezcla con iones de potasio, sodio o amonio y una "sal ácida inorgánica" para producir sales dobles poco solubles de las tierras raras, que luego pueden filtrarse y seguir procesándose.

El documento CN101597687A desvela un procedimiento en el que se lixivia fosfoyeso de una planta de ácido fosfórico utilizando ácido sulfúrico. Tras la filtración, el filtrado se concentra al 35 - 40 % (~4,5 - 5 M) añadiendo más ácido sulfúrico concentrado. A continuación, la solución resultante que contiene lantánidos se mezcla con un exceso de CaCl₂ aproximadamente 100 veces superior para transferir los lantánidos a la solución como cloruros fácilmente solubles o para dejarlos en solución.

El documento EP 2 455 502 A2 describe un procedimiento combinado de extracción de tierras raras mediante una mezcla de ácido sulfúrico/ácido nítrico y el uso simultáneo de ultrasonidos. A continuación, se filtra la suspensión de fosfoyeso y solución ácida y se extraen las tierras raras mediante un intercambiador de iones.

De acuerdo con el documento RU2487834 el fosfoyeso se mezcla con un ácido sulfúrico diluido y se agita a bajas temperaturas. Tras la filtración, el filtrado así obtenido se mezcla con ácido oxálico y se lleva a un valor de pH de 0,9 - 2,5 mediante una solución amoniacal. Los oxalatos de los lantánidos ya no son un producto comercializable.

5 De acuerdo con el documento RU2610186 se mezcla ácido fosfórico (25 %) y ácido sulfúrico (15 %) con fosfoyeso y se agita. Después de 1 h, se filtra la suspensión y el fosfoyeso húmedo se mezcla con agua, se agita de nuevo durante 15 min y se filtra. A continuación, los filtrados se hacen pasar juntos por una combinación de intercambiadores de cationes y aniones.

Del documento US 4 312 842 A se conoce un procedimiento para la producción de ácido fosfórico con recuperación de subproductos.

10 Del documento EP 2 455 502 A2 se conoce un procedimiento de extracción de elementos de tierras raras a partir de fosfoyeso.

De la Database WPI, Week 201002, Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-S54348 XP002802306. CN 101 597 687 A, 09.12.2009 se conoce un procedimiento para la transformación de sulfatos de tierras raras a partir de fosfoyeso.

15 Del documento US 9 631 258 B2 se conoce un procedimiento de extracción de tierras raras a partir de hemihidrato de fosfoyeso.

20 Estos procedimientos conocidos tienen la desventaja de que las tierras raras se lixivian directamente en una primera etapa, por lo que se describe un rendimiento de moderado a pobre para los lantánidos tras la lixiviación con ácido sulfúrico o mezclas de ácido sulfúrico y ácido nítrico. A diferencia de los procedimientos conocidos, de acuerdo con el presente procedimiento las tierras raras se convierten primero en sales poco solubles en una primera etapa, se separan como sólidos y sólo se lixivian en una segunda etapa.

El objeto de la presente invención es, por una parte, proporcionar un procedimiento para utilizar el sulfato de calcio (fosfoyeso) generado durante la producción de ácido fosfórico para la fabricación de productos valiosos que puedan utilizarse a escala industrial con el fin de cumplir los requisitos medioambientales y económicos.

25 Por otra parte, la tarea de la presente invención es proporcionar un procedimiento para recuperar tierras raras del sulfato de calcio (fosfoyeso) resultante de la producción de ácido fosfórico, que se caracteriza por el mayor rendimiento posible de tierras raras con el mayor grado de pureza posible.

30 De acuerdo con la invención, esta tarea se resuelve mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación de patente 1. En particular, el problema se resuelve mediante un procedimiento para la producción de ácido sulfúrico y clínker de cemento y para la recuperación de tierras raras utilizando sulfato de calcio, que se forma y se separa como subproducto sólido en un procedimiento de producción de ácido fosfórico durante la reacción del fosfato de roca con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

a) el sulfato de calcio separado del ácido fosfórico se trata con un ácido para obtener una suspensión de sulfato de calcio purificado,

b) el sulfato de calcio purificado se separa como sólido de la fase líquida de la suspensión resultante,

35 b1) el sulfato de calcio purificado obtenido en la etapa b) se trata con agua o con una solución acuosa que contenga sal y/o ligando quelante para disolver las tierras raras del sulfato de calcio,

b2) el sulfato de calcio purificado adicionalmente se separa de la suspensión obtenida en la etapa b1) como sólido de la fase líquida, conteniendo la fase líquida una o más tierras raras,

40 c) el sulfato de calcio purificado separado se mezcla con aditivos y agentes reductores para obtener una mezcla bruta para la producción de clínker de cemento,

d) la mezcla bruta se quema para obtener el clínker de cemento, por lo que se forma dióxido de azufre como gas residual,

45 e) el dióxido de azufre formado se alimenta como materia prima a un procedimiento de producción de ácido sulfúrico para producir el ácido sulfúrico, por lo que el ácido sulfúrico producido puede utilizarse como materia prima en la producción de ácido fosfórico y/o puede destinarse a otros usos.

50 En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento integrado. El enfoque integrador como concepto global desde el fosfoyeso hasta el clínker de cemento y el dióxido de azufre en el procedimiento integrado permite la coordinación de dependencias/factores de influencia para la selección optimizada del procedimiento y la flexibilidad asociada del control del procedimiento con la posibilidad de integrarse en complejos de plantas de ácido fosfórico y ácido sulfúrico ya existentes. De este modo, todos los parámetros y etapas del procedimiento del complejo global pueden armonizarse para lograr calidades de producto específicas basadas en una composición de educto variable, como la composición de educto de la apatita utilizada en la producción de ácido fosfórico o el fosfoyeso de

la producción actual o de las existencias. Esto no se ha tenido en cuenta hasta la fecha. Las combinaciones de características del procedimiento integrador de acuerdo con la invención no pueden derivarse de la técnica anterior.

En adelante en la presente memoria, los términos complejo y planta se utilizarán indistintamente en este contexto. La fase líquida separada obtenida en la etapa b) puede introducirse en la unidad de reacción para la producción de ácido fosfórico como materia prima.

Los siguientes puntos en particular pueden mencionarse como ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención, en particular el procedimiento integrado:

1. Utilización del sulfato de calcio/fosfoyeso producido como materia prima para la fabricación de productos valiosos

2. Conversión de sulfato de calcio/fosfoyeso en clínker de cemento como materia prima para la producción de cemento y dióxido de azufre como materia prima para la producción de ácido sulfúrico

3. Reducción del impacto del vertido de sulfato de calcio/fosfoyesos en el medio ambiente

4. Recuperación y circulación del azufre utilizado en el procedimiento del ácido fosfórico y/o utilización posterior, lo que sólo da lugar a una necesidad de azufre adicional para compensar las pérdidas en el procedimiento global. Ejemplos generales son la recirculación del ácido sulfúrico o la utilización del fosfoyeso de las existencias. En este último caso, el ácido sulfúrico debe exportarse, ya que el suministro de fosfoyeso de fuentes externas, en particular las existencias, da lugar a un excedente de azufre en el procedimiento global. Por lo tanto, es necesario equilibrar el balance de azufre, especialmente cuando se recircula ácido sulfúrico

5. Aumento del rendimiento de fósforo de la roca fosfórica, mejorando así la utilización de la roca fosfórica utilizada para la producción de ácido fosfórico

6. Reducción de la huella de CO₂ mediante el uso de sulfato de calcio/fosfoyeso como materia prima para la producción de clínker de cemento

7. Utilización integrada de los componentes existentes de la planta del complejo de ácido fosfórico y sulfúrico, reduciendo así los costes de inversión adicionales

El enfoque del procedimiento integrado descrito en la presente memoria puede resumirse en 6 categorías de procedimientos de fabricación:

- Producción de fosfoyeso de calidad adecuada para el procedimiento de clínker de cemento de acuerdo con las etapas a) y b) del procedimiento de acuerdo con la invención,
- Preparación de la mezcla bruta específica para el procedimiento de clínker de cemento de acuerdo con la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención,
- Producción del clínker de cemento de acuerdo con la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención y, si es necesario, transformación posterior del clínker de cemento en cemento,
- Producción de gas de dióxido de azufre de una calidad adecuada para el procedimiento de ácido sulfúrico de acuerdo con la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el gas de dióxido de azufre puede tener que someterse aún a purificación de gas residual antes de ser alimentado a la etapa e),
- Preparación del ácido sulfúrico de acuerdo con la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención.
- Extracción de tierras raras en altos rendimientos con un alto grado de pureza.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de ácido sulfúrico y clínker de cemento utilizando sulfato de calcio se integra preferentemente en un procedimiento de producción de ácido fosfórico. La producción de ácido fosfórico es el procedimiento húmedo habitual en el que el fosfato bruto se hace reaccionar o se digiere con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico (ácido fosfórico de digestión).

Las rocas fosfáticas sedimentarias y magmáticas se utilizan como fosfato natural, que normalmente se procesa antes de su uso. El tratamiento suele incluir la trituración y concentración del contenido de fósforo. Para su procesamiento, el mineral de fosfato o la roca de fosfato, en particular el mineral que contiene apatita, puede someterse, por ejemplo, a calcinación, flotación y/o conversión en fosfato monocálcico o fosfato dicálcico con ayuda de ácidos inorgánicos.

La producción de ácido fosfórico por vía húmeda es generalmente conocida por los expertos en la materia. Se pueden encontrar descripciones generales del procedimiento, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 5. Auflage, 1991, Bd. A19, "Phosphoric Acid and Phosphate", S. 465-505.

La planta de producción de ácido fosfórico comprende preferentemente una unidad de procesamiento de roca fosfórica, una unidad de reacción para hacer reaccionar el fosfato bruto con ácido sulfúrico y una unidad de filtración para separar el sulfato de calcio. Por regla general, la planta de producción de ácido fosfórico incluye también una planta de producción de ácido sulfúrico, lo que da lugar a un complejo ácido fosfórico-ácido sulfúrico.

5 Para la producción de clínker de cemento y ácido sulfúrico de acuerdo con el procedimiento de la invención, se puede utilizar sulfato de calcio o fosfoyeso, por ejemplo, de los siguientes procedimientos existentes conocidos por el experto para la producción de ácido fosfórico: 1. Procedimiento de dihidratación (DH), 2. Procedimiento del hemihidrato (HH), 3. Procedimiento dihidrato-hemihidrato (DHH), 4. Procedimiento de hemihidrato-dihidrato (HDH) y 5. Procedimiento de filtración de hemihidrato de ataque de dihidrato (DA-HF).

10 Para la presente invención, se utilizará uno de los cinco procedimientos anteriores, por lo que en los procedimientos 3 a 5 (DHH/HDH/DA-HF) se produce la recristalización del sulfato de calcio, que no es necesaria para el procedimiento de acuerdo con la invención.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa a) el sulfato de calcio obtenido, por ejemplo, por uno de los cinco procedimientos mencionados anteriormente, se trata con un ácido después de la separación de la producción de ácido fosfórico, con lo que se aumenta el rendimiento de P_2O_5 .

15 Por lo tanto, el sulfato de calcio separado de la producción de ácido fosfórico no se somete preferentemente a recristalización antes de ser alimentado a la etapa a).

En el procedimiento de producción de ácido fosfórico, el sulfato de calcio se forma como subproducto sólido durante la reacción del fosfato de roca con el ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico, que se separa del ácido fosfórico. La separación puede realizarse, por ejemplo, por centrifugación, filtración, sedimentación o evaporación, siendo preferente la separación mecánica. El sulfato de calcio sólido se separa preferentemente por filtración de ácido fosfórico. La separación comprende o consiste en separar el sulfato de calcio formado del ácido fosfórico (ácido producto) (primera separación), preferentemente por filtración. Dependiendo del procedimiento, el sólido de sulfato de calcio separado por la primera separación (preferentemente torta de filtración) puede, si es necesario, someterse a uno o más lavados con líquido, en particular agua, con posterior separación, preferentemente filtración, del líquido.

Para el sulfato de calcio separado del ácido fosfórico, que se utiliza en la etapa a), puede utilizarse el sulfato de calcio obtenido directamente después de la primera separación del ácido fosfórico, ya que no es absolutamente necesario un lavado posterior. Esto permite reducir la superficie del filtro en el procedimiento del ácido fosfórico. Sin embargo, también es posible, para el sulfato de calcio separado del ácido fosfórico y utilizado en la etapa a), utilizar sulfato de calcio que, tras la primera separación del ácido fosfórico, haya sido sometido a uno o más lavados con un líquido, preferentemente agua, antes de ser alimentado a la etapa a).

Alternativamente, el sulfato de calcio almacenado en existencias procedentes de la producción de ácido fosfórico puede utilizarse como sulfato de calcio utilizado en la etapa a). En caso necesario, el sulfato de calcio procedente de los acopios también deberá pretratarse mecánicamente antes de su utilización en la etapa a). Asimismo, el sulfato de calcio de los acopios puede lavarse con un líquido, preferentemente agua, mediante uno o varios lavados antes de su utilización en la etapa a).

La reacción del fosfato natural con el ácido sulfúrico tiene lugar en el complejo de producción de ácido fosfórico en la unidad de reacción de la planta de ácido fosfórico. La mezcla de reacción resultante se transporta a la unidad de separación, preferentemente la unidad de filtración, de la planta de ácido fosfórico, donde se separa o filtra el ácido fosfórico del sulfato de calcio formado en una o más etapas de separación. El sulfato de calcio para su uso en la etapa a) se toma de la unidad de separación o de la unidad de filtración, preferentemente de la primera etapa de separación, y/o el sulfato de calcio almacenado en existencias procedentes de la producción de ácido fosfórico se utiliza como sulfato de calcio para su uso en la etapa a).

El sulfato de calcio separado utilizado en la etapa a) es preferentemente sulfato de calcio en forma de dihidrato, hemihidrato o una combinación de los mismos.

En la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención, el sulfato de calcio separado de la producción de ácido fosfórico se trata con un ácido. El ácido se añade al sulfato de calcio para llevar a cabo el tratamiento. De este modo, tras el tratamiento se obtiene una suspensión de sulfato de calcio purificado. La suspensión resultante puede ser un lodo o una pasta, por ejemplo. El tratamiento puede reducir las impurezas del sulfato de calcio, que tienen un impacto negativo en el procedimiento posterior del clínker de cemento y en la calidad del cemento, hasta el contenido requerido por el procedimiento posterior del clínker de cemento.

Se añade un ácido para tratar el sulfato de calcio en la etapa a). El ácido es preferentemente un ácido diluido. Los ácidos diluidos son ácidos que se diluyen con agua (ácidos acuosos). El ácido, preferentemente el ácido diluido, es preferentemente un ácido inorgánico, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfuroso y/o ácido sulfúrico, siendo particularmente preferentes el ácido sulfuroso y/o el ácido sulfúrico.

En la etapa a), el ácido se añade preferentemente en una cantidad tal que la relación sólido/líquido (relación S/L) en la suspensión esté en el intervalo de 1/10 a 1/1, más preferentemente 1/5 a 1/1, más preferentemente 1/5 a 1/1,3, incluso más preferentemente 1/4 a 1/2. La relación sólido/líquido (relación S/L) se refiere a la masa del sólido en kilogramos y al volumen del líquido en litros a una temperatura de referencia de 20°C.

- 5 La concentración del ácido utilizado se selecciona de manera que el ácido resultante del tratamiento de acuerdo con la etapa a) esté, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 12 molar, preferentemente en el intervalo de 3 a 10 molar, más preferentemente en el intervalo de 5 a 8 molar, siendo el ácido un ácido acuoso. Por 1 molar se entiende 1 mol de ácido por 1 litro de solución a 20 °C. Como el sulfato de calcio a tratar puede contener agua, la concentración del ácido añadido puede ser superior a la concentración del ácido resultante tras la adición. En general, la molaridad del ácido
- 10 añadido se sitúa preferentemente en los intervalos mencionados anteriormente y a continuación para el ácido resultante.

Se ha demostrado que el rendimiento de tierras raras a estas concentraciones de ácido, en particular ácido sulfuroso y/o ácido sulfúrico, es particularmente ventajoso, ya que las tierras raras forman sales poco solubles en la etapa a) y pueden separarse como sólidos. Esto aumenta el posible rendimiento al disolver las tierras raras en la etapa b2).

- 15 El ácido resultante del tratamiento de acuerdo con la etapa a) es preferentemente un ácido sulfuroso de 1 a 12 molar, preferentemente de 5 a 8 molar o un ácido sulfúrico de 1 a 12 molar, preferentemente de 5 a 8 molar. Por lo tanto, el ácido añadido es preferentemente un ácido sulfuroso o un ácido sulfúrico.

- El tratamiento en la etapa a) se lleva a cabo, por ejemplo, a una temperatura de reacción en el intervalo entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo
- 20 de 15°C a 100°C, preferentemente de 30°C a 80°C, más preferentemente de 45°C a 75°C.

La duración del tratamiento en la etapa a) o el tiempo de permanencia de la reacción para ajustar el contenido de impurezas en el ácido es, por ejemplo, del orden de 5 minutos a 120 minutos, preferentemente de 15 a 100 minutos, en particular de 15 a 90 minutos, especialmente preferentemente de 20 a 60 minutos.

- 25 Durante el tratamiento de la etapa a), la suspensión o la mezcla de reacción se mantiene preferentemente en movimiento, por ejemplo, mediante circulación, agitación o insuflación de gas, a fin de ajustar el contenido de impurezas.

- Para la etapa a), el sulfato de calcio generado en la producción de ácido fosfórico se alimenta desde la unidad de separación, preferentemente unidad de filtración, de la producción de ácido fosfórico a una unidad de reacción de sulfato de calcio o el sulfato de calcio se alimenta desde una reserva de la producción de ácido fosfórico. Allí, el sulfato
- 30 de calcio se trata con el ácido añadido. La unidad de reacción de sulfato de calcio puede ser un simple dispositivo de agitación, por ejemplo, un recipiente de agitación.

- En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, el sulfato de calcio purificado se separa como sólido de la fase líquida de la suspensión resultante después del tratamiento. La suspensión resultante puede ser un lodo. La separación de los sólidos o del sulfato de calcio purificado y de la fase líquida de la suspensión es, en particular, una
- 35 separación mecánica y puede llevarse a cabo, por ejemplo, por centrifugación o filtración, siendo preferente la filtración.

- El sulfato de calcio purificado obtenido en la etapa b), tal como se obtiene tras la separación, puede ser dihidrato, hemihidrato, anhidrita o en forma de mezcla de al menos dos de dichos componentes, preferentemente sulfato de calcio en forma de anhidrita. La composición deseada del sulfato de calcio depende del nivel requerido (productor de cemento/clínker) y/o deseado (productor de ácido fosfórico) de reducción de P_2O_5 . La composición deseada del sulfato
- 40 de calcio depende del nivel requerido y/o deseado de reducción de P_2O_5 , por lo que un productor de cemento/clínker determina el nivel requerido de reducción de P_2O_5 , mientras que un productor de ácido fosfórico define el nivel deseado de reducción. El tratamiento con ácido y la posterior separación de la fase líquida pueden reducir el contenido de fósforo y flúor en el sulfato de calcio en particular, que están contenidos como impurezas. La fase líquida separada
- 45 suele ser una solución acuosa ácida que contiene agua, P_2O_5 y otras sustancias.

De acuerdo con la invención, el sulfato de calcio purificado separado obtenido en la etapa b) contiene al menos un 5 % en peso de anhidrita, preferentemente al menos un 30 % en peso, de acuerdo con la invención al menos un 50 % en peso de anhidrita, basado en sulfato de calcio seco.

- El valor $D_v(50)$ de la distribución granulométrica del sulfato de calcio producido en la etapa b), en particular el sulfato de calcio anhidrita, después de la purificación es, por ejemplo, 0,5 - 100µm, particularmente preferentemente 1 - 50µm, especialmente 2 - 30µm. El valor $D_v(50)$ se define como el valor en el que el 50% en volumen de las partículas tienen un diámetro superior al valor especificado.
- 50

- En una realización preferente, en la etapa b) la fase líquida obtenida tras la separación del sólido se utiliza como materia prima en la producción de ácido fosfórico. La fase líquida o el filtrado pueden utilizarse en la producción de ácido fosfórico existente, en particular en el complejo ácido fosfórico-ácido sulfúrico existente, como el denominado
- 55

"ácido de reciclaje", que puede alimentarse a la unidad de reacción de la producción de ácido fosfórico para la reacción con el fosfato natural.

5 Para la etapa b), la suspensión/lechada contenida en la unidad de reacción de sulfato de calcio se transfiere a una unidad de separación de sulfato de calcio, en la que el líquido y el sólido resultante (sulfato de calcio purificado) pueden separarse entre sí. La unidad de separación puede ser, por ejemplo, una unidad de filtración o una unidad de centrifugado, siendo preferente una unidad de filtración.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza preferentemente porque la solución acuosa utilizada para disolver las tierras raras del sulfato de calcio en la etapa b1) comprende una sal y/o un ligando quelante en una concentración de 1 a 50% en peso, preferentemente de 1 a 20% en peso, particularmente preferentemente de 5 a 10% en peso.

También es posible disolver las tierras raras del sulfato de calcio en la etapa b1) añadiendo agua.

El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza preferentemente porque la sal utilizada para disolver las tierras raras del fosfoyeso en la etapa b1) comprende un cloruro y/o un nitrato y/o porque en la etapa b1) se utiliza un ligando quelante.

15 En principio, el ligando quelante no está limitado, sino que incluye todos los ligandos quelantes que forman un complejo soluble con al menos una de las tierras raras.

Entre los ligandos quelantes preferentes se encuentran el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) y/o el ácido cítrico y/o sus sales correspondientes.

20 En particular, pueden considerarse sales de sodio, amonio, calcio, magnesio y potasio con los aniones cloruro, nitrato, acetato, bromuro, bromato, perclorato y yoduro. También se ha demostrado que el uso de sulfato de amonio puede ser eficaz en determinados casos.

El nitrato también puede introducirse en forma de ácido nítrico, preferentemente diluido, en la etapa b1).

25 El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque el tiempo de residencia para la disolución de las tierras raras del fosfoyeso en la etapa b1) es de 20 min a 80 h, preferentemente de 1h a 76h o de 2h a 72h, particularmente preferentemente de 3h a 70h y muy particularmente preferentemente de 4h a 68 h, de acuerdo con la invención de 5h a 68h o preferentemente de 5h a 64h.

Preferentemente, la mezcla de reacción en la etapa b1) se mantiene en movimiento durante el tiempo de reacción.

Preferentemente, la mezcla de reacción en la etapa b1) se mantiene en movimiento durante el tiempo de reacción mediante circulación, agitación o inyección de gas.

30 Preferentemente, la reacción en la etapa b1) se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 100°C, preferentemente de 15 a 80°C, más preferentemente de 20 a 75°C y en particular a una temperatura de 20 a 60°C.

Preferentemente, la reacción en la etapa b1) también puede llevarse a cabo a temperatura ambiente sin calentamiento o enfriamiento adicional.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza preferentemente porque la relación en peso de sólido a líquido (relación S/L) para la solución de las tierras raras a partir del fosfoyeso en la etapa b1) es de 1 a 1 a 1 a 10 y preferentemente en el intervalo de 1 a 2 a 1 a 5.

El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza preferentemente porque la separación del fosfoyeso purificado como sólido de la fase líquida que contiene una o más tierras raras en la etapa b2) comprende centrifugación, filtración, sedimentación y/o evaporación de la fase líquida.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza preferentemente porque las tierras raras se recuperan de la solución que contiene una o más tierras raras obtenidas en la etapa b2) mediante extracción con disolventes, procedimientos de intercambio iónico, precipitación como hidróxidos, oxalatos, carbonatos y/o fosfatos.

Los procedimientos de intercambio iónico adecuados aquí incluyen, en particular, procedimientos de intercambio catiónico o una combinación de intercambiador catiónico e intercambiador aniónico.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza preferentemente por que el fosfoyeso separado en la etapa b2) tiene un contenido de humedad de 0 a 60% en peso, preferentemente de 5 a 50% en peso y particularmente preferentemente de 10 a 40% en peso, y se alimenta al tratamiento bruto de una unidad de tratamiento de clínker.

Sin embargo, también son concebibles realizaciones del procedimiento en las que se obtiene una lechada o una suspensión de sulfato de calcio en la etapa b2) y se procesa posteriormente.

El sulfato de calcio separado purificado y preparado obtenido en la etapa b) puede utilizarse directamente como sulfato de calcio separado purificado. Sin embargo, también es posible que el sulfato de calcio purificado obtenido en la etapa b) se someta a una o más etapas de purificación adicionales, en particular para eliminar las tierras raras y, si es necesario, para eliminar elementos radiactivos y/o metales pesados, como Cd, Pb, Hg, antes de que el sulfato de calcio purificado se alimente a la etapa c). A continuación, se explican las etapas de limpieza adicionales opcionales.

El sulfato de calcio purificado utilizado en la etapa c) tiene preferentemente un contenido de P_2O_5 inferior al 0,5 % en peso, preferentemente inferior al 0,25 % en peso, más preferentemente inferior al 0,05 % en peso, y un contenido de fluoruro inferior al 0,5 % en peso, más preferentemente inferior al 0,25 % en peso, más preferentemente inferior al 0,15 % en peso, y aún más preferentemente inferior al 0,05 % en peso. Preferentemente, tras la etapa b) se obtiene ya un sulfato de calcio purificado con el grado de purificación indicado con respecto a P_2O_5 y flúor. La etapa de purificación de acuerdo con las etapas a) y b) y, en su caso, la etapa de purificación para eliminar las tierras raras también pueden utilizarse para eliminar total o parcialmente los metales pesados indeseables y/o los elementos radiactivos, en particular los elementos radiactivos, contenidos en el sulfato de calcio.

En la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención, el sulfato de calcio separado, purificado y preparado se mezcla con aditivos y agente reductor para obtener una mezcla bruta para la producción de clínker de cemento. El sulfato de calcio se mezcla con los aditivos necesarios para la calidad requerida del clínker de cemento en la proporción correcta. Como ya se ha mencionado, el procedimiento Müller-Kühne y el procedimiento OSW-Krupp para la conversión de sulfato de calcio con aditivos y agentes reductores en clínker de cemento y SO_2 o ácido sulfúrico se conocen desde hace mucho tiempo. Para más detalles, véase la bibliografía especializada, por ejemplo, Enciclopedia de química industrial de Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 5. Auflage, 1986, Bd. A5, "Cement and Concrete", p. 489-537. En general, el clínker de cemento se produce a partir de una mezcla de materias primas denominada bruto, que contiene óxido de calcio, dióxido de silicio y óxidos de aluminio y hierro.

Los componentes para producir el bruto en la etapa c) pueden ser, además de fosfoyeso/sulfato de calcio purificado, los aditivos para la composición del clínker conocidos por el experto, que se mezclan con el sulfato de calcio, estando el componente de calcio de la mezcla bruta formado en su totalidad por el sulfato de calcio purificado separado. Complete no excluye la posibilidad de que el calcio pueda estar presente en pequeñas cantidades o como impurezas en los aditivos. Completo significa aquí que al menos el 95%, preferentemente al menos el 99%, incluso más preferentemente al menos el 99,9% del calcio contenido en el clínker de cemento procede del sulfato de calcio purificado separado. Esto significa que los aditivos utilizados están exentos o en gran parte exentos de calcio. Los aditivos son, en particular, portadores de Al, como bauxitas, arcillas y fangolitas, esquistos, etc., Portadores de Fe, como minerales de hierro, lateritas, etc. y portadores de Si, como arenas, areniscas, cuarcitas, arcillas y fangolitas, esquistos, etc. y uno o más agentes reductores, como un portador de carbono y/o hidrocarburo, por ejemplo, carbón, coque, coque de petróleo o carbón/coque producido a partir de materias primas renovables (biocarbón/coque) y/o azufre elemental.

Se entiende que el tipo y la cantidad de los aditivos se seleccionan de manera que, junto con el sulfato de calcio, produzcan un bruto con una composición química adecuada para un clínker de cemento.

Los combustibles sólidos, por ejemplo, el carbón, el coque, el coque de petróleo, los combustibles secundarios sólidos, etc., así como los combustibles líquidos, por ejemplo, el petróleo, el fuelóleo pesado, los combustibles secundarios líquidos, etc., o los combustibles gaseosos, por ejemplo, el gas natural, el biogás, el hidrógeno, así como una combinación de los combustibles mencionados, son adecuados como combustible.

También pueden añadirse aditivos y/o mineralizadores para acelerar la descomposición del sulfato de calcio purificado y/o para mejorar la formación de minerales de clínker.

El bruto para la producción de clínker de cemento es la mezcla de las sustancias sulfato de calcio, todos los aditivos estándar del cemento y aditivos/mineralizantes, incluidos los agentes reductores.

Para la preparación de harina bruta en la etapa c), el sulfato de calcio purificado se seca preferentemente hasta alcanzar un contenido de humedad residual deseado, por ejemplo, en un secador de tambor y/o un secador de flujo arrastrado y/o un lecho fluidizado, donde el contenido de agua del sulfato de calcio seco es, por ejemplo, inferior al 22% en peso, preferentemente del 12 al 14% en peso, más preferentemente inferior al 5% en peso, incluso más preferentemente inferior al 1% en peso. En este caso, el contenido de agua se refiere únicamente al agua libre; no se tiene en cuenta el agua hidratada presente.

El sulfato de calcio seco y todos los demás aditivos se introducen en una instalación convencional de almacenamiento y/o mezcla. Para ello se utilizan, por ejemplo, un lecho de mezcla longitudinal y/o un lecho de mezcla redondo y/o un almacenamiento en artesa y/o un almacenamiento abierto y/o silos convencionales como silos de mezcla tangencial, silos multicelda, silos cónicos o silos multicámara. Por ejemplo, un lecho de mezcla de este tipo se describe en el documento DE 10252585 o los tipos de silo descritos en el documento DE 10118142 o el documento DE 10344040 se describen con más detalle.

Las materias primas (sulfato de calcio y aditivos) se muelen por separado o conjuntamente hasta alcanzar la finura necesaria para el procedimiento de fabricación del clínker. Esta trituración puede realizarse como secado por molienda, en el que se utiliza el calor residual del procedimiento (por ejemplo, gases precalentados) y/o calor suministrado especialmente (por ejemplo, gases de escape de un generador de gas caliente).

- 5 Para la trituración se utilizan unidades de trituración tales como al menos un molino de rodillos vertical y/o una prensa de rodillos y/o un molino de bolas agitador y/o un molino de bolas y/o un molino de rodillos vertical y/o un molino de barras y/o un molino magnético. Las unidades correspondientes pueden encontrarse, por ejemplo, en los derechos de propiedad de los documentos DE 102012111217, DE 102014108334 o DE 102017114831 conocidos.

- 10 Las materias primas trituradas se introducen juntas o por separado en uno o varios silos para su almacenamiento intermedio y/o homogeneización.

La composición química de la mezcla de harina bruta se comprueba continuamente antes de introducirla en el procedimiento de clínker y se corrige modificando las dosis en caso de desviaciones de los valores objetivo especificados.

- 15 La harina bruta pretratada de este modo se introduce en la fábrica de clínker en dosis, junto con un agente reductor si es necesario.

El agente reductor se utiliza para favorecer la eliminación del SO₂ durante la descomposición térmica del sulfato de calcio purificado. El agente reductor se tritura y/o se muele por separado hasta alcanzar la finura requerida. Esta trituración puede realizarse como secado por molienda. El agente reductor así preparado se introduce en la fábrica de clínker junto con el bruto pretratado y/o por separado en uno o varios puntos de la fábrica de clínker.

- 20 Alternativamente, la harina bruta puede alimentarse a un dispositivo de moldeo para producir aglomerados con un contenido líquido de la mezcla de 9 % en peso - 22 % en peso, preferentemente entre 12 % en peso - 14 % en peso. Estos aglomerados pueden secarse y almacenarse temporalmente en una instalación separada. A continuación, el bruto aglomerado pasa a la unidad de precalentamiento y al procedimiento de combustión. Los aglomerados tienen un tamaño superior a 250µm, preferentemente superior a 500µm hasta el intervalo de los mm bajos. Por ejemplo, una prensa y/o un disco y/o un tambor y/o un reactor mecánico de lecho fluidizado y/o un mezclador agitador conformador pueden actuar como dispositivo conformador.

- 25 En la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención, el bruto producido en la etapa c) se convierte en clínker de cemento mediante un procedimiento térmico, en particular en una unidad de procedimiento de clínker de cemento, en la que se forma dióxido de azufre como gas residual. El clínker de cemento producido en la etapa d) puede utilizarse para la producción de cemento.

En la etapa d), la harina bruta se precalienta preferentemente a una temperatura de hasta 800°C utilizando gases de procedimiento procedentes del procedimiento de cocción o enfriamiento para reducir el consumo de energía, y cualquier humedad superficial adherida se elimina y los aditivos se calcinan al menos parcialmente.

- 30 Con un precalentamiento adicional por encima de 800°C, la parte principal del sulfato de calcio se descompone bajo la influencia del agente reductor para formar SO₂.

El precalentamiento y la descomposición del bruto pueden llevarse a cabo, por ejemplo, en un intercambiador de calor, preferentemente de flujo arrastrado.

El gas de procedimiento que contiene SO₂ se separa preferentemente después del dispositivo de precalentamiento mediante un sistema de separación y se alimenta a un procedimiento de utilización, como una planta de ácido sulfúrico.

- 35 En una etapa posterior, tiene lugar la descomposición final del bruto y la posterior formación del clínker de cemento (cocción del clínker); los gases de procedimiento de esta etapa se introducen en el intercambiador de calor. La harina bruta se cuece en un horno, preferentemente rotatorio. La temperatura de cocción para la producción de clínker de cemento puede ser, por ejemplo, del orden de 1200°C a 1600°C, preferentemente a una temperatura de 1200°C a 1500°C. El tiempo de cocción puede ser, por ejemplo, de 5 minutos a 60 minutos.

- 40 En una realización preferente, el bruto se cuece con aire de procedimiento enriquecido con oxígeno que contiene más del 21 % en volumen, preferentemente más del 45 % en volumen, más preferentemente más del 60 % en volumen y hasta el 100 % en volumen de oxígeno. El aire de procedimiento adecuado puede producirse fácilmente añadiendo oxígeno. Una forma de realización especialmente favorecida es el procedimiento de oxicombustión. Los detalles del procedimiento de oxicorte se describen, por ejemplo, en el documento EP 2449328 A1, el documento EP 1037005 B1, el documento WO 2019-211196 A1, el documento WO 2019-211202 A1 o el documento JP 2007-126328 A a los que se hace referencia.

Utilizando aire de procedimiento enriquecido con oxígeno, se puede aumentar la concentración de SO₂ en el gas de procedimiento, lo que facilita la extracción de ácido sulfúrico de los gases que contienen SO₂.

El aire de procedimiento antes mencionado puede haberse utilizado previamente para enfriar el material cocido. También es concebible que este aire de procedimiento se introduzca directamente en el horno. También sería concebible que el gas de procedimiento se extrajera, al menos parcialmente, en un sistema de derivación y/o del reactor de flujo arrastrado, enriqueciéndolo después con oxígeno e introduciéndolo de nuevo en el procedimiento de combustión.

El clínker que sale del horno se enfría preferentemente a una temperatura inferior a 120°C, preferentemente inferior a 100°C, mediante un sistema de enfriamiento adecuado. El aire de escape más frío puede alimentar, al menos parcialmente, el procedimiento de combustión y/o el procedimiento de precalentamiento y/o la producción de harina bruta y/o el procedimiento de secado de sulfato de calcio. El aire de procedimiento suministrado al sistema de refrigeración puede estar enriquecido, al menos parcialmente, con oxígeno. También es concebible que al menos parte del aire de escape más frío pueda utilizarse para generar electricidad. El material enfriado por el procedimiento de enfriamiento se alimenta a un dispositivo de almacenamiento y/o envasado después de otras posibles etapas del procedimiento.

El clínker de cemento producido de este modo puede transformarse posteriormente en cemento. El clínker de cemento o el cemento producido mediante este procedimiento tiene una huella de carbono inferior a la de un clínker o cemento convencional producido a partir de rocas que contienen carbonatos.

Los procedimientos mencionados anteriormente, como el uso de fosfoyeso como materia prima neutra en carbono y el uso del procedimiento de oxicomustión, reducen la huella de CO₂ de la fábrica de cemento. Además, el uso de electricidad al menos parcialmente renovable para hacer funcionar los componentes del sistema puede reducir aún más la huella de CO₂.

En la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención, el dióxido de azufre formado en la etapa d) se alimenta como materia prima a un procedimiento de producción de ácido sulfúrico para producir ácido sulfúrico, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento de contacto simple o de contacto doble. La producción de ácido sulfúrico a base de SO₂ es bien conocida por los expertos. Para más información, véase la bibliografía especializada, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 5. Auflage, 1994, Bd. A25, "Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide", S. 635-705 oder Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing, by Douglas K. Louie, 2. Auflage 2008 publicado por DKL Engineering.

El ácido sulfúrico producido en la etapa e) puede utilizarse, por ejemplo, en la producción de ácido fosfórico como materia prima para la reacción con el fosfato natural. Alternativamente, el ácido sulfúrico producido puede utilizarse para otros fines, de acuerdo con sea necesario. El gas de dióxido de azufre tratado puede alimentar opcionalmente la planta de producción de ácido fosfórico existente o una nueva planta de producción de ácido sulfúrico.

En una realización preferente, el dióxido de azufre que se descarga como gas residual de la unidad de procesamiento de clínker de cemento en la etapa d) se alimenta a un tratamiento de gas residual de dióxido de azufre antes de ser alimentado a la producción de ácido sulfúrico de acuerdo con la etapa e). El tratamiento de los gases de escape es preferentemente un sistema de limpieza de los gases de escape para eliminar las partículas sólidas y la humedad residual del gas SO₂.

En una variante opcional del procedimiento de acuerdo con la invención, el procedimiento comprende una etapa de purificación adicional para el sulfato de calcio obtenido tras la etapa b), que se lleva a cabo antes de que el sulfato de calcio se mezcle con los aditivos y el agente reductor de acuerdo con la etapa c). Durante esta etapa adicional de purificación, los metales de tierras raras pueden lavarse del sulfato de calcio, que puede contener como impurezas.

En la etapa de purificación adicional opcional para eliminar las tierras raras del sulfato de calcio antes de alimentarlo a la etapa c), el sulfato de calcio purificado obtenido en la etapa b) se trata preferentemente con un líquido, preferentemente agua, o con una solución acuosa que contiene sal y/o ligando quelante. Tras el tratamiento, el sulfato de calcio se separa como sólido de la fase líquida de la suspensión resultante. A continuación, el sulfato de calcio purificado y separado se introduce en la etapa c). La fase líquida contiene una o más tierras raras como iones disueltos y puede someterse a un tratamiento posterior para recuperar las tierras raras. Por ejemplo, este procesamiento incluye la conversión de sulfatos de tierras raras poco solubles en formas solubles.

El procedimiento de acuerdo con la invención también puede utilizarse para eliminar elementos radiactivos y/o metales pesados. El sulfato de calcio purificado obtenido tras la etapa b) muestra un claro agotamiento de elementos radiactivos, como el torio y el uranio, si las condiciones de reacción (relación S/L, tiempo de residencia, concentración del ácido y temperatura) se ajustan adecuadamente. En la etapa de purificación opcional adicional para la extracción de tierras raras, los metales pesados (y otros componentes radiactivos) como el cadmio y el plomo también pueden eliminarse seleccionando la etapa de purificación adecuada. Por lo tanto, el sulfato de calcio purificado puede tener un contenido reducido de fósforo y flúor y, posiblemente, de tierras raras, elementos radiactivos y/o metales pesados antes de pasar a la etapa c). Se entiende que el contenido reducido del elemento respectivo se refiere a la comparación con el contenido del elemento respectivo en el sulfato de calcio añadido a la etapa a).

El enfoque o procedimiento integrador de la invención se caracteriza en particular por los siguientes rasgos o ventajas:

- El procedimiento para producir clínker de cemento o cemento puede llevarse a cabo de forma flexible con respecto a la calidad inicial del fosfoyeso y en combinación con el procedimiento de ácido fosfórico,
 - El ácido sulfúrico producido a partir del gas SO₂ residual puede introducirse en el complejo global y consumirse, así como producirse y circular, por ejemplo
- 5
- Por ejemplo, los siguientes procedimientos pueden combinarse en su totalidad u opcionalmente para la producción de clínker de cemento/cemento y ácido sulfúrico a partir de sulfato de calcio:
 - Modificación química y térmica del procedimiento del ácido fosfórico para la producción selectiva de una calidad de fosfoyeso adecuada para el procedimiento del clínker de cemento
- 10
- Separación mecánica del fosfoyeso del procedimiento de ácido fosfórico en curso, por ejemplo, mediante centrifugación, filtración, evaporación o sedimentación del lodo de sulfato de calcio/fosfoyeso
 - Separación químico-térmica y mecánica del fósforo del fosfoyeso, por ejemplo, por conversión química, recristalización, precipitación, floculación,
- 15
- Separación químico-térmica y mecánica del flúor del fosfoyeso, por ejemplo, mediante conversión química, recristalización, precipitación, floculación,
 - Separación químico-térmica y mecánica de los componentes radiactivos del fosfoyeso, por ejemplo, mediante conversión química bajo calentamiento/enfriamiento, recristalización, precipitación, floculación,
- 20
- Separación químico-térmica y mecánica de metales pesados del fosfoyeso, por ejemplo, mediante conversión química con calentamiento/enfriamiento, recristalización, precipitación, floculación,
 - Separación químico-térmica y mecánica de las tierras raras del fosfoyeso, por ejemplo, mediante conversión química bajo calentamiento/enfriamiento, recristalización, precipitación, floculación,
 - Deshidratación química y/o térmica y/o mecánica del fosfoyeso, por ejemplo, mediante calentamiento/enfriamiento, floculación y precipitación, filtración
- 25
- Tratamiento mecánico del fosfoyeso seco, por ejemplo, mediante trituración y tamizado,
 - Mezcla de fosfoyeso con aditivos a una mezcla bruta para conseguir calidades específicas y comerciales de clínker de cemento/cemento
 - Separación térmica y mecánica del dióxido de azufre de la mezcla bruta durante el procedimiento de combustión en la producción de clínker de cemento
- 30
- Conversión térmica y química de la mezcla bruta en clínker de cemento
 - Conversión química y mecánica del clínker de cemento en cemento de calidad comercial
 - Limpieza química en seco y en húmedo de los gases de escape separados que contienen dióxido de azufre, por ejemplo, mediante electrofiltración, absorción
- 35
- Modificación química y térmica del procedimiento del ácido sulfúrico para la integración y utilización del dióxido de azufre generado en plantas de producción de ácido sulfúrico
 - Conversión química de los gases de escape purificados que contienen dióxido de azufre en ácido sulfúrico de calidad comercial que puede reutilizarse en el procedimiento del ácido fosfórico, por ejemplo, mediante el procedimiento de contacto simple o de contacto doble.
- 40
- En función de la calidad disponible del sulfato de calcio utilizado, los procedimientos de fabricación deben seleccionarse de forma flexible y armonizarse en la elección de los procedimientos y parámetros de ingeniería de procedimientos. La calidad del sulfato de calcio obtenido del procedimiento del ácido fosfórico depende de factores como el fosfato natural utilizado y las condiciones del procedimiento durante la digestión del fosfato natural con ácido sulfúrico.
- 45
- El grado de purificación, en particular con respecto a la reducción del contenido de fósforo y/o flúor, del sulfato de calcio en la etapa a) puede ajustarse teniendo en cuenta las impurezas contenidas en los aditivos utilizados y los valores guía de fósforo y flúor que deben respetarse para el clínker de cemento. Los valores de referencia para el fósforo son preferentemente un máximo del 1,0% en peso, más preferentemente un máximo del 0,5% en peso y aún más preferentemente un máximo del 0,1% en peso de P₂O₅ y/o los valores de referencia para el flúor son preferentemente un máximo del 0,5% en peso, más preferentemente un máximo del 0,25% en peso y aún más

preferentemente un máximo del 0,1% en peso de F. Esto es posible gracias al enfoque integrador, ya que todas las etapas del procedimiento se consideran conjuntamente, teniendo en cuenta sus respectivos requisitos. El grado de limpieza puede establecerse ajustando los parámetros de la etapa a), por ejemplo, la proporción S/L, la concentración de ácido, la temperatura de tratamiento y la duración.

- 5 El balance de líquido, en particular el balance de agua, de la producción de ácido fosfórico no se modifica, o se modifica de forma insignificante, mediante el procedimiento integrado, en particular porque el uso de líquido, en particular agua, para purificar el sulfato de calcio en el procedimiento de acuerdo con la etapa a) puede acoplarse al balance de líquido, en particular el balance de agua, de la producción de ácido fosfórico. El balance líquido o balance hídrico de la producción de ácido fosfórico comprende el líquido o agua que se introduce en la producción y el líquido o agua que se descarga de la producción. Los cambios en el balance de líquidos, especialmente en el balance de agua, tienen una influencia significativa en la eficiencia de las etapas del procedimiento de producción de ácido fosfórico.

10 La invención también se refiere a una planta para la producción de ácido sulfúrico y clínker de cemento utilizando sulfato de calcio, que se forma y se separa como subproducto sólido en un procedimiento de producción de ácido fosfórico durante la reacción del fosfato de roca con el ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico, comprendiendo la planta los siguientes equipos:

- 15 a) una unidad de reacción de sulfato de calcio apta para tratar en ella el sulfato de calcio separado del ácido fosfórico con un ácido para obtener una suspensión de sulfato de calcio purificado,
- b) a1. Unidad de separación de sulfato de calcio, adecuada para separar el sulfato de calcio purificado como sólido de la fase líquida de la suspensión resultante,
- 20 b1) una unidad de recuperación de tierras raras apta para disolver las tierras raras contenidas en el sulfato de calcio,
- b2) a2. Unidad de separación de sulfato de calcio adecuada para separar el sulfato de calcio purificado como sólido de la fase líquida que contiene las tierras raras,
- 25 c) una unidad de mezcla bruta adecuada para mezclar en ella el sulfato de calcio purificado separado con aditivos y agente reductor a fin de obtener una mezcla bruta para la producción de clínker de cemento,
- d) una unidad de producción de clínker de cemento, por ejemplo, una combinación de una unidad de precalentamiento, una unidad de combustión y al menos una unidad de refrigeración, que sea adecuada para precalentar, quemar y enfriar la mezcla bruta para obtener el clínker de cemento, por lo que se forma dióxido de azufre como gas residual, y
- 30 e) una planta de producción de ácido sulfúrico a la que se alimenta el gas residual de dióxido de azufre formado y opcionalmente purificado en la unidad de producción de clínker de cemento como materia prima para producir ácido sulfúrico, en la que la planta de producción de ácido sulfúrico puede ser una parte de la planta de producción de ácido fosfórico o una planta externa de producción de ácido sulfúrico y/u otra utilización.

- 35 El sistema puede utilizarse para el procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente. Para más detalles sobre las instalaciones y unidades individuales, consulte la información anterior. La información anterior sobre el procedimiento se aplica en consecuencia al sistema.

40 En la planta de acuerdo con la invención, es preferente que la unidad de separación de sulfato de calcio esté conectada fluidicamente a la planta de producción de ácido fosfórico, por ejemplo, a través de una tubería, de modo que la fase líquida obtenida en la unidad de separación de sulfato de calcio pueda introducirse en la producción de ácido fosfórico como materia prima.

Es preferente que en la planta de acuerdo con la invención el sulfato de calcio separado para la etapa a) pueda alimentarse de una unidad de separación de la producción de ácido fosfórico, que separa el ácido fosfórico del sulfato de calcio, o de una reserva de sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico.

- 45 A continuación, la invención se describe con referencia a ejemplos de realizaciones, que se explican con más detalle con referencia a las figuras. Las realizaciones no pretenden limitar en modo alguno el alcance de la invención reivindicada.

La Fig. 1 muestra un diagrama de flujo esquemático para la utilización del sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico mediante un complejo integrado para la producción de clínker de cemento y ácido sulfúrico.

- 50 La Fig. 2 muestra un diagrama de flujo esquemático para la utilización de sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico utilizando un complejo integrado para la producción de clínker de cemento y ácido sulfúrico como el de la Fig. 1, con etapas de procedimiento alternativas o adicionales también mostradas.

La Fig. 3 muestra un diagrama de flujo esquemático para la extracción de tierras raras a partir del sulfato de calcio producido durante la producción de ácido fosfórico.

La Fig. 1 muestra un diagrama de flujo de una producción de ácido fosfórico (complejo existente) y un procedimiento integrado para la producción de clínker de cemento y ácido sulfúrico a partir de sulfato de calcio derivado de la producción de ácido fosfórico (complejo integrado). La roca fosfórica se procesa en una unidad de tratamiento 1 para obtener el fosfato natural. El fosfato de roca se hace reaccionar en la unidad de reacción de la planta de ácido fosfórico 2 con ácido sulfúrico procedente de la planta de producción de ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico y sulfato de calcio sólido como subproducto. El sulfato de calcio generado en la producción de ácido fosfórico se separa del ácido fosfórico en la unidad de filtración 3 de la planta de ácido fosfórico y se alimenta a la unidad de reacción de sulfato de calcio 5. Allí, el sulfato de calcio se trata con ácido de modo que después del tratamiento se obtiene, por ejemplo, un ácido 1-12 molar, en particular un ácido sulfúrico 1-12 molar. Por ejemplo, puede añadirse ácido sulfúrico 1-12 molar para el tratamiento. El tratamiento puede llevarse a cabo tras la adición del ácido, por ejemplo, a una temperatura de 15-100°C durante 5 a 120 min, agitando preferentemente la suspensión resultante, por ejemplo, mediante agitación. Las impurezas del sulfato de calcio, que tienen un impacto negativo en el procedimiento posterior del clínker de cemento y en la calidad del cemento, se reducen al contenido requerido por el procedimiento del clínker de cemento. En una unidad de separación de sulfato de calcio 6, que es preferentemente una unidad de filtración, el líquido y el sólido resultante se separan entre sí. El líquido, en particular el filtrado, puede utilizarse en el complejo ácido fosfórico-ácido sulfúrico existente. El sulfato de calcio tratado se alimenta a la unidad 7 de preparación bruta antes del procedimiento de clínker de cemento. Aquí se mezcla el sulfato de calcio con los aditivos necesarios en la proporción correcta para conseguir la calidad requerida del clínker de cemento. El bruto de clínker de cemento preparado se alimenta a la unidad de procedimiento de clínker de cemento 8, donde el bruto se precalienta preferentemente en un intercambiador de calor antes de ser alimentado a la unidad de procedimiento 8 (no mostrada). En la unidad de procedimiento de clínker de cemento 8, el dióxido de azufre se separa del sulfato de calcio y se alimenta al tratamiento de gases residuales de dióxido de azufre 9 como gas residual de la unidad de procedimiento de clínker de cemento. El gas de dióxido de azufre tratado puede alimentar opcionalmente la planta de producción de ácido sulfúrico 4 existente. Alternativamente, el gas de dióxido de azufre tratado puede alimentar opcionalmente una nueva planta de producción de ácido sulfúrico (véase 13 en la Fig. 2). El calcio restante en la unidad de procedimiento de clínker de cemento se hace reaccionar con los aditivos para formar clínker de cemento, por ejemplo. La temperatura de cocción para la producción de clínker de cemento puede estar en el intervalo de 1200°C a 1600°C y un tiempo de cocción de 5 minutos a 60 minutos. El clínker de cemento así producido se enfría y puede seguir transformándose en cemento.

La Fig. 2 muestra un diagrama de flujo esquemático para la utilización de sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico utilizando un complejo integrado para la producción de clínker de cemento y ácido sulfúrico como el mostrado en la Fig. 1, con etapas de procedimiento alternativos o adicionales también mostrados. A continuación, se describen las etapas alternativas o adicionales del procedimiento; de lo contrario, consulte las explicaciones de la Fig. 1. La Fig. 2 muestra una fuente alternativa para el sulfato de calcio utilizado en la etapa a). En lugar del sulfato de calcio procedente de la unidad de filtración de la planta de ácido fosfórico 3, se puede utilizar un sulfato de calcio de una reserva 10 para el sulfato de calcio utilizado en la etapa a), que es sulfato de calcio depositado procedente de la producción de ácido fosfórico. Además, la Fig. 2 muestra la etapa de procesamiento opcional para eliminar las tierras raras, que comprende una unidad de reacción para extraer los metales de tierras raras del sulfato de calcio 11 y la unidad de separación de sulfato de calcio 12 para separar la fase líquida del sulfato de calcio purificado. Además, la Fig. 2 muestra que el dióxido de azufre obtenido del tratamiento SO₂ 9 puede utilizarse para la producción de ácido sulfúrico en la planta de producción de ácido sulfúrico 4 existente y/o en una nueva planta de producción de ácido sulfúrico 13.

La Fig. 3 muestra un diagrama de flujo esquemático para la extracción de tierras raras a partir del sulfato de calcio resultante de la producción de ácido fosfórico. El sulfato de calcio generado en la producción de ácido fosfórico se alimenta desde la unidad de filtración 3 de la planta de ácido fosfórico a la unidad de reacción 5 de sulfato de calcio. Allí, el sulfato de calcio se trata con ácido. De este modo se reducen las impurezas del sulfato de calcio, que repercuten negativamente en la extracción de tierras raras, en el procedimiento posterior opcional del clínker y en la calidad del cemento. En un 1. Unidad de separación de sulfato de calcio 6, que es preferentemente una unidad de filtración, el líquido y el sólido resultante se separan entre sí. El líquido, especialmente como filtrado, puede utilizarse en el complejo sulfato de calcio-ácido sulfúrico existente. En una unidad de recuperación de tierras raras de sulfato de calcio 14, el sulfato de calcio purificado se trata con agua o con una solución acuosa que contiene sal y/o ligando quelante para disolver las tierras raras. En un 2. La unidad de separación de sulfato de calcio 15 separa la solución que contiene tierras raras del sulfato de calcio restante. El sulfato de calcio se introduce preferentemente en un procedimiento de clínker.

Ejemplos:

A continuación se exponen algunos ejemplos de extracción de tierras raras y eliminación de elementos radiactivos y metales pesados. El contenido de tierras raras, elementos radiactivos y metales pesados en las muestras de yeso se determinó mediante ICP-OES en un SPECTRO ARCOS con observación radial del plasma de SPECTRO Analytical Instruments. Para ello, se digirieron aprox. 0,4 g de la muestra de yeso correspondiente mediante digestión por microondas a 190 °C (8 minutos de calentamiento y 6 minutos de mantenimiento) en una mezcla de 10 ml de ácido nítrico y 3 ml de ácido clorhídrico y, a continuación, se diluyeron con agua -de acuerdo con el contenido previsto- y se

midieron. Los resultados de las mediciones se compararon con una calibración estándar con una matriz lo más idéntica posible. Los filtrados se diluyeron con agua -de acuerdo con el contenido previsto- y también se analizaron utilizando una calibración estándar. Los contenidos en tierras raras de las muestras de yeso y filtrado se indican a continuación como parámetros de suma.

5 Ejemplo 1:

En una primera etapa, 75 g de un yeso PG A se agitaron con 150 ml (S/L = 0,5) de ácido sulfúrico 8 molar durante 20 minutos a 60 °C utilizando un agitador KPG. Transcurrido el tiempo, la suspensión se filtró rápidamente y se lavó dos veces con 86,3 ml de agua a temperatura ambiente. El filtrado y el agua de lavado (320,9 g en total) se retuvieron para análisis posteriores. 1 g del yeso tratado y secado durante al menos 24 h a 50 °C se colocó en un recipiente de 2.000
10 ml de capacidad. En la primera etapa, se añadieron 10 ml (S/L = 0,1) de una solución de NaNO_3 al 10 % y se agitó durante 18 h a temperatura ambiente. Una vez terminado, se separó el filtrado de la etapa 2. Se utilizó ICP-OES para analizar las muestras de yeso y los filtrados con respecto al rendimiento de tierras raras. La concentración de tierras raras (como parámetro de suma) del yeso original PG A fue SE = 430 mg/kg; corresponde a 0,430 mg de tierras raras en 1 g del yeso original. Después de la 1. En la segunda etapa, se determinó para el yeso tratado una concentración
15 de SE = 548 mg/kg, correspondiente a 0,548 mg de tierras raras en 1 g de yeso tratado. La concentración en el yeso tratado se debe a la conversión casi completa del dihidrato en anhidrita y a la pérdida asociada de agua de cristalización en el yeso tratado. En el filtrado (320,9 g cantidad total) después de la 1. Se determinó una concentración de 0,9 mg/kg, lo que corresponde a 0,004 mg por g de yeso. Esto significa que sólo el 0,9% de las tierras raras se disuelven en la primera etapa. En la 2. Se encontró un total de 0,194 mg de tierras raras en el filtrado. Esto corresponde
20 a un rendimiento del 35,5 %.

Ejemplo 2:

El mismo yeso del ejemplo 1 pretratado después de la etapa 1 se utilizó en otra prueba después de una etapa 2 tratada en una segunda etapa se añadió 1 g de yeso pretratado. En la primera etapa, se añadieron 10 ml (S/L = 0,1) de una solución de NH_4NO_3 al 10 % y se agitó durante 64 h a temperatura ambiente. Una vez terminado, se separó el filtrado
25 de la etapa 2. En la etapa 2 se encontró un total de 0,373 mg de tierras raras en el filtrado. Esto corresponde a un rendimiento del 68,1 %.

Ejemplo 3:

El mismo yeso del ejemplo 1 pretratado después de la etapa 1 se utilizó en otra prueba después de una etapa 2 tratada en una segunda etapa se añadió 1 g de yeso pretratado. En la primera etapa, se añadieron 10 ml (S/L = 0,1) de una solución de NH_4NO_3 al 10 % y ácido nítrico 0,1 M y se agitó durante 64 h a temperatura ambiente. Una vez terminado, se separó el filtrado de la etapa 2. En la etapa 2 se encontró un total de 0,414 mg de tierras raras en el filtrado. Esto
30 corresponde a un rendimiento del 81,3 %.

Ejemplo 4:

El mismo yeso del ejemplo 1 pretratado después de la etapa 1 se utilizó en otra prueba después de una 2 etapa se utilizó 1 g del yeso pretratado en un 2. En la primera etapa, se añadieron 10 ml (S/L = 0,1) de una solución de Na_2EDTA al 10 % y se agitó durante 3 h a temperatura ambiente. Una vez terminado, se separó el filtrado de la etapa 2. En la etapa 2 se encontró un total de 0,135 mg de tierras raras en el filtrado. Esto corresponde a un rendimiento del 24,7 %.

Ejemplo 5:

Para comprobar si la extracción de las tierras raras también puede realizarse directamente mediante la 2ª etapa sin pretratamiento (etapa 1), se siguieron las siguientes etapas si es posible, 1 g del yeso PG A se mezcló directamente con 10 ml (S/L = 0,1) de una solución de NH_4NO_3 al 10 % y se agitó durante 18 h a temperatura ambiente. Una vez terminado, se separó el filtrado. Se encontró un total de 0,001 mg de tierras raras en el filtrado. Esto corresponde a un rendimiento de sólo el 0,1 % de yeso PG A y muestra que se requiere urgentemente un pretratamiento después de la etapa 1.

45 Ejemplo 6:

En una primera etapa, 75 g de yeso PG B se agitaron con 150 ml (S/L = 0,5) de ácido sulfúrico 8 molar durante 20 minutos a 60 °C utilizando un agitador KPG. Transcurrido el tiempo, la suspensión se filtró rápidamente y se lavó dos veces con 86,3 ml de agua a temperatura ambiente. El filtrado y el agua de lavado (346,7 g en total) se retuvieron para análisis posteriores. se colocaron 4 g del yeso tratado, secado durante al menos 24 h a 50 °C, en un recipiente de 2.
50 Añadir 40 ml (S/L = 0,1) de agua en la primera etapa y agitar durante 5 h a temperatura ambiente. Una vez terminado, se separó el filtrado de la etapa 2. Se utilizó ICP-OES para analizar las muestras de yeso y los filtrados con respecto al rendimiento de tierras raras. La concentración de tierras raras (como parámetro de suma) del yeso original PG B fue SE = 5,82 g/kg; corresponde a 5,82 mg de tierras raras en 1 g del yeso original. después de la 1ª prueba. En la segunda etapa, se determinó para el yeso tratado una concentración de SE = 6,26 g/kg, correspondiente a 6,26 mg
55 de tierras raras en 1 g de yeso tratado. La concentración en el yeso tratado se debe a la conversión casi completa del

dihidrato en anhidrita y a la pérdida asociada de agua de cristalización en el yeso tratado. En el filtrado (346,7 g cantidad total) después de la 1. Se determinó una concentración de 69,9 mg/kg, lo que corresponde a 0,323 mg por g de yeso. Esto significa que sólo el 5,5% de las tierras raras se disuelven en la primera etapa. En la 2. Se encontró un total de 2,24 mg de tierras raras en el filtrado. Esto corresponde a un rendimiento del 9 %.

5 Ejemplo 7:

El mismo yeso del ejemplo 6, pretratado después de la etapa 1, se utilizó en otra prueba después de una 2ª etapa se utilizaron 4 g del yeso pretratado en una 2ª etapa. En la primera etapa, se añadieron 40 ml (S/L = 0,1) de una solución de NaCl al 10 % y se agitó durante 5 h a temperatura ambiente. Una vez terminado, se separó el filtrado de la etapa 2. Se encontró un total de 4,39 mg de tierras raras en el filtrado. Esto corresponde a un rendimiento del 17,5 %.

10 Ejemplo 8:

El mismo yeso del Ejemplo 6 pretratado después de la etapa 1 se utilizó en otra prueba después de una 2ª etapa se utilizaron 4 g del yeso pretratado en una 2ª etapa. En la primera etapa, se añadieron 40 ml (S/L = 0,1) de una solución de NH_4NO_3 al 5 % y se agitó durante 5 h a temperatura ambiente. Una vez terminado, se separó el filtrado de la etapa 2. Se encontró un total de 4,03 mg de tierras raras en el filtrado. Esto corresponde a un rendimiento del 16,1 %.

15 Ejemplo 9:

El mismo yeso del ejemplo 6 pretratado después de la etapa 1 se utilizó en otra prueba después de una segunda etapa. Se utilizaron 4 g del yeso pretratado en una 2ª etapa. En la primera etapa, se añadieron 20 ml (S/L = 0,2) de una solución de NH_4NO_3 al 10 % y se agitó durante 5 h a temperatura ambiente. Una vez terminado, se separó el filtrado de la etapa 2. Se encontró un total de 4,40 mg de tierras raras en el filtrado. Esto corresponde a un rendimiento del 17,6 %.

Ejemplo 10:

El mismo yeso del ejemplo 6 pretratado después de la etapa 1 se utilizó en otra prueba después de una segunda etapa. Se utilizaron 4 g del yeso pretratado en un 2. En la primera etapa, se añadieron 20 ml (S/L = 0,2) de una solución de NH_4NO_3 al 10 % y se agitó durante 16 h a temperatura ambiente. Una vez terminado, se separó el filtrado de la etapa 2. Se encontró un total de 7,26 mg de tierras raras en el filtrado. Esto corresponde a un rendimiento del 29,0 %.

Ejemplo 11:

Para determinar la eficacia con respecto a la eliminación de componentes radiactivos en la 1ª etapa. En la etapa 1 del procedimiento descrito anteriormente, la primera etapa se llevó a cabo de acuerdo con el ejemplo 1. En la segunda etapa se analizó el contenido de torio y uranio del yeso PG A, del yeso original PG A y del filtrado recogido tras el pretratamiento. En el yeso original PG A se encontraron concentraciones de 1,04 mg/kg y 10,0 mg/kg de torio y uranio respectivamente, lo que corresponde a una cantidad total de 0,078 mg y 0,750 mg de torio y uranio respectivamente para los 75 g de yeso utilizados. Tras el pretratamiento del yeso, ambos valores estaban por debajo del límite de detección. En el filtrado (320,9 g) se pudo determinar una concentración de 0,208 mg/kg y 1,71 mg/kg de torio y uranio, respectivamente, lo que corresponde a una cantidad total de 0,067 mg y 0,549 mg de torio y uranio, respectivamente, y a una eficacia del 85,8 % y 72,8 %, respectivamente.

Ejemplo 12:

Para determinar la eficacia con respecto a la eliminación de metales pesados como el Pb en la etapa 2 del procedimiento descrito, se llevó a cabo el procedimiento descrito en el ejemplo 2 de acuerdo con la etapa 1. El yeso PG A pretratado en la 2ª etapa, el yeso PG A original y el filtrado después de la 2ª etapa se filtran. En la siguiente etapa, se analiza el contenido de las pistas. Se encontraron concentraciones de 6,94 mg/kg de plomo en el yeso original PG A. Tras el pretratamiento del yeso, el contenido de plomo era de 7,56 mg/kg, lo que corresponde a 7,56 µg por g de yeso tratado. La concentración en el yeso tratado se debe a la conversión casi completa del dihidrato en anhidrita y a la pérdida asociada de agua de cristalización en el yeso tratado. En el filtrado tras la 1. Sólo se encontraron trazas de plomo en la segunda etapa. En el filtrado de la 2. En la segunda etapa, se determinó una concentración de plomo de 0,71 mg/l, lo que corresponde a una cantidad total de 7,1 µg de plomo o a una eficacia del 94,2 %.

Lista de símbolos de referencia

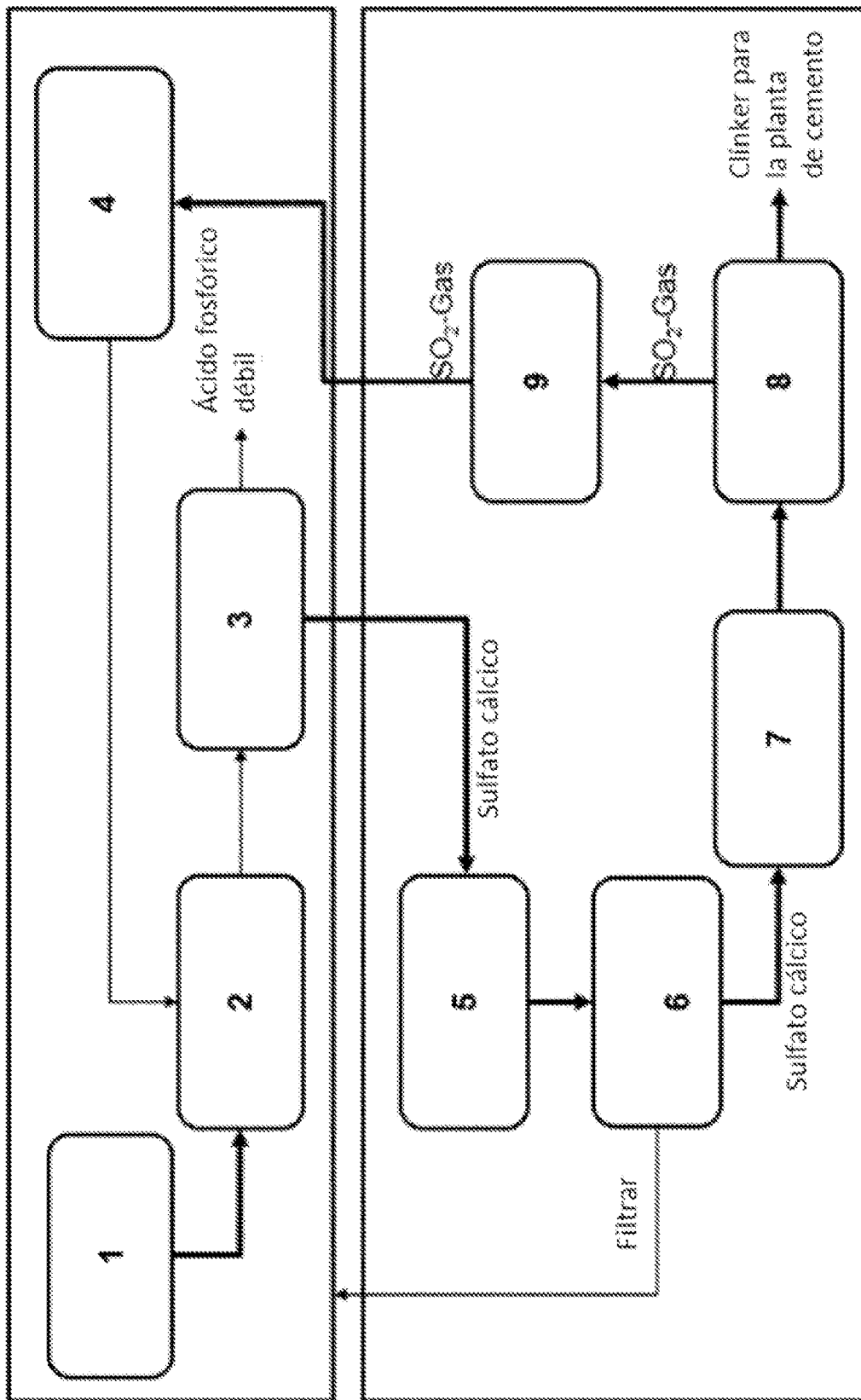
- 1 Unidad de tratamiento de roca fosfórica o mineral de fosfato
- 2 Unidad de reacción de la planta de ácido fosfórico
- 3 Unidad de filtración de la planta de ácido fosfórico
- 4 Planta de producción de ácido sulfúrico (existente)
- 5 Unidad de reacción de sulfato de calcio

	6	1. Unidad de separación de sulfato de calcio
	7	Unidad de preparación de harina bruta
	8	Unidad de procedimiento de clínker de cemento
	9	Tratamiento de gases de escape de dióxido de azufre
5	10	Sulfato de calcio procedente de las existencias (de la producción de ácido fosfórico)
	11	Extracción de tierras raras a partir de sulfato de calcio
	12	Unidad de separación de sulfato de calcio
	13	Planta de producción de ácido sulfúrico (nueva)
	14	Unidad de extracción de tierras raras con sulfato de calcio
10	15	2. Unidad de separación de sulfato de calcio

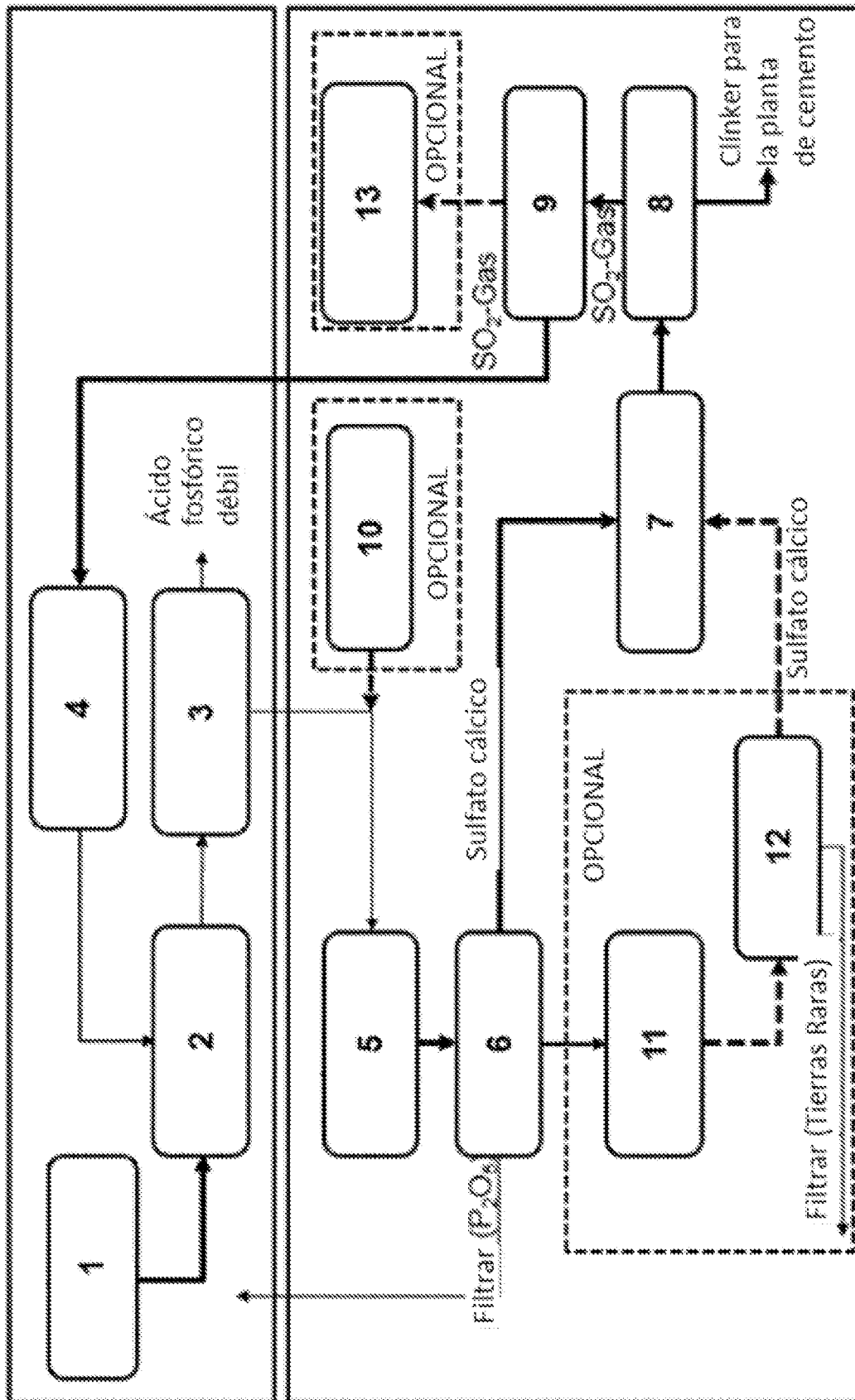
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de ácido sulfúrico y clínker de cemento y para la recuperación de tierras raras utilizando sulfato de calcio que se forma y se separa como subproducto sólido en un procedimiento de producción de ácido fosfórico durante la reacción de fosfato de roca con ácido sulfúrico para formar ácido fosfórico, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:
- a) el sulfato de calcio separado del ácido fosfórico se trata con un ácido para obtener una suspensión de sulfato de calcio purificado,
 - b) el sulfato de calcio purificado se separa como sólido de la fase líquida de la suspensión resultante,
 - b1) el sulfato de calcio purificado obtenido en la etapa b) se trata con agua o con una solución acuosa que contenga sal y/o ligando quelante para disolver las tierras raras del sulfato de calcio,
 - b2) el sulfato de calcio purificado adicionalmente se separa de la suspensión obtenida en la etapa b1) como sólido de la fase líquida, conteniendo la fase líquida una o más tierras raras,
 - c) el sulfato de calcio purificado separado en la etapa b1) se mezcla con aditivos y agente reductor para obtener una mezcla bruta para la producción de clínker de cemento,
 - d) la mezcla bruta se quema para obtener el clínker de cemento, formándose dióxido de azufre como gas residual, y
 - e) el dióxido de azufre formado se alimenta como materia prima a un procedimiento de producción de ácido sulfúrico para producir el ácido sulfúrico, por lo que el ácido sulfúrico producido puede utilizarse como materia prima en la producción de ácido fosfórico y/o puede destinarse a otros usos,
- caracterizado por que** la relación en peso de sólido a líquido (relación S/L) para la solución de las tierras raras a partir del fosfoyeso en la etapa b1) es de 1 a 1 a 1 a 10, en el que el sulfato de calcio purificado separado obtenido en la etapa b) contiene al menos un 50% en peso de anhidrita basada en sulfato de calcio seco, en el que el tiempo de residencia para la solución de las tierras raras a partir del fosfoyeso en la etapa b1) es de 5h a 68h.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el sulfato de calcio utilizado en la etapa a) es sulfato de calcio,
- se utiliza el sulfato de calcio obtenido de una unidad de separación de la producción de ácido fosfórico, preferentemente el sólido de sulfato de calcio obtenido tras la primera separación del ácido fosfórico, preferentemente torta de filtración de sulfato de calcio, de la producción de ácido fosfórico se utiliza directamente o tras uno o varios lavados con líquido, preferentemente agua, y/o
- sulfato de calcio procedente de la producción de ácido fosfórico almacenado en depósitos.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**
- en la etapa a), el ácido se añade en una cantidad tal que la relación en peso de sólido a líquido (relación S/L) en la suspensión está comprendida entre 1/10 y 1/1, preferentemente entre 1/5 y 1/1, y/o
- el ácido resultante del tratamiento de acuerdo con la etapa a) es un ácido de 1 a 12 molar, preferentemente de 3 a 10 molar, más preferentemente de 5 a 8 molar, y/o
- en el que el ácido se selecciona entre ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfuroso y/o ácido sulfúrico, y/o
- en el que el tratamiento de la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 15 y 100 °C, preferentemente entre 30 y 80 °C, más preferentemente entre 45 y 75 °C, y/o
- en el que la duración del tratamiento en la etapa a) está en el intervalo de 5 a 120 minutos, preferentemente de 15 a 90 minutos, más preferentemente de 20 a 60 minutos.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el valor $D_v(50)$ de la distribución granulométrica del sulfato de calcio, en particular del sulfato de calcio anhidrita, obtenido en la etapa b) está comprendido entre 0,5 y 100 μm , preferentemente entre 1 y 50 μm , en particular entre 2 y 30 μm .
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución acuosa utilizada para disolver las tierras raras del fosfoyeso en la etapa b1) comprende una sal y/o un ligando quelante en una concentración de 1 a 50% en peso, preferentemente de 1 a 20% en peso, particularmente preferentemente de 5 a 10% en peso.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la sal utilizada para la disolución de las tierras raras del fosfoyeso en la etapa b1) comprende un cloruro y/o un nitrato y/o que el ligando quelante utilizado en la etapa c) comprende EDTA y/o citrato.
- 5 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tiempo de residencia para la disolución de las tierras raras del fosfoyeso en la etapa b1) es de 20 min a 80 h, preferentemente de 5 a 64 h, preferentemente en el que la mezcla de reacción en la etapa b1) se mantiene en movimiento durante el tiempo de reacción, en particular mediante circulación, agitación o soplado de gas.
- 10 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la relación en peso de sólido a líquido (relación S/L) para la disolución de las tierras raras del fosfoyeso en la etapa b1) está comprendida entre 1 y 2 y 1 y 5.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la separación del fosfoyeso purificado adicionalmente como sólido de la fase líquida que contiene una o más tierras raras en la etapa b2) comprende centrifugación, filtración, sedimentación y/o evaporación de la fase líquida.
- 15 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las tierras raras se recuperan mediante extracción con disolventes, procedimientos de intercambio iónico, precipitación como hidróxidos, oxalatos, fosfatos y/o carbonatos a partir de la solución que contiene una o más tierras raras obtenidas en la etapa b2).
- 20 11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los aditivos para producir la mezcla de harina bruta en la etapa c) son materias primas o compuestos que comprenden uno o más óxidos seleccionados entre óxidos de Si, Al, Fe y opcionalmente Ca o precursores de los mismos,
- y/o carbono y/o hidrocarburos como agentes reductores
- y/o se añade azufre elemental al sulfato de calcio,
- y/o
- el clínker de cemento producido en la etapa d) se utiliza para la producción de cemento.
- 25 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grado de purificación del sulfato de calcio en la etapa a) se ajusta teniendo en cuenta las impurezas contenidas en los aditivos utilizados y los valores guía de fósforo y flúor que deben respetarse para el clínker de cemento %, más preferentemente un máximo del 0,5 % en peso, aún más preferentemente un máximo del 0,1 % en peso de P_2O_5 y/o preferentemente un máximo del 0,5 % en peso, más preferentemente un máximo del 0,25 % en peso, aún más preferentemente un
- 30 máximo del 0,1 % en peso de F, y/o el balance líquido, preferentemente el balance hídrico, de la producción de ácido fosfórico no se ve modificado, o lo hace de manera insignificante, por el procedimiento integrado, en particular porque la entrada de líquido, preferentemente la entrada de agua, para purificar el sulfato de calcio en el procedimiento integrado está acoplada al balance líquido, preferentemente al balance hídrico, de la producción de ácido fosfórico.



194



294

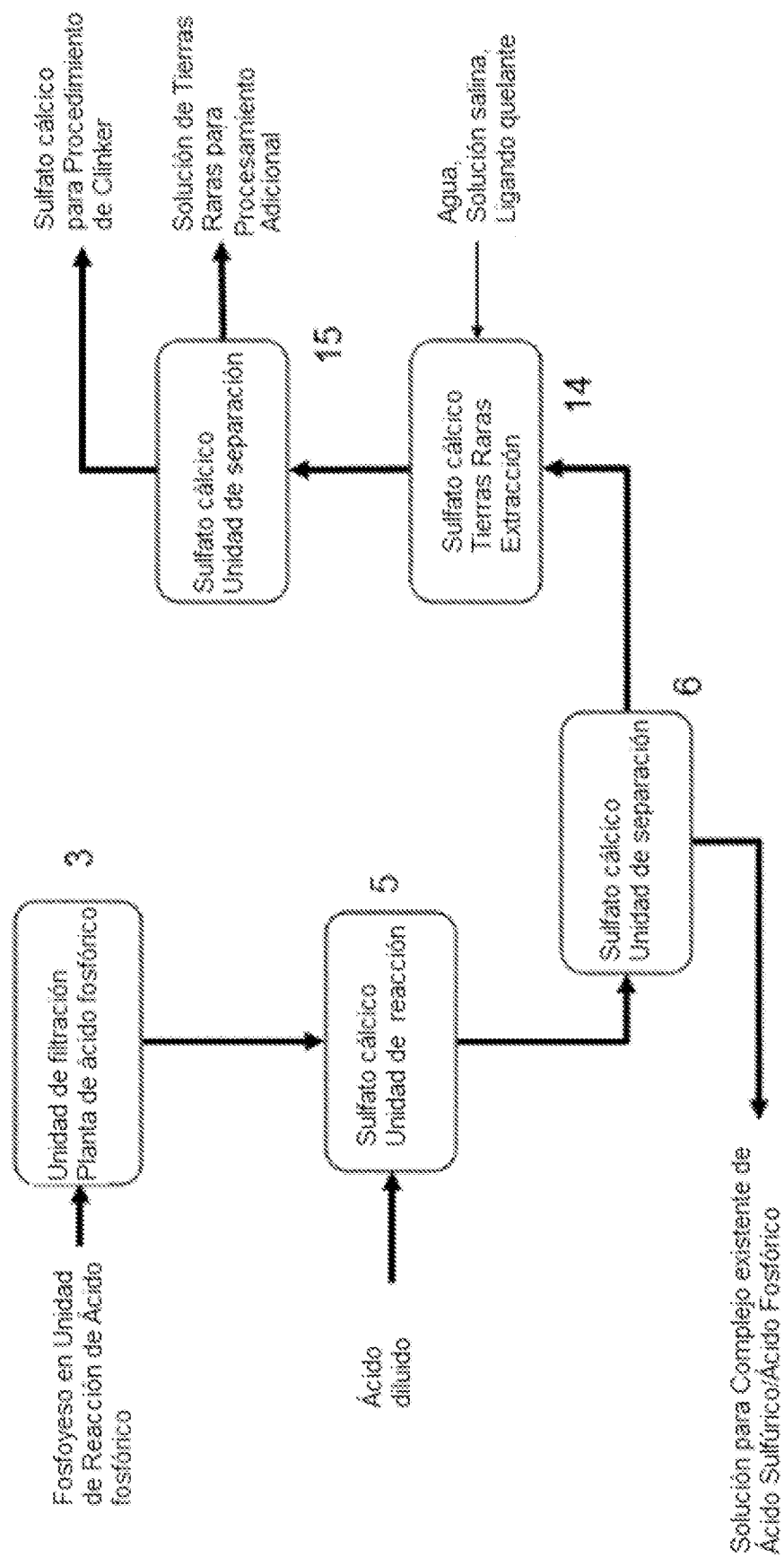


Fig. 3