

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 861**

51 Int. Cl.:

C01F 11/22 (2006.01)

C01C 1/16 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2016 PCT/IB2016/000409**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16156969**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2016 E 16721478 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024 EP 3277631**

54 Título: **Fluorita sintética de alta pureza, proceso para preparar la misma y aparato para el mismo**

30 Prioridad:

02.04.2015 IT MI20150480

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

23.09.2024

73 Titular/es:

**FLUORSID S.P.A. (100.0%)
2a Strada Macchiareddu
09032 Assemini (CA), IT**

72 Inventor/es:

**PALA, LUCA y
LAVANGA, MICHELE**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 978 861 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

Fluorita sintética de alta pureza, proceso para preparar la misma y aparato para el mismo

5 La presente invención se refiere a una fluorita sintética de alta pureza (CaF_2). Además, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de dicha fluorita sintética de alta pureza (CaF_2), clasificada como de calidad de ácido, partiendo de ácido fluorosilícico H_2SiF_6 (FSA). Además, la presente invención se refiere al uso de dicha fluorita sintética de alta pureza (CaF_2) en la producción industrial de ácido fluorhídrico. Finalmente, la presente invención se refiere a un aparato para la producción de dicha fluorita sintética.

10 El ácido fluorosilícico H_2SiF_6 (FSA) es un subproducto de la producción industrial de ácido fosfórico, obtenido por absorción en agua de tetrafluoruro de silicio (SiF_4) generado por la reacción entre sílice y flúor, que están presentes en el mineral de fosfato usado como materia prima, y ácido sulfúrico usado para la producción de ácido fosfórico.

15 Durante la etapa de concentración de ácido fosfórico, puede absorberse SiF_4 en una disolución acuosa, produciendo FSA con una concentración que varía entre el 23 % y el 35 %.

Los métodos conocidos para preparar fluorita sintética están limitados, a veces, a la síntesis de fluorita en forma húmeda con un tamaño de partícula de 5 micrómetros y una pureza no siempre óptima. Estos tipos de fluorita sintética no pueden usarse para el fin de producir ácido fluorhídrico HF.

Desafortunadamente, los métodos conocidos disponibles para la preparación de fluorita sintética no son capaces de eliminar la presencia de sustancias contaminantes o compuestos o impurezas tales como sílice SiO_2 y/u óxidos de aluminio (Al_2O_3), magnesio (MgO), hierro (Fe_2O_3) y sodio (Na_2O), que también están presentes en fluorita de calidad de ácido natural CaF_2 en una cantidad variable. En el caso de sílice SiO_2 , por ejemplo, la fluorita natural CaF_2 puede contener una cantidad variable de entre el 0,5 % y el 1,5 % en peso. Se sabe bien que la sílice, presente como una impureza en la fluorita usada como materia prima, tiene un impacto negativo sobre el proceso de formación de HF según la siguiente reacción:

30
$$\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{CaF}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaSO}_4$$

La pérdida de fluorita puede calcularse estequiométricamente y es de aproximadamente el 3,9 % por un 1 % de SiO_2 y la pérdida de ácido sulfúrico es de aproximadamente el 4,9 % por un 1 % de SiO_2 . En ausencia de sílice, la reacción de formación de HF a partir de fluorita sintética es: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$.

35 La presencia de magnesio, por ejemplo como óxido de magnesio, en la fluorita provoca algunos problemas durante la reacción con ácido sulfúrico. El yeso CaSO_4 producido en presencia de magnesio tiende a formar incrustaciones en las paredes de los hornos para producir HF. Este efecto puede conducir a la interrupción completa de la reacción, dando como resultado por tanto un tiempo de inactividad de la planta no deseado o, en cualquier caso, un gran aumento en el consumo específico de fluorita (la cantidad de fluorita perdida en el yeso aumenta).

Por tanto, desde un punto de vista económico y del procesamiento, es necesario ser capaz de reducir la cantidad de magnesio (expresado como óxido de magnesio) presente en la fluorita hasta una cantidad por debajo del 0,5 % al menos.

45 Por tanto, sigue existiendo la necesidad de disponer de una fluorita sintética de alta pureza que esté sustancialmente libre de sustancias contaminantes o compuestos o impurezas tales como, por ejemplo, sílice SiO_2 (en una cantidad de menos del 1 % en peso) y/u óxidos metálicos de aluminio (Al_2O_3) y/o magnesio (MgO) (en una cantidad de menos del 0,5 % en peso) y/u óxidos metálicos de hierro (Fe_2O_3) y/o sodio (Na_2O), para permitir de manera válida el uso de dicha fluorita sintética en un proceso para la producción de ácido fluorhídrico.

Además, sigue existiendo la necesidad de disponer de un proceso y un aparato para la producción de fluorita sintética que sea simple, eficaz y que tenga altos rendimientos y que, partiendo de ácido fluorosilícico, sea por tanto capaz de proporcionar una fluorita sintética con una alta pureza y sin sustancias contaminantes o compuestos o impurezas tales como, por ejemplo, óxidos metálicos de sílice SiO_2 y/o aluminio (Al_2O_3) y/o magnesio (MgO) y/o hierro (Fe_2O_3) y/o sodio (Na_2O). Dicha fluorita sintética puede usarse de manera válida en un proceso para la producción de ácido fluorhídrico.

60 El documento CN 103073040 A da a conocer un proceso para preparar una fluorita sintética de calidad de ácido (CaF_2) a partir de una disolución de fluoruro de amonio sustancialmente libre de sílice (NH_4F) y cal, preparándose la primera mediante hidrólisis básica de ácido fluorosilícico (H_2SiF_6) con gas amoníaco (NH_3), y posterior filtrado.

La presente invención se refiere a una fluorita sintética de alta pureza (CaF_2), clasificada como de "calidad de ácido", que tiene las características definidas en las reivindicaciones adjuntas. Dicha CaF_2 se produce en gránulos con un tamaño de partícula promedio mayor de 1 mm para al menos el 50 % en peso de los mismos, con gránulos que muestran buena estabilidad mecánica y una gran área de superficie específica (BET). Dicho tamaño de partícula

confiere propiedades de reactividad marcadas a la CaF_2 sintética, haciéndola competitiva como reemplazo para la fluorita natural de calidad de ácido en la producción de HF.

La presente invención se refiere a un proceso y a un aparato para preparar dicha fluorita sintética de alta pureza (CaF_2), clasificada como de "calidad de ácido", que tiene las características definidas en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere al uso de dicha fluorita sintética de alta pureza (CaF_2), clasificada como de "calidad de ácido", en la producción industrial de ácido fluorhídrico (HF), que tiene las características definidas en las reivindicaciones adjuntas.

Se ilustrarán realizaciones preferidas de la presente invención en la descripción detallada que sigue a continuación.

La figura 1 representa un diagrama de bloques del proceso para preparar fluorita sintética de alta pureza, según una realización de la presente invención que comprende la purificación de una disolución de NH_4F , la transformación de NH_4F en bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) y el uso de CaCO_3 .

La figura 2 representa un diagrama de bloques del proceso para preparar fluorita sintética de alta pureza, según una realización de la presente invención que comprende la purificación de una disolución de NH_4F y el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En el contexto de la presente invención, fluorita sintética de "alta pureza" (CaF_2) significa una fluorita sintética que presenta una concentración igual a o mayor del 95 % en peso en relación con el peso seco; preferiblemente igual a o mayor del 97 % en peso en relación con el peso seco; preferiblemente igual a o mayor del 99 % en peso en relación con el peso seco.

En el contexto de la presente invención, fluorita sintética de alta pureza (CaF_2), clasificada como de "calidad de ácido", significa una fluorita que tiene un contenido de CaF_2 mayor del 95 % en peso, por ejemplo mayor del 97 % en peso, en relación con el peso seco, tal como se mide según técnicas actuales y basándose en el conocimiento de que: 1) la fluorita a 100 °C, presión de 1 atmósfera, después de 60 minutos, tiene un contenido de agua de aproximadamente el 4 %, en peso; y que 2) la fluorita a 800 °C, presión de 1 atmósfera, después de 80 minutos, tiene un contenido de agua de aproximadamente el 0 %, en peso.

En una primera realización R1, el proceso según la presente invención se representa, a modo de ejemplo, sin limitar, por tanto, el alcance de la presente invención, en el diagrama de bloques de la figura 1 (diagrama de bloques simplificado de las etapas principales del proceso según la presente invención, que comprende la purificación de la disolución de NH_4F , la transformación de NH_4F en bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) y el uso de CaCO_3).

En resumen, dicha primera realización R1 (figura 1 y figura 5) comprende las siguientes etapas:

1) Descomposición de ácido fluorosilícico (FSA) H_2SiF_6 FSA con amoníaco y separación de la sílice precipitada de la disolución de fluoruro de amonio NH_4F (R1F1).

2) Purificación de la disolución de NH_4F mediante la dosificación de reactivos adecuados que permiten la eliminación, mediante precipitación y posterior separación, de la sílice todavía presente en la disolución de NH_4F (R1F2).

3) Transformación de NH_4F en bifluoruro de amonio NH_4HF_2 mediante destilación a presión reducida (según la reacción B, véase más adelante) y la consiguiente recuperación de una fracción de NH_3 mediante absorción en una disolución acuosa o condensación (R1F3).

4) Síntesis y precipitación de la fluorita sintética CaF_2 así obtenida mediante reacción de carbonato de calcio o hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con NH_4HF_2 y destilación simultánea de amoníaco libre para recuperar la fracción restante de NH_3 mediante absorción en una disolución acuosa o condensación (R1F4).

En una segunda realización R2, el proceso según la presente invención se representa, a modo de ejemplo, sin limitar, por tanto, el alcance de la presente invención, en el diagrama de bloques de la figura 2 (diagrama de bloques simplificado de las etapas principales del proceso de la presente invención, que comprende la purificación de la disolución de NH_4F y el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

En resumen, dicha segunda realización R2 (figura 2 y figura 6) comprende las siguientes etapas:

1) Descomposición de ácido fluorosilícico (FSA) H_2SiF_6 FSA con amoníaco y separación de la sílice precipitada de la disolución de fluoruro de amonio NH_4F (R2F1).

2) Purificación de la disolución de NH_4F mediante la dosificación de reactivos adecuados que permiten la eliminación, mediante precipitación y posterior separación, de la sílice todavía presente en la disolución de NH_4F (R2F2).

3) Síntesis y precipitación de la fluorita sintética CaF_2 partiendo directamente de NH_4F en presencia de hidróxido de

calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o carbonato de calcio (R2F3).

El proceso según la presente invención (en cada una de las realizaciones del mismo) hace posible obtener una fluorita sintética que tiene una composición cualitativa/cuantitativa tal como se da a conocer a continuación.

En una realización, la composición de la fluorita sintética, después de secar a 110°C hasta que se obtiene un peso constante, es la siguiente:

$\text{CaF}_2 = 95\text{-}96\%$

CaCO_3 (o $\text{Ca}(\text{OH})_2$) = $0,7\text{-}1,2\%$

$\text{SiO}_2 = 0,01\text{-}0,2\%$

$\text{MgO} = 0,05\text{-}0,2\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,05\text{-}0,2\%$

LOI (H_2O – *pérdida por ignición*) = $4\text{-}5\%$

En otra realización, la composición de la fluorita sintética anterior, una vez secada después de la calcinación a 800°C durante 30 minutos, es la siguiente:

$\text{CaF}_2 = 98\text{-}99\%$

CaCO_3 (o $\text{Ca}(\text{OH})_2$) = $0,7\text{-}1,3\%$

$\text{SiO}_2 = 0,01\text{-}0,2\%$

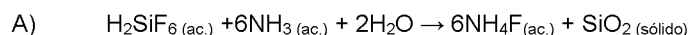
$\text{MgO} = 0,05\text{-}0,2\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,05\text{-}0,2\%$

LOI (H_2O - *pérdida por ignición*) = $0,5\%$

Dicha primera realización R1 (figura 1) se describe en detalle a continuación y comprende las siguientes etapas.

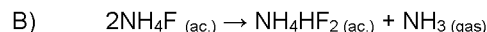
Una primera etapa R1F1 comprende la descomposición de ácido fluorosilícico (FSA) H_2SiF_6 con amoníaco y la separación de la sílice precipitada de la disolución de fluoruro de amonio NH_4F , según la reacción A):



Posteriormente, una segunda etapa R1F2 comprende la purificación de la disolución de NH_4F mediante la dosificación de reactivos adecuados seleccionados de entre sales de nitrato tales como nitrato de hierro y/o nitrato de magnesio, que permiten la eliminación, mediante precipitación y posterior separación, de la sílice todavía presente en la disolución de NH_4F . No es aconsejable usar sales cloradas tales como cloruro de hierro.

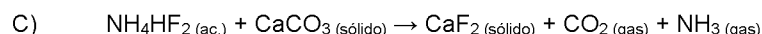
Posteriormente, una tercera etapa R1F3 comprende la transformación de NH_4F en bifluoruro de amonio NH_4HF_2 mediante destilación a presión reducida (según la reacción B) y la consiguiente recuperación de una fracción de NH_3 mediante absorción en una disolución acuosa o condensación.

La reacción B) se esquematiza tal como sigue:



Posteriormente, una cuarta etapa R1F4 comprende la síntesis y precipitación de fluorita CaF_2 mediante la reacción de NH_4HF_2 (ac.) con carbonato de calcio y la destilación simultánea del amoníaco libre para recuperar la fracción restante de NH_3 mediante absorción en una disolución acuosa o condensación (reacción C).

La reacción C) se esquematiza tal como sigue:



Entonces, sigue una etapa de secado hasta que se obtiene una fluorita sintética adecuada para su uso en la producción industrial de ácido fluorhídrico.

En dicha primera etapa R1F1, se hace reaccionar ácido fluorosilícico FSA que tiene una concentración comprendida entre el 15 y el 30 % p/p (peso/peso), preferiblemente entre el 20 y el 25 % p/p, bajo agitación mecánica constante, con una disolución acuosa de NH_3 que tiene una concentración comprendida entre el 10 y el 35 % en peso, preferiblemente entre el 15 y el 25 % en peso. La reacción es exotérmica y la temperatura puede alcanzar 90 °C; por tanto, con el fin de evitar pérdidas excesivas de NH_3 , la temperatura de reacción se mantiene constante a 50-70 °C.

El NH_3 se dosifica en un exceso estequiométrico de aproximadamente el 20-30 % en peso sobre FSA en relación con el valor teórico (6 moles de NH_3 por mol de FSA). Durante la etapa de hidrólisis, los reactivos se añaden de tal manera que el pH de la disolución permanece estable a un valor de aproximadamente 9. En una realización preferida, con el fin de mantener un pH estable, se añade FSA en NH_3 , lo que garantiza la obtención de una sílice fácilmente filtrable.

La eficacia del proceso de hidrólisis depende estrechamente de la velocidad de adición de los reactivos, o FSA en NH_3 . El tiempo estimado total para obtener una sílice filtrable y de alta calidad y completar la reacción de hidrólisis está comprendido entre un total de 2 y 6 horas, preferiblemente entre un total de 3 y 5 horas, por ejemplo un total de 4 horas considerando una velocidad de adición de aproximadamente 0,01 l/min por 1 litro de NH_3 al 18 % o FSA al 23 %.

La secuencia de adición produce dos entornos de reacción diferentes, un entorno inicial y una final, que influyen de manera diferente en la calidad de la sílice obtenida, en particular con respecto a las propiedades estructurales y de superficie. De hecho, el pH de la formación de núcleos, agregados y aglomerados cambia entre ácido y básico dependiendo de si se añade NH_3 en FSA o viceversa. Por consiguiente, el entorno en el que se forman los núcleos, agregados y aglomerados es diferente en un caso y en el otro. El entorno diferente influye en la nucleación, agregación y aglomeración de la sílice amorfa producida en el presente documento.

Después de unos pocos minutos de reacción, se forma sílice y se genera una suspensión de color blanco. Tras la finalización de la reacción, la sílice presente en la suspensión se separa preferiblemente de la disolución que contiene fluoruro de amonio NH_4F y un ligero exceso de NH_3 . La separación de la sílice puede llevarse a cabo mediante filtración, por ejemplo por medio de un filtro prensa o filtros coladores, o mediante centrifugación. La primera agua de lavado de la sílice se recupera en la disolución de NH_4F ; el agua de las etapas de lavado posteriores se envía a la purificación de agua. Preferiblemente, la disolución final es transparente y todavía contiene una pequeña fracción de sílice disuelta comprendida entre 1 y 5 g/l. De hecho, si se deja que la disolución repose durante aproximadamente 2-4 horas, puede observarse una formación adicional de sílice precipitada.

En dicha segunda etapa R1F2, la sílice presente en la disolución de NH_4F debe eliminarse antes de que se produzca la fluorita sintética con el fin de reducir el contenido de SiO_2 en el producto terminado. El proceso de purificación comprende añadir pequeñas cantidades de una disolución acuosa de nitrato de hierro y/o nitrato de magnesio. Ventajosamente, la dosificación óptima en gramos está comprendida entre 0,010 (por ejemplo, 0,015) y 0,10, preferiblemente entre 0,020 (por ejemplo, 0,025 o 0,030) y 0,080 (por ejemplo, 0,050) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ por 1 g de SiO_2 presente en la disolución de NH_4F , y entre 0,010 (por ejemplo, 0,015) y 0,10, preferiblemente entre 0,020 (por ejemplo, 0,025 o 0,030) y 0,080 (por ejemplo, 0,050) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ por 1 g de SiO_2 presente en la disolución de NH_4F . El pH de la disolución debe ser mayor de 8,5, preferiblemente comprendido entre 9 y 11, y el tiempo de reacción aproximadamente 45-90 minutos, preferiblemente 60 minutos. En estas condiciones, los metales precipitan como hidróxidos incorporando la sílice todavía presente en la disolución en las escamas.

El rendimiento del proceso de purificación es mayor del 90 % (en un ensayo experimental realizado sobre una disolución que comprende NH_4F y SiO_2 a partir de dicha primera etapa R1F1 que contiene un 0,66 % de SiO_2 , se obtuvo una disolución que contenía un 0,04 % de SiO_2 después de la purificación (etapa R1F2)). La reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o, en cualquiera caso, a la temperatura final de la primera etapa, ventajosamente sin requerir una etapa de enfriamiento de la disolución de NH_4F . La sílice presente en la suspensión obtenida se separa mediante filtración (por ejemplo, filtro colador). Dicha primera realización R1 incluye un proceso de destilación, necesario para la conversión de NH_4F en $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$, que es más reactivo. De hecho, en comparación con el hidróxido de calcio, el carbonato no reacciona espontáneamente con NH_4F , y es indispensable basarse en un proceso de destilación con el fin de impulsar la reacción hacia la formación de fluorita.

En dicha tercera etapa R1F3, la disolución de NH_4F , que se purificó previamente de SiO_2 , se destila a presión reducida para promover la descomposición del compuesto NH_4F , que no es muy estable, y la transformación del mismo en la forma más estable NH_4HF_2 (reacción B). La descomposición implica la eliminación de un mol de NH_3 por mol de NH_4F ; el NH_3 ya presente en forma libre en la disolución se añade a esta cantidad. La destilación se lleva a cabo aumentando la temperatura del sistema desde 30 °C hasta 130 °C bajo una ligera presión negativa (aproximadamente 60 mbar por debajo de la presión ambiental). Durante el proceso de destilación, llevado a cabo a 130 °C y 60 mbar por debajo de la presión ambiental, las pequeñas pérdidas de flúor que se producen se recuperan recirculando el amoníaco destilado en el proceso durante dicha primera etapa. El residuo de la destilación es asimismo una disolución, aunque es posible cristalizar y aislar bifluoruro de amonio en forma sólida, aun cuando esto no sea ventajoso para los fines del proceso.

Posteriormente, la síntesis de fluorita avanza (dicha cuarta etapa R1F4) con la adición de carbonato de calcio (reacción C) en cantidades estequiométricas en relación con el flúor presente en la disolución de NH_4HF_2 obtenida anteriormente

(razón molar 1:2), para evitar la presencia de un exceso de carbonatos en el producto terminado. Ventajosamente, el carbonato de calcio usado debe estar seco o con una humedad de menos del 10 % en peso, preferiblemente menos del 5 % en peso, y en forma de un polvo fino.

La calidad química del carbonato de calcio debe ser alta, con una concentración de CaCO_3 mayor del 97 %, ventajosamente mayor del 99 %, y un bajo contenido de contaminantes inorgánicos (SiO_2 , MgCO_3 y otros metales). Ventajosamente, se usa un carbonato de calcio que tiene una distribución de tamaño de partícula promedio comprendida entre 50 y 400 micrómetros, preferiblemente entre 100 y 200 micrómetros; no son aconsejables tamaños de partícula más grandes, ya que aumentan los tiempos de reacción. La reacción puede tener lugar a una temperatura de 20 °C; ventajosamente, con el fin de mejorar la recuperación de amoníaco, es aconsejable trabajar con temperaturas de aproximadamente 60-70 °C y siempre bajo una ligera presión negativa. La velocidad de agitación debe ser tal como para impedir que el material sólido se deposite en el fondo del reactor.

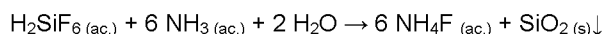
Ventajosamente, aunque la reacción es prácticamente instantánea, los mejores rendimientos se obtienen dejando la suspensión de fluorita así producida bajo agitación constante durante al menos 30-60 minutos. La fluorita así obtenida se separa de la suspensión mediante filtración.

El producto filtrado se lava y adquiere una consistencia similar a una suspensión, con una humedad residual promedio de aproximadamente el 40 %.

Dicha segunda realización R2 (figura 2) se describe a continuación en detalle y comprende las siguientes etapas.

Dicha primera etapa R2F1 comprende la producción de NH_4F mediante hidrólisis básica de H_2SiF_6 en una disolución acuosa que tiene una concentración comprendida entre el 15 y el 30 % en peso, preferiblemente entre el 20 y el 25 % en peso, con una disolución acuosa de NH_3 , bajo agitación mecánica constante, que tiene una concentración comprendida entre el 10 y el 35 % en peso, preferiblemente entre el 15 y el 25 % en peso.

La reacción es la siguiente:



Dicha primera etapa R2F1 se lleva a cabo en las mismas condiciones que en la etapa R1F1.

Por ejemplo, en un recipiente, por ejemplo un recipiente de 500 ml, que contiene una cantidad de amoníaco comprendida entre 200 y 250 g, por ejemplo 237 g de amoníaco (por ejemplo, un exceso del 30 % en relación con la cantidad estequiométrica estimada para la reacción), se añade una cantidad de FSA comprendida entre 150 y 250 g, preferiblemente 200 g.

Preferiblemente, la dispersión obtenida a partir de la reacción anterior se agitó vigorosamente, por ejemplo, durante aproximadamente 20-40 minutos con un agitador mecánico, por ejemplo un VELP, monitorizando el pH y la temperatura. Durante este tiempo, el pH permaneció estable a un valor comprendido entre 8,5 y 9,5, preferiblemente alrededor de 9. La temperatura se elevó desde 25 °C hasta aproximadamente 60-65 °C.

Una vez finalizado el tiempo de agitación, la sílice precipitada se separó preferiblemente por filtración, por ejemplo por filtración a vacío, preferiblemente a una presión relativa de aproximadamente 50-150 mbar, incluso más preferiblemente a una presión de aproximadamente 100 mbar. Preferiblemente, el sólido así obtenido volvió a dispersarse en agua y se filtró en las mismas condiciones de funcionamiento descritas anteriormente.

El sólido así obtenido se secó, preferiblemente en un horno a aproximadamente 105-110 °C, y se pesó. El sólido secado se analizó por XRF.

Según las condiciones de funcionamiento anteriores, el solicitante realizó tres ensayos y observó que, de la cantidad estimada teórica de sílice (17,62 g), se obtuvieron 15,60 g de sílice en el primer ensayo, 16,40 g en el segundo ensayo y 16,94 g en el tercer ensayo.

Preferiblemente, la primera agua de lavado de sílice se añade a la disolución inicial de NH_4F .

Dicha segunda etapa R2F2 comprende la purificación de NH_4F de la sílice.

La disolución que contiene NH_4F , obtenida después de la filtración, se trata/purifica (dicha segunda etapa R2F2) en las mismas condiciones de funcionamiento, tal como se describió para la etapa R1F2.

Por ejemplo, una disolución que contiene NH_4F , obtenida después de la filtración, se trata/purifica con una disolución que comprende nitrato de hierro (III) que tiene una concentración comprendida entre el 20 y el 60 % en peso/volumen, preferiblemente entre el 30 y el 50 % en peso/volumen, y/o nitrato de magnesio (II) que tiene una concentración comprendida entre el 40-80 % en peso/volumen, preferiblemente entre el 50 y el 70 % en peso/volumen.

Por ejemplo, la disolución que contiene NH_4F , obtenida después de la filtración, se trata con una cantidad comprendida entre 0,02 g y 0,08 g, preferiblemente entre 0,04 g y 0,06 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (nitrato férrico noahidratado - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – disolución acuosa al 43,3 % en peso/volumen) y con una cantidad comprendida entre 0,05 g y 1 g, preferiblemente entre 0,07 y 0,09 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de magnesio - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – disolución acuosa al 64,4 % en peso/volumen). La disolución así obtenida se mantiene en agitación durante un tiempo comprendido entre 10 y 90 minutos, preferiblemente 60 minutos, a una temperatura comprendida entre 20 °C y 25 °C.

Entonces, dicha disolución se filtra para obtener una disolución acuosa de NH_4F sustancialmente libre de sílice.

Posteriormente, se procede con dicha tercera etapa (R2F3), que comprende tratar dicha disolución acuosa de NH_4F sustancialmente libre de sílice directamente con hidróxido de calcio en una cantidad en exceso comprendida entre el 0,01 y el 0,5 % en relación con la cantidad estequiométrica para obtener una dispersión que se mantiene bajo agitación durante un tiempo comprendido entre 10 y 60 minutos a una temperatura comprendida entre 40 y 90 °C. Finalmente, esta última disolución se filtra para obtener la fluorita sintética.

La disolución se filtra preferiblemente a vacío a una presión comprendida entre 50 mbar y 150 mbar, preferiblemente a 100 mbar, por ejemplo, con un filtro de 0,45 µm hecho de acetato de celulosa.

Los análisis cuantitativos de la sílice se realizan mediante ICP-AES sobre las muestras de disolución de NH_4F tomadas antes y después del tratamiento. Se encontró que, en promedio, la concentración de SiO_2 disminuye en al menos un 70 % en peso en las muestras tratadas con nitratos, por ejemplo, un contenido de 2,5 g/l de sílice presente en una muestra se redujo hasta 0,3 g/l.

Dicha tercera etapa R2F3 comprende la síntesis de CaF_2 partiendo de NH_4F en presencia de hidróxido de calcio.

La reacción puede esquematizarse tal como sigue:



Por ejemplo, una cantidad comprendida entre 250 g y 350 g, preferiblemente 300 g de NH_4F , por ejemplo fluoruro de amonio - NH_4F – disolución acuosa al 9,5 en peso, se colocó en un matraz de tres bocas de PTFE de 500 ml y se hizo reaccionar con hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (97,8 %).

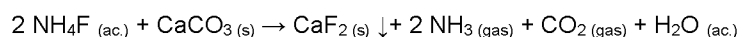
Los ensayos se realizaron usando una cantidad en exceso de aproximadamente el 0,3 % en relación con la cantidad estequiométrica. En todos los ensayos realizados, la dispersión se dejó en agitación mecánica durante un tiempo comprendido entre 20 y 60 minutos, preferiblemente 30 minutos en un baño de aceite a una temperatura de 80-90 °C.

El precipitado (CaF_2) se filtró mediante filtración a vacío a una presión relativa comprendida, por ejemplo, entre 50 mbar y 150 mbar, preferiblemente 100 mbar, con un filtro, por ejemplo un filtro de papel Whatman 42, se lavó y se secó en un horno a una temperatura de 110 °C y se analizó por XRF.

El rendimiento de la reacción es mayor del 95 % y el análisis cuantitativo del sólido muestra un porcentaje muy bajo de sílice residual (menos del 0,2 % de SiO_2). El agua de lavado de la fluorita no presenta flúor residual y se recupera amoníaco al 100 % en un sistema cerrado.

Alternativamente, dicha tercera etapa R2F3 comprende la síntesis de CaF_2 partiendo de NH_4F en presencia de carbonato de calcio.

La reacción puede esquematizarse tal como sigue:



El carbonato de calcio se usa en una cantidad en exceso comprendida entre el 0,01 y el 0,5 % en relación con la cantidad estequiométrica para producir una dispersión que se mantiene en agitación durante un tiempo comprendido entre 10 y 60 minutos, preferiblemente 30 minutos, a una temperatura comprendida entre 60 y 90 °C, preferiblemente 80 °C.

Por ejemplo, una cantidad comprendida entre 250 g y 350 g, preferiblemente 300 g de NH_4F , por ejemplo fluoruro de amonio - NH_4F – disolución acuosa al 9,5 en peso, se colocó en un matraz de tres bocas de PTFE de 500 ml y se hizo reaccionar con carbonato de calcio.

Los ensayos se realizaron usando una cantidad en exceso del 0,3 % en relación con la cantidad estequiométrica. En todos los ensayos realizados, la dispersión se dejó en agitación mecánica durante un tiempo comprendido entre 20 y 60 minutos, preferiblemente 30 minutos, en un baño de aceite a una temperatura de 80-90 °C.

El precipitado (CaF_2) se filtró mediante filtración a vacío a una presión relativa comprendida, por ejemplo, entre 50 mbar y 150 mbar, preferiblemente 100 mbar, con un filtro, por ejemplo un filtro de papel Whatman 42, se lavó y se secó en un horno a una temperatura de 110 °C y se analizó por XRF.

5 El rendimiento de la reacción es mayor del 95 % y el análisis cuantitativo del sólido muestra un porcentaje muy bajo de sílice residual (aproximadamente el 0,1 % de SiO_2). El agua de lavado de la fluorita no presenta flúor residual y se recupera amoníaco al 100 % en un sistema cerrado.

10 La figura 3 representa un diagrama de bloques del proceso para preparar fluorita sintética de alta pureza, como el proceso de la figura 1, pero sin purificación de la disolución de NH_4F .

La figura 4 representa un diagrama de bloques del proceso para preparar fluorita sintética de alta pureza, como el proceso de la figura 2, pero sin purificación de la disolución de NH_4F .

15 Las figuras 5, 6, 7 y 8 son vistas esquemáticas del aparato según la presente invención para preparar dicha fluorita sintética de alta pureza (CaF_2) según las realizaciones (R1, R2, R3 y R4), tal como se ejemplifica en las figuras 1, 2, 3 y 4, respectivamente.

20 En una tercera realización R3, el proceso según la presente invención se representa, a modo de ejemplo, sin limitar, por tanto, el alcance de la presente invención, en el diagrama de bloques de la figura 3 (diagrama de bloques simplificado de las etapas principales del proceso de la presente invención, que comprende la transformación de NH_4F en bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) y el uso de CaCO_3).

25 En resumen, dicha tercera realización R3 (figura 3 y figura 7) comprende las siguientes etapas:

1) Descomposición de ácido fluorosilícico (FSA) H_2SiF_6 FSA con amoníaco y separación de la sílice precipitada de la disolución de fluoruro de amonio NH_4F (R3F1).

30 2) Transformación de NH_4F en bifluoruro de amonio NH_4HF_2 mediante destilación a presión reducida (según la reacción B) y la consiguiente recuperación de una fracción de NH_3 mediante absorción en una disolución acuosa o condensación (R3F2).

35 3) Síntesis y precipitación de la fluorita sintética CaF_2 así obtenida mediante reacción de carbonato de calcio o hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con NH_4HF_2 y destilación simultánea del amoníaco libre para recuperar la fracción restante de NH_3 mediante absorción en una disolución acuosa o condensación (R3F3).

40 En una cuarta realización R4, el proceso según la presente invención se representa, a modo de ejemplo, sin limitar, por tanto, el alcance de la presente invención, en el diagrama de bloques de la figura 4 (diagrama de bloques simplificado de las etapas principales del proceso de la presente invención, que comprende la purificación de la disolución de NH_4F y el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

En resumen, dicha cuarta realización R4 (figura 4 y figura 8) comprende las siguientes etapas:

45 1) Descomposición de ácido fluorosilícico (FSA) H_2SiF_6 FSA con amoníaco y separación de la sílice precipitada de la disolución de fluoruro de amonio NH_4F (R2F1).

2) Purificación de la disolución de NH_4F mediante la dosificación de reactivos adecuados que permiten la eliminación, mediante precipitación y la consiguiente separación, de la sílice todavía presente en la disolución de NH_4F (R2F2).

50 3) Síntesis y precipitación de la fluorita sintética CaF_2 partiendo directamente de NH_4F en presencia de hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o carbonato de calcio (R2F3).

55 El aparato según la presente invención es capaz de producir, según el proceso dado a conocer y reivindicado en el presente documento, una fluorita sintética de alta pureza (CaF_2), clasificada como de "calidad de ácido", que puede usarse en la producción industrial de ácido fluorhídrico (HF), partiendo de ácido fluorosilícico (FSA) e hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.

60 La planta según la presente invención es capaz de producir una fluorita sintética de alta pureza (CaF_2) según el proceso descrito en dicha cuarta realización R4 (figura 4 y figura 8). La planta comprende:

Sección de almacenamiento y alimentación de reactivos

• D x01 (tanque de almacenamiento para el ácido fluorosilícico):

65 Tanque de polipropileno para almacenar el ácido fluorosilícico, dotado de una válvula rompedora de vacío. El tanque se instala dentro de un depósito de retención de polietileno aislado y dimensionado adecuadamente equipado con

boquillas de alimentación y extracción y un orificio de inspección.

• G x01 (bomba para extraer FSA de D x01):

5 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

• D x02 (tanque de almacenamiento de amoníaco):

10 Tanque hecho de acero al carbono, adecuado para almacenar amoníaco en disolución acuosa. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de una válvula rompedora de vacío, un depósito de retención de polietileno aislado y dimensionado adecuadamente equipado con boquillas de alimentación y extracción y un orificio de inspección.

• G x02 (bomba para extraer NH₃ de D x02):

15 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

Primera sección de reacción

20 • R x01 (reactor de hidrólisis de FSA):

Reactor de tipo DISCONTINUO, hecho de acero revestido (ebonita) o PP, termorregulado por E X01 y agitado por P x01. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación de reactivo y extracción de producto.

25 • E x01 (serpentín de enfriamiento R x01):

Hecho de SANICRO 28 (o similar) y suministrado con agua de enfriamiento procedente de la torre Z x01. Dimensionado para mantener la temperatura dentro de 50-60 °C.

30 • P x01 (agitador R x01):

Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Diseñado y dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos.

35 • G x04 (bomba para extraer la suspensión de R x01):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico simple.

40 • D x03 (tanque intermedio):

Tanque de compensación, hecho de acero revestido o PP, termorregulado por E x02 y agitado por Px02. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción.

45 G x03: (bomba para suministrar amoníaco a D x03)

• E x02 (serpentín de enfriamiento D x03):

50 Hecho de Sanicro 28 (o similar) y suministrado con agua de enfriamiento procedente de la torre Z x01. Dimensionado para mantener la temperatura dentro de 30 °C.

• Px02 (agitador D x03):

55 Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos (nitratos) y evitar la sedimentación de la sílice.

Primera sección de filtración

60 • Gx05 (bomba que suministra a F x01):

Bomba neumática de diafragma, suministrada con aire de instrumentos.

• F x01 (primer filtro prensa):

65 Filtro prensa automático, con placas y telas de polipropileno. Dotado de sistema de bandeja de goteo, escurrido y

soplado de membranas, lavado de telas y lavado de tortas. Equipado además con una campana de succión conectada a P x08.

- G x06 (bomba de lavado de tortas):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado, equipada con un sello mecánico simple.

- D x04 (tanque intermedio):

Hecho de acero revestido o PP. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción.

P x03: (agitador de D x04)

Segunda sección de reacción

- G x07 (bomba que suministra a R x02):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de acero revestido o PP, equipada con un sello mecánico simple.

- D x05 (silo de almacenamiento para hidróxido de calcio):

Hecho de acero al carbono, equipado con un respiradero dotado de un filtro de bolsa para la eliminación de polvo y un ventilador. Alimentado a partir de camiones cisterna por medio de un transportador neumático.

- T x01 (válvula giratoria)

- T x02 (transportador sin fin para extraer hidróxido de calcio):

Hecho de acero, equipado con una balanza capaz de pesar el hidróxido de calcio en una cantidad estequiométrica para el reactor R x02.

- R x02 (reactor para la formación de fluorita):

Reactor de tipo CSTR, hecho de acero revestido (ebonita) o PP y agitado por P x04. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación de reactivo y extracción de producto.

- P x04 (reactor agitador R x02):

Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos e impedir la sedimentación de la fluorita.

- G x08 (bomba de R x02 a D x06):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de acero revestido o PP, equipada con un sello mecánico simple.

- D x06 (tanque intermedio):

Tanque de compensación, hecho de acero revestido o PP, agitado por Px05. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción.

- P x05 (agitador D x06):

Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para impedir la sedimentación de la fluorita.

Segunda sección de filtración

- G x09 (bomba que suministra a F x02):

Bomba neumática de diafragma, suministrada con aire de instrumentos.

- F x02 (segundo filtro prensa):

Filtro prensa automático, con placas y telas de polipropileno. Dotado de sistema de bandeja de goteo, escurrido y soplado de membranas, lavado de telas y lavado de tortas. También debe proporcionarse una campana mantenida bajo succión por P x08.

5 D x07: silo para recoger fluorita sintética húmeda

- D x11 (tanque intermedio):

10 Hecho de acero al carbono. Mantenido bajo succión por P x09 y dotado boquillas de alimentación y extracción. Sirve como compensador para Cx01.

P x07: (tanque agitador D x11)

- G x14 (bomba de lavado de tortas):

15 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado, equipada con un sello mecánico simple.

Sección de recuperación de amoníaco

20 • G x11 (bomba que suministra aguas madre a C x01):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado (acero), equipado con un sello mecánico simple.

25 • C x01 (separador de amoníaco):

30 Hecho de acero al carbono, dotado de relleno (anillos Raschig metálicos de 1 pulgada) de boquillas de suministro en el cabezal y la parte inferior y un sistema para alimentar las aguas madre al cabezal. Mantenido bajo succión por P x09.

- E x03 (condensador):

35 Hecho de acero al carbono, del tipo horizontal con condensación en el lado de la carcasa. Suministrado en el lado del tubo con agua de enfriamiento procedente de la torre de agua Z x01.

- D x12 (tanque de acumulación):

Hecho de acero al carbono o PP, mantenido bajo succión por P x09.

40 • G x12 (bomba que suministra amoníaco condensado a D x02): Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

- P x09 (ventilador):

45 Ventilador axial. Presión utilizable tal como para garantizar la succión en C x01.

Sección de limpieza de respiraderos

50 • P x08 (ventilador):

Ventilador axial.

- D x10 (tanque de almacenamiento para H₂SO₄):

55 Tanques de polietileno pequeños de 1 m³.

- G x10 (bomba que suministra H₂SO₄ a C x02):

60 Bomba dosificadora.

- C x02 (depurador húmedo):

65 Hecho de PP, relleno de material plástico (anillos Raschig de 1 pulgada), equipado con tanque de recirculación de pH controlado. Sistema para alimentar agua ácida al cabezal. Mantenido bajo succión por P x08.

Z x01: (torre de enfriamiento)

G x13: bomba que suministra al circuito de enfriamiento desde Z x01

5 Sección de secado de fluorita

• B x01 (secador):

10 Horno giratorio, dotado de un quemador, sección de depuración de partículas de humo (ciclón), tolva de carga, transportadores sin fin para alimentar y extraer fluorita, motor reductor para variar la velocidad de rotación y pistones hidráulicos para variar la inclinación.

15 • T x03 A/B (transportadores sin fin para alimentar fluorita húmeda al horno giratorio):

transportadores sin fin de acero al carbono, equipados con un motor eléctrico, adecuados para alimentar fluorita al horno giratorio a una velocidad de flujo constante.

20 • T x04 (transportador sin fin de extracción):

transportador sin fin de acero al carbono, para extraer la fluorita granular del horno giratorio y alimentar el elevador de cangilones T x05. Equipado con un motor eléctrico que funciona a velocidad constante.

25 • T x05 (elevador de cangilones):

elevador de cangilones de acero, dotado de un motor eléctrico. Recibe la fluorita granular del transportador sin fin T x04 y alimenta el silo de almacenamiento D x08.

30 • T x06 (válvula giratoria):

válvula giratoria de acero. Regula la descarga de las partículas finas arrastradas y atrapadas en el ciclón D x09 a un depósito de almacenamiento por debajo.

35 • P x06 (ventilador):

ventilador axial, dotado de un motor eléctrico. Suministra el flujo de aire necesario para la combustión en el quemador de B x01.

40 • D x08 (silo de almacenamiento para fluorita granular):

silo de acero (o aluminio), adecuado para contener el producto granular. Alimentado desde una altura por el elevador de cangilones T x05. Dotado de un ventilador y una bolsa de filtro para ventilar a la atmósfera.

45 • D x09 (ciclón):

hecho de acero, recibe los humos calientes que salen del horno giratorio. Tiene el propósito de depurar y atrapar, mediante la fuerza centrífuga, las partículas finas arrastradas por la turbulencia presente dentro del horno.

50 1. El amoníaco presente en el tanque de almacenamiento D x02 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x02 y se envía al reactor discontinuo R x01. Posteriormente, el ácido fluorosilícico se envía al reactor desde el tanque D x01 por medio de la bomba centrífuga G x01. El reactor R x01, dotado del agitador P x01 y el serpentín de enfriamiento E x01, permite que la hidrólisis del ácido tenga lugar completamente, conduciendo a la formación de NH_4F y la precipitación de SiO_2 según la reacción A.

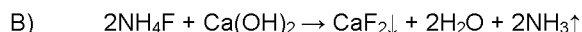
55 A) $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 6 \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{NH}_4\text{F} + \text{SiO}_2\downarrow$

1) La suspensión producida en R x01 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x04 y se envía al tanque intermedio D x03. La suspensión se mantiene bajo agitación con P x02 y se enfría mediante E x02. El pH de la disolución puede ajustarse apropiadamente a través de la adición, por medio de la bomba G x03, de amoníaco desde D x02.

60 2) La suspensión se extrae de D x03 por medio de la bomba centrífuga G x05 y se envía al filtro prensa F x01. Aquí, se retiene la sílice y las aguas madre se envían al tanque intermedio D x04 agitado por el agitador P x03. La torta de SiO_2 se lava con agua de proceso, enviada por medio de la bomba centrífuga G x06, con el fin de recuperar el flúor presente dentro de la torta. El agua de lavado se envía asimismo al tanque D x04.

65 3) Las aguas madre, extraídas de D x04, se envían por medio de la bomba centrífuga G x07 al reactor continuo R x02

(agitado por P x04). Simultáneamente, el transportador sin fin de pesaje T x02 transporta el hidrato de calcio extraído del silo D x05 por medio de la válvula giratoria T x01 al reactor R x02, donde tiene lugar la reacción B:



4) La suspensión producida en R x02 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x08 y se envía al tanque intermedio D x06 (agitado por medio de P x05).

5) Desde el tanque intermedio, la suspensión se extrae por medio de la bomba centrífuga G x09 y se envía al filtro prensa F x02. Aquí, se retiene la fluorita y las aguas madre se envían al tanque de compensación D x11, agitado por medio del agitador P x07. La torta de fluorita se lava con agua de proceso, por medio de la bomba G x14, para eliminar el amoníaco presente en la torta. El agua de lavado se envía también a D x11. La torta de fluorita húmeda se descarga del filtro F x02 y se transporta al silo de recogida D x07.

6) Las aguas madre en D x11 se componen de NH_3 en una disolución al 10 % en peso. Con el fin de reutilizarse como reactivo en A, deben concentrarse hasta el 25 % en peso. Por tanto, se extraen por medio de la bomba centrífuga G x11 y se envían al separador C x01, mantenido bajo succión por la bomba P x09. Este aparato es una columna empaquetada, alimentada en el cabezal con las aguas madre que contienen el amoníaco que va a concentrarse y en la parte inferior con una corriente de vapor a 2 bar, y dimensionada de modo que el producto de cabeza serán vapores que contienen NH_3 al 25 %, que luego se condensarán en E x03 y se acumularán en D x12. El producto residual consiste en el agua en exceso, que se enviará a la planta de tratamiento de agua.

El amoníaco al 25 %, condensado a una temperatura justo por encima de 30 °C, se extrae de D x12 por medio de la bomba centrífuga G x12 y se envía al tanque de almacenamiento D x02. El agua de enfriamiento para E x03, así como para E x01 y E x02, se suministra por la torre de enfriamiento Z x01, y se suministra al circuito por medio de la bomba G x13.

7) Los aparatos R x01, D x02, D x03, F x01, D x04, R x02, D x06, F x02 y D x11 se mantienen bajo succión por el ventilador P x08, para impedir la dispersión de vapores de NH_3 en la atmósfera. Las corrientes de ventilación se envían a la parte inferior de C x02, un depurador húmedo alimentado en la parte superior con una disolución de H_2SO_4 , almacenada en el tanque D x10, por medio de la bomba G x10, que tiene el propósito de atrapar el amoníaco presente en la corriente. Las corrientes de ventilación libres de amoníaco se emitirán, por tanto, a la atmósfera y se descargará una disolución que contiene sulfato de amonio formada dentro del depurador desde la parte inferior de la columna.

8) La fluorita húmeda expulsada del silo de recogida D x07 se transporta al interior del horno giratorio B x01 por medio del transportador sin fin de alimentación T x03A/B. El secado tiene lugar por contacto directo de los humos de combustión calientes con la fluorita húmeda. La rotación y la alta temperatura del horno promueven la formación de gránulos de fluorita secados. El flujo de aire necesario para la combustión se suministra por el ventilador P x06, mientras que el producto fino arrastrado por los humos que salen del horno B x01 se atrapa por el ciclón D x09 antes de enviarse al depurador C x02. La fluorita secada en forma de un polvo fino se descarga entonces del ciclón D x09 por medio de la válvula giratoria T x06, y puede recuperarse en la parte superior del proceso de secado. La fluorita secada, en forma de gránulos, se descarga entonces del horno en el transportador sin fin de extracción T x04 y se transporta al elevador de cangilones T x05 con el fin de almacenarse entonces en el silo de almacenamiento D x08.

La planta según la presente invención es capaz de producir una fluorita sintética de alta pureza (CaF_2) según el proceso descrito en dicha tercera realización R3 (figura 3 y figura 7). La planta comprende:

Sección de almacenamiento y alimentación de reactivos

- D x01 (tanque de almacenamiento para el ácido fluorosilícico):

Tanque de polipropileno para almacenar el ácido fluorosilícico, dotado de una válvula rompedora de vacío. El tanque se instala dentro de un depósito de retención de polietileno aislado y dimensionado adecuadamente equipado con boquillas de alimentación y extracción y un orificio de inspección.

- G x01 (bomba para extraer FSA de D x01):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

- D x02 (tanque de almacenamiento de amoníaco):

Tanque hecho de acero al carbono, adecuado para almacenar amoníaco en disolución acuosa. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de una válvula rompedora de vacío, un depósito de retención de polietileno aislado y dimensionado adecuadamente equipado con boquillas de alimentación y extracción y un orificio de inspección.

- G x02 (bomba para extraer NH_3 de D x02):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

5

Primera sección de reacción

- R x01 (reactor de hidrólisis de FSA):

10 Reactor de tipo DISCONTINUO, hecho de acero revestido (ebonita) o PP, termorregulado por E X01 y agitado por P x01. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación de reactivo y extracción de producto.

- E x01 (serpentín de enfriamiento R x01):

15 Hecho de SANICRO 28 (o similar) y suministrado con agua de enfriamiento procedente de la torre Z x01. Dimensionado para mantener la temperatura dentro de 50-60 °C.

- Px01 (agitador R x01):

20 Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Diseñado y dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos.

- G x04 (bomba para extraer la suspensión de R x01):

25 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico simple.

- D x03 (tanque intermedio):

30 Tanque de compensación, hecho de acero revestido o PP, termorregulado por E x02 y agitado por P x02. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción.

G x03: (bomba para suministrar amoníaco a D x03)

- E x02 (serpentín de enfriamiento D x03):

Hecho de Sanicro 28 (o similar) y suministrado con agua de enfriamiento procedente de la torre Z x01. Dimensionado para mantener la temperatura dentro de 30 °C.

- P x02 (agitador D x03):

Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos (nitratos) e impedir la sedimentación de la sílice.

45 Primera sección de filtración

- G x05 (bomba que suministra a F x01): Bomba neumática de diafragma, suministrada con aire de instrumentos.

- F x01 (primer filtro prensa):

50

Filtro prensa automático, con placas y telas de polipropileno. Dotado de sistema de bandeja de goteo, escurrido y soplado de membranas, lavado de telas y lavado de tortas. Equipado además con una campana de succión conectada a P x08.

- G x06 (bomba de lavado de tortas):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado, equipada con un sello mecánico simple.

- D x04 (evaporador):

Hecho de acero revestido. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción. El aumento de temperatura (hasta 130 °C) permite que el fluoruro de amonio se convierta en bifluoruro de amonio, que es más reactivo hacia CaCO_3 .

65

P x03: (evaporador agitador D x04)

- E x04 (camisa de calentamiento D x04):

Hecha de acero al carbono y suministrada con vapor. Dimensionada para llevar la temperatura dentro de D x04 hasta aproximadamente 130 °C.

Segunda sección de reacción

- G x07 (bomba que suministra a R x02):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de acero revestido o PP, equipada con un sello mecánico simple.

- D x05 (silo de almacenamiento para carbonato):

Hecho de acero al carbono, equipado con un respiradero dotado de un filtro de bolsa para la eliminación de polvo y un ventilador. Alimentado a partir de camiones cisterna por medio de un transportador neumático.

- T x01 (válvula giratoria)

- T x02 (transportador sin fin para extraer carbonato):

Hecho de acero, equipado con una balanza capaz de pesar el carbonato en una cantidad estequiométrica al reactor R x02.

- R x02 (reactor para la formación de fluorita):

reactor de tipo CSTR, hecho de acero revestido (ebonita) o PP y agitado por P x04. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado boquillas de alimentación de reactivo y extracción de producto.

- P x04 (reactor agitador R x02):

Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos y evitar la sedimentación de la fluorita.

- G x08 (bomba de R x02 a D x06):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de acero revestido o PP, equipada con un sello mecánico simple.

- D x06 (tanque intermedio):

Tanque de compensación, hecho de acero revestido o PP, agitado por Px05. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción.

- Px05 (agitador D x06):

Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para impedir la sedimentación de la fluorita.

Segunda sección de filtración

- G x09 (bomba que suministra a F x02):

Bomba neumática de diafragma, suministrada con aire de instrumentos.

- F x02 (segundo filtro prensa):

Filtro prensa automático, con placas y telas de polipropileno. Dotado de sistema con bandeja de goteo, escurrido y soplado de membranas, lavado de telas y lavado de tortas sistema. También debe proporcionarse una campana mantenida bajo succión por P x08.

D x07: silo para recoger fluorita sintética húmeda

- D x11 (tanque intermedio):

ES 2 978 861 T3

Hecho de acero al carbono. Mantenido bajo succión por P x09 y dotado de boquillas de alimentación y extracción. Sirve como compensador para Cx01.

P x07: tanque agitador D x11

• G x14 (bomba de lavado de tortas):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado, equipada con un sello mecánico simple.

Sección de recuperación de amoníaco

• G x11 (bomba que suministra aguas madre a C x01):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado (acero), equipada con un sello mecánico simple.

• C x01 (separador de amoníaco):

Hecho de acero al carbono, dotado de relleno (anillos Raschig metálicos de 1 pulgada), boquillas de alimentación superior e inferior y un sistema para alimentar las aguas madre al cabezal. Mantenido bajo succión por P x09.

• E x03 (condensador):

Hecho de acero al carbono, del tipo horizontal con condensación en el lado de la carcasa. Suministrado en el lado del tubo con agua de enfriamiento procedente de la torre de agua Z x01.

• D x14 (tanque de acumulación):

Hecho de acero al carbono o PP, mantenido bajo succión por P x09.

• G x12 (bomba que suministra amoníaco condensado a D x02):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

• P x09 (ventilador):

Ventilador axial. Cabezal tal como para garantizar succión en C x01.

Sección de limpieza de respiraderos

• P x08 (ventilador):

Ventilador axial.

• D x10 (tanque de almacenamiento para H₂SO₄):

Tanques de polietileno pequeños de 1 m³.

• G x10 (bomba que suministra H₂SO₄ a C x02):

Bomba dosificadora.

• C x02 (depurador húmedo):

Hecho de PP, relleno hecho de material plástico (anillos Raschig de 1 pulgada), equipado con tanque de recirculación de pH controlado. Sistema para alimentar agua ácida al cabezal. Mantenido bajo succión por P x08.

Z x01: (torre de enfriamiento)

G x13: bomba que suministra al circuito de enfriamiento desde Z x01

Sección de secado de fluorita

• B x01 (secador):

Horno giratorio, dotado de un quemador, sección de depuración de partículas de humo (ciclón),

5 tolva de carga, transportadores sin fin para alimentar y extraer fluorita, motor reductor para variar la velocidad de rotación y pistones hidráulicos para variar la inclinación.

• T x03 A/B (transportadores sin fin para alimentar fluorita húmeda al horno giratorio):

10 transportadores sin fin de acero al carbono, equipados con un motor eléctrico, adecuados para alimentar fluorita al horno giratorio a una velocidad de flujo constante.

• T x04 (transportador sin fin de extracción):

15 transportador sin fin de acero al carbono, para extraer la fluorita granular del horno giratorio y alimentar el elevador de cangilones T x05. Equipado con un motor eléctrico que funciona a velocidad constante.

• T x05 (elevador de cangilones):

20 elevador de cangilones de acero, dotado de un motor eléctrico. Recibe la fluorita granular del transportador sin fin T x04 y alimenta el silo de almacenamiento D x08.

• T x06 (válvula giratoria):

25 válvula giratoria de acero. Regula la descarga de las partículas finas arrastradas y atrapadas en el ciclón D x09 a un depósito de almacenamiento por debajo.

• P x06 (ventilador):

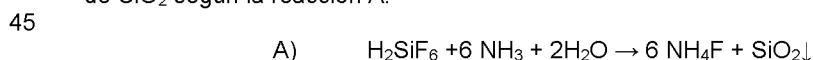
30 ventilador axial, dotado de un motor eléctrico. Suministra el flujo de aire necesario para la combustión en el quemador de B x01.

• D x08 (silo de almacenamiento para fluorita granular):

35 silo de acero (o aluminio), adecuado para contener el producto granular. Alimentado desde una altura por el elevador de cangilones T x05. Dotado de un ventilador y una bolsa de filtro para ventilar a la atmósfera.

• D x09 (ciclón): hecho de acero, recibe los humos calientes que salen del horno giratorio. Tiene el propósito de depurar y atrapar, mediante la fuerza centrífuga, las partículas finas arrastradas por la turbulencia presente dentro del horno.

40 1) El amoníaco presente en el tanque de almacenamiento D x02 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x02 y se envía al reactor discontinuo R x01. Posteriormente, el ácido fluorosilícico se envía desde D x01 hasta el reactor por medio de la bomba centrífuga G x01. El reactor R x01, dotado del agitador P x01 y el serpentín de enfriamiento E x01, permite que la hidrólisis del ácido tenga lugar completamente, conduciendo a la formación de NH_4F y la precipitación de SiO_2 según la reacción A.

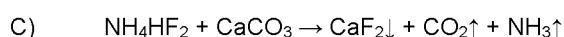


50 1) La suspensión producida en R x01 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x04 y se envía al tanque intermedio D x03. La suspensión se mantiene bajo agitación con P x02 y se enfría mediante E x02. El pH de la disolución puede ajustarse apropiadamente a través de la adición, por medio de la bomba G x03, de amoníaco desde D x02.

55 2) La suspensión se extrae de D x03 por medio de la bomba centrífuga G x05 y se envía al filtro prensa F x01. Aquí, se retiene la sílice y las aguas madre se envían al intercambiador/evaporador D x04, que consiste en un agitador P x03 y una camisa de calentamiento E x04. En esta etapa, el fluoruro de amonio, llevado a aproximadamente 130 °C mediante una corriente de vapor, se degrada en bifluoruro de amonio (más reactivo hacia carbonato de calcio), liberando un mol de NH_3 (reacción B). La torta de SiO_2 se lava con agua de proceso, enviada por medio de la bomba centrífuga G x06, con el fin de recuperar el flúor presente dentro de la torta. El agua de lavado se envía asimismo al tanque D x04.



65 3) Las aguas madre, extraídas de D x04, se envían por medio de la bomba centrífuga G x07 al reactor continuo R x02 (agitado por P x04). Simultáneamente, el transportador sin fin de pesaje T x02 transporta el carbonato de calcio extraído del silo D x05 por medio de la válvula giratoria T x01 al reactor R x02, donde tiene lugar la reacción C:



4) La suspensión producida en R x02 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x08 y se envía al tanque intermedio D x06 (agitado por medio de P x05).

5) Desde el tanque intermedio, la suspensión se extrae por medio de la bomba centrífuga G x09 y se envía al filtro prensa F x02. Aquí, se retiene la fluorita y las aguas madre se envían al tanque de compensación D x11, agitado por el agitador P x07. La torta de fluorita se lava con agua de proceso, por medio de la bomba G x14, para eliminar el amoníaco presente en la torta. El agua de lavado se envía también a D x11. La torta de fluorita lavada húmeda se descarga del filtro y se transporta al silo de almacenamiento D x07.

6) Las aguas madre en D x11 se componen de NH_3 en una disolución al 10 % en peso. Con el fin de reutilizarse como reactivo en A, deben concentrarse hasta el 25 % en peso. Por tanto, se extraen por medio de la bomba centrífuga G x11 y se envían al separador C x01, mantenido bajo succión por la bomba P x09. Este aparato es una columna empaquetada, alimentada en la parte superior con las aguas madre que contienen el amoníaco que va a concentrarse y en la parte inferior con una corriente de vapor a 2 bar, y dimensionada de modo que el producto de cabeza serán vapores que contienen NH_3 al 25 %, que luego se condensarán en E x03 y se acumularán en D x14. El producto residual consiste en el agua en exceso, que se enviará a la planta de tratamiento de agua.

El amoníaco al 25 %, condensado a una temperatura justo por encima de 30 °C, se extrae de D x14 por medio de la bomba centrífuga G x12 y se envía al tanque de almacenamiento D x02. El agua de enfriamiento para E x03, así como para E x01 y E x02, se suministra por la torre de enfriamiento Z x01 y se introduce en el circuito por medio de la bomba G x13.

7) Los aparatos R x01, D x02, D x03, F x01, D x04, R x02, D x06, F x02 y D x11 se mantienen bajo succión por el ventilador P x08, para impedir la dispersión de vapores de NH_3 en la atmósfera. Las corrientes de ventilación se envían a la parte inferior de C x02, un depurador húmedo alimentado en la parte superior por medio de la bomba G x10 con una disolución de H_2SO_4 , almacenada en el tanque D x10 y que tiene el propósito de atrapar el amoníaco presente en la corriente. Las corrientes de ventilación libres de amoníaco se emitirán por tanto a la atmósfera y se descargará una disolución que contiene sulfato de amonio formada dentro del depurador desde la parte inferior de la columna.

8) La fluorita húmeda expulsada del silo de recogida D x07 se transporta al interior del horno giratorio B x01 por medio del transportador sin fin de alimentación T x03A/B. El secado tiene lugar por contacto directo de los humos de combustión calientes con la fluorita húmeda. La rotación y la alta temperatura del horno promueven la formación de gránulos de fluorita secados. El flujo de aire necesario para la combustión se suministra por el ventilador P x06, mientras que el producto fino arrastrado por los humos que salen del horno B x01 se atrapa por el ciclón D x09 antes de enviarse al depurador C x02. La fluorita secada en forma de un polvo fino se descarga entonces del ciclón D x09 por medio de la válvula giratoria T x06, y puede recuperarse en la parte superior del proceso de secado. La fluorita secada, en forma de gránulos, se descarga entonces del horno en el transportador sin fin de extracción T x04 y se transporta al elevador de cangilones T x05 con el fin de almacenarse entonces en el silo de almacenamiento D x08.

La planta según la presente invención es capaz de producir una fluorita sintética de alta pureza (CaF_2) según el proceso descrito en dicha segunda realización R2 (figura 2 y figura 6). La planta comprende:

Sección de almacenamiento y alimentación de reactivos

- D x01 (tanque de almacenamiento para el ácido fluorosilícico):

Tanque de polipropileno para almacenar el ácido fluorosilícico, dotado de una válvula rompedora de vacío. El tanque se instala dentro de un depósito de retención de polietileno aislado y dimensionado adecuadamente equipado con boquillas de alimentación y extracción y un orificio de inspección.

- G x01 (bomba para extraer FSA de D x01):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

- D x02 (tanque de almacenamiento de amoníaco):

Tanque hecho de acero al carbono, adecuado para almacenar amoníaco en disolución acuosa. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de una válvula rompedora de vacío, un depósito de retención de polietileno aislado y dimensionado adecuadamente equipado con boquillas de alimentación y extracción y un orificio de inspección.

- G x02 (bomba para extraer NH_3 de D x02):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

Primera sección de reacción

- 5 • R x01 (reactor de hidrólisis de FSA): reactor de tipo DISCONTINUO, hecho de acero revestido (ebonita) o PP, termorregulado por E x01 y agitado por P x01. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación de reactivo y extracción de producto.
- E x01 (serpentín de enfriamiento R x01):
- 10 Hecho de SANICRO 28 (o similar) y suministrado con agua de enfriamiento procedente de la torre Z x01. Dimensionado para mantener la temperatura dentro de 50-60 °C.
- P x01 (agitador R x01):
- 15 Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Diseñado y dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos.
- G x04 (bomba para extraer la suspensión de R x01):
- 20 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico simple.
- D x05 (tanque intermedio):
- 25 Tanque de compensación, hecho de acero revestido o PP, termorregulado por E x02 y agitado por Px02. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción.
- E x02 (serpentín de enfriamiento D x05):
- 30 Hecho de Sanicro 28 (o similar) y suministrado con agua de enfriamiento procedente de la torre Z x01. Dimensionado para mantener la temperatura dentro de 30 °C.
- Px02 (agitador P x05):
- 35 Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos (nitratos) y evitar la sedimentación de la sílice.
- Dx03 y Dx04 (tanque de almacenamiento para $Mg(NO_3)_2$ y $Fe(NO_3)_3$ en disolución):
- 40 Tanques de polietileno pequeños de 1 m³.
- G x03: (bomba para suministrar amoníaco a D x05)
- G x05 y G x06 (bombas de extracción de nitrato):
- 45 Bombas dosificadoras pequeñas.

Primera sección de filtración

- 50 • G x07 (bomba que suministra a F x01):
- Bomba neumática de diafragma, suministrada con aire de instrumentos.
- F x01 (primer filtro prensa): Filtro prensa automático, con placas y telas de polipropileno. Dotado de sistema de bandeja de goteo, escurrido y soplado de membranas, lavado de telas y lavado de tortas. Equipado además con una campana de succión conectada a P x08.
- G x08 (bomba de lavado de tortas):
- 60 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado, equipada con un sello mecánico simple.
- D x06 (tanque intermedio):
- 65 Hecho de acero revestido o PP. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción.

P x03 (tanque agitador D x06)

Segunda sección de reacción

- 5 • G x09 (bomba que suministra a R x02):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de acero revestido o PP, equipada con un sello mecánico simple.

- 10 • D x07 (silo de almacenamiento para hidróxido de calcio):

Hecho de acero al carbono, equipado con un respiradero dotado de un filtro de bolsa para la eliminación de polvo y un ventilador. Alimentado a partir de camiones cisterna por medio de un transportador neumático.

- 15 • T x01 (válvula giratoria)

- T x02 (transportador sin fin para extraer hidróxido de calcio):

20 Hecho de acero, equipado con una balanza capaz de pesar el hidróxido de calcio en una cantidad estequiométrica al reactor R x02.

- R x02 (reactor para la formación de fluorita):

25 Reactor de tipo CSTR, hecho de acero revestido (ebonita) o PP y agitado por P x04. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación de reactivo y extracción de producto.

- P x04 (reactor agitador R x02):

30 Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos y evitar la sedimentación de la fluorita.

- G x10 (bomba de R x02 a D x08):

35 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de acero revestido o PP, equipada con un sello mecánico simple.

- D x08 (tanque intermedio):

40 Tanque de compensación, hecho de acero revestido o PP, agitado por Px05. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción.

- P x05 (agitador D x08):

45 Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para impedir la sedimentación de la fluorita.

Segunda sección de filtración

- 50 • G x11 (bomba que suministra a F x02):

Bomba neumática de diafragma, suministrada con aire de instrumentos.

- F x02 (segundo filtro prensa):

55 Filtro prensa automático, con placas y telas de polipropileno. Dotado de sistema de bandeja de goteo, escurrido y soplado de membranas, lavado de telas y lavado de tortas. También debe proporcionarse una campana mantenida bajo succión por P x08.

D x09: silo para recoger fluorita sintética húmeda

- 60 • D x13 (tanque intermedio):

Hecho de acero al carbono. Mantenido bajo succión por P x09 y dotado de boquillas de alimentación y extracción. Sirve como compensador para Cx01.

65 P x07: tanque agitador D x13

- G x16 (bomba de lavado de tortas):

5 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado, equipada con un sello mecánico simple.

Sección de recuperación de amoníaco

- G x13 (bomba que suministra aguas madre a C x01):

10 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado (acero), equipada con un sello mecánico simple.

- C x01 (separador de amoníaco):

15 Hecho de acero al carbono, dotado de relleno (anillos Raschig metálicos de 1 pulgada), boquillas de alimentación superior e inferior y un sistema para alimentar las aguas madre al cabezal. Mantenido bajo succión por P x09.

- E x03 (condensador):

20 Hecho de acero al carbono, del tipo horizontal con condensación en el lado de la carcasa. Suministrado en el lado del tubo con agua de enfriamiento procedente de la torre de agua Z x01.

- D x14 (tanque de acumulación):

25 Hecho de acero al carbono o PP, mantenido bajo succión por P x09.

- G x14 (bomba que suministra amoníaco condensado a D x02):

30 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipado con un sello mecánico doble enrasado.

- P x09 (ventilador):

35 Ventilador axial. Cabezal tal como para garantizar succión en C x01.

Sección de limpieza de respiraderos

- P x08 (ventilador):

40 Ventilador axial.

- D x12 (tanque de almacenamiento para H_2SO_4):

45 Tantes de polietileno pequeños de 1 m³.

- G x12 (bomba que suministra H_2SO_4 a C x02):

Bomba dosificadora.

50

- C x02 (depurador húmedo):

Hecho de PP, relleno hecho de material plástico (anillos Raschig de 1 pulgada), equipado con tanque de recirculación de pH controlado. Sistema para alimentar agua ácida al cabezal. Mantenido bajo succión por P x08.

55 Z x01: (torre de enfriamiento)

G x15: bomba que suministra al circuito de enfriamiento desde Z x01

60 Sección de secado de fluorita

- B x01 (secador):

65 Horno giratorio, dotado de un quemador, sección de depuración de partículas de humo (ciclón), tolva de carga, transportadores sin fin para alimentar y extraer fluorita, motor reductor para variar la velocidad de

rotación y pistones hidráulicos para variar la inclinación.

• T x03 A/B (transportadores sin fin para alimentar fluorita húmeda al horno giratorio):

5 transportadores sin fin de acero al carbono, equipados con un motor eléctrico, adecuados para alimentar fluorita al horno giratorio a una velocidad de flujo constante.

• T x04 (transportador sin fin de extracción):

10 transportador sin fin de acero al carbono, para extraer la fluorita granular del horno giratorio y alimentar el elevador de cangilones T x05. Equipado con un motor eléctrico que funciona a velocidad constante.

• T x05 (elevador de cangilones):

15 elevador de cangilones de acero, dotado de un motor eléctrico. Recibe la fluorita granular del transportador sin fin T x04 y alimenta el silo de almacenamiento D x10.

• T x06 (válvula giratoria):

20 válvula giratoria de acero. Regula la descarga de las partículas finas arrastradas y atrapadas en el ciclón D x11 a un depósito de almacenamiento por debajo.

• P x06 (ventilador):

25 ventilador axial, dotado de un motor eléctrico. Suministra el flujo de aire necesario para la combustión en el quemador de B x01.

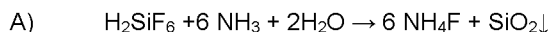
• D x10 (silo de almacenamiento para fluorita granular):

30 silo de acero (o aluminio), adecuado para contener el producto granular. Alimentado desde una altura por el elevador de cangilones T x05. Dotado de un ventilador y una bolsa de filtro para ventilar a la atmósfera.

• D x11 (ciclón):

35 hecho de acero, recibe los humos calientes que salen del horno giratorio. Tiene el propósito de depurar y atrapar, mediante la fuerza centrífuga, las partículas finas arrastradas por la turbulencia presente dentro del horno.

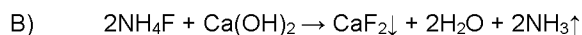
1) El amoníaco presente en el tanque de almacenamiento D x02 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x02 y se envía al reactor discontinuo R x01. Posteriormente, el ácido fluorosilícico se envía desde D x01 hasta el reactor por medio de la bomba centrífuga G x01. El reactor R x01, dotado del agitador P x01 y el serpentín de enfriamiento E x01, permite que la hidrólisis del ácido tenga lugar completamente, conduciendo a la formación de NH_4F y la precipitación de SiO_2 según la reacción A.



2) La suspensión producida en R x01 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x04 y se envía al tanque intermedio D x05. La suspensión se mantiene bajo agitación con P x02 y se enfría por E x02. En esta etapa, también se alimenta una disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ desde D x02 y D x04 mediante las bombas G x05 y G x06, respectivamente. El pH de la disolución puede ajustarse apropiadamente a través de la adición, por medio de la bomba G x03, de amoníaco desde D x02.

3) La suspensión se extrae de D x05 por medio de la bomba centrífuga G x07 y se envía al filtro prensa F x01. Aquí, se retiene la sílice y las aguas madre se envían al tanque intermedio D x06, mantenido bajo agitación constante por el agitador P x03. La torta de SiO_2 se lava con agua de proceso, enviada por medio de la bomba centrífuga G x08, con el fin de recuperar el flúor presente dentro de la torta. El agua de lavado se envía asimismo al tanque D x06.

4) Las aguas madre, extraídas de D x06, se envían por medio de la bomba centrífuga G x09 al reactor continuo R x02 (agitado por P x04). Simultáneamente, el transportador sin fin de pesaje T x02 transporta el hidrato de calcio extraído del silo D x07 por medio de la válvula giratoria T x01 al reactor R x02, donde tiene lugar la reacción B:



5) La suspensión producida en R x02 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x10 y se envía al tanque intermedio D x08 (agitado por medio de P x05).

6) Desde el tanque intermedio D x08, la suspensión se extrae por medio de la bomba centrífuga G x11 y se envía al

filtro prensa F x02. Aquí, se retiene la fluorita y las aguas madre se envían al tanque de compensación D x13, mantenido bajo agitación constante por el agitador P x07. La torta de fluorita se lava con agua de proceso para eliminar el amoníaco presente en la torta, por medio de la bomba G x16. El agua de lavado se envía también a D x13. La torta de fluorita húmeda se descarga del filtro F x02 y se transporta al silo de recogida D x09.

7) Las aguas madre en D x13 se componen de NH_3 en una disolución al 10 % en peso. Con el fin de reutilizarse como reactivo en A, deben concentrarse hasta el 25 % en peso. Por tanto, se extraen por medio de la bomba centrífuga G x13 y se envían al separador C x01, mantenido bajo succión por la bomba P x09. Este aparato es una columna empaquetada, alimentada en la parte superior con las aguas madre que contienen el amoníaco que va a concentrarse y en la parte inferior con una corriente de vapor a 2 bar, y dimensionada de modo que el producto de cabeza serán vapores que contienen NH_3 al 25 %, que luego se condensarán en E x03 y se acumularán en D x14. El producto residual consiste en el agua en exceso, que se enviará a la planta de tratamiento de agua.

El amoníaco al 25 %, condensado a una temperatura justo por encima de 30 °C, se extrae de D x14 por medio de la bomba centrífuga G x14 y se envía al tanque de almacenamiento D x02. El agua de enfriamiento para E x03, así como para E x01 y E x02, se suministra por la torre de enfriamiento Z x01, que suministra al circuito por medio de la bomba G x15.

8) Los aparatos R x01, D x02, D x05, F x01, D x06, R x02, D x08, F x02 y D x13 se mantienen bajo succión por el ventilador P x08, para impedir la dispersión de vapores de NH_3 en la atmósfera. Las corrientes de ventilación se envían a la parte inferior de C x02, un depurador húmedo alimentado en la parte superior con una disolución de H_2SO_4 , almacenada en el tanque D x12 y alimentada por medio de la bomba G x12, que tiene el propósito de atrapar el amoníaco presente en la corriente. Las corrientes de ventilación libres de amoníaco se emitirán, por tanto, a la atmósfera y se descargará una disolución que contiene sulfato de amonio formada dentro del depurador desde la parte inferior de la columna.

9) La fluorita húmeda expulsada del silo de recogida D x09 se transporta al interior del horno giratorio B x01 por medio del transportador sin fin de alimentación T x03A/B. El secado tiene lugar por contacto directo de los humos de combustión calientes con la fluorita húmeda. La rotación y la alta temperatura del horno promueven la formación de gránulos de fluorita secados. El flujo de aire necesario para la combustión se suministra por el ventilador P x06, mientras que el producto fino arrastrado por los humos que salen del horno B x01 se atrapa por el ciclón D x11 antes de enviarse al depurador C x02. La fluorita secada en forma de un polvo fino se descarga entonces del ciclón D x11 por medio de la válvula giratoria T x06, y puede recuperarse en la parte superior del proceso de secado. La fluorita secada, en forma de gránulos, se descarga entonces del horno en el transportador sin fin de extracción T x04 y se transporta al elevador de cangilones T x05 con el fin de almacenarse entonces en el silo de almacenamiento D x10.

La planta según la presente invención es capaz de producir una fluorita sintética de alta pureza (CaF_2) según el proceso descrito en dicha primera realización R1 (figura 1 y figura 5). La planta comprende:

Sección de almacenamiento y alimentación de reactivos

- D x01 (tanque de almacenamiento para el ácido fluorosilícico):

Tanque de polipropileno para almacenar el ácido fluorosilícico, dotado de una válvula rompedora de vacío. El tanque se instala dentro de un depósito de retención de polietileno aislado y dimensionado adecuadamente equipado con boquillas de alimentación y extracción y un orificio de inspección.

- G x01 (bomba para extraer FSA de D x01):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

- D x02 (tanque de almacenamiento de amoníaco):

Tanque hecho de acero al carbono, adecuado para almacenar amoníaco en disolución acuosa. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de una válvula rompedora de vacío, un depósito de retención de polietileno aislado y dimensionado adecuadamente equipado con boquillas de alimentación y extracción, y un orificio de inspección.

- G x02 (bomba para extraer NH_3 de D x02):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

Primera sección de reacción

- R x01 (reactor de hidrólisis de FSA): reactor de tipo DISCONTINUO, hecho de acero revestido (ebonita) o PP,

termorregulado por E x01 y agitado por P x01. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación de reactivo y extracción de producto.

- E x01 (serpentín de enfriamiento R x01):

Hecho de SANICRO 28 (o similar) y suministrado con agua de enfriamiento procedente de la torre Z x01. Dimensionado para mantener la temperatura dentro de 50-60 °C.

- P x01 (agitador R x01):

Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Diseñado y dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos.

- G x04 (bomba para extraer la suspensión de R x01):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico simple.

- D x05 (tanque intermedio):

Tanque de compensación, hecho de acero revestido o PP, termorregulado por E x02 y agitado por Px02. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción.

- E x02 (serpentín de enfriamiento D x05):

Hecho de Sanicro 28 (o similar) y suministrado con agua de enfriamiento procedente de la torre Z x01. Dimensionado para mantener la temperatura dentro de 30 °C.

- P x02 (agitador P x05):

Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos (nitratos) y evitar la sedimentación de la sílice.

- Dx03 y Dx04 (tanque de almacenamiento para $Mg(NO_3)_2$ y $Fe(NO_3)_3$ en disolución):

Tanques de polietileno pequeños de 1 m³.

G x03: (bomba para suministrar amoníaco a D x05)

- G x05 y G x06 (bombas de extracción de nitrato):

Bombas dosificadoras pequeñas.

Primera sección de filtración

- G x07 (bomba que suministra a F x01):

Bomba neumática de diafragma, suministrada con aire de instrumentos.

- F x01 (primer filtro prensa):

Filtro prensa automático, con placas y telas de polipropileno. Dotado de sistema de bandeja de goteo, escurrido y soplado de membranas, lavado de telas y lavado de tortas. Equipado además con una campana de succión conectada a P x08.

- G x08 (bomba de lavado de tortas):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado, equipada con un sello mecánico simple.

- D x06 (evaporador):

Hecho de acero revestido. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción. El aumento de temperatura (hasta 130 °C) permite que el fluoruro de amonio se convierta en bifluoruro de amonio, que es más reactivo hacia $CaCO_3$.

- E x04 (camisa de calentamiento D x06):

Hecho de acero al carbono y suministrado con vapor. Dimensionado para llevar la temperatura dentro de D x06 hasta aproximadamente 130 °C.

- P x03: (evaporador agitador D x06)

Segunda sección de reacción

- G x09 (bomba que suministra a R x02):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de acero revestido o PP, equipada con un sello mecánico simple.

- D x07 (silo de almacenamiento para carbonato):

Hecho de acero al carbono, equipado con un respiradero dotado de un filtro de bolsa para la eliminación de polvo y un ventilador. Alimentado a partir de camiones cisterna por medio de un transportador neumático.

- T x01 (válvula giratoria)

- T x02 (transportador sin fin para extraer carbonato):

Hecho de acero, equipado con una balanza capaz de pesar el carbonato en una cantidad estequiométrica al reactor R x02.

- R x02 (reactor para la formación de fluorita):

Reactor de tipo CSTR, hecho de acero revestido (ebonita) o PP y agitado por P x04. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación de reactivo y extracción de producto.

- P x04 (reactor agitador R x02):

Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para permitir un contacto adecuado entre los reactivos y evitar la sedimentación de la fluorita.

- G x10 (bomba de R x02 a D x08):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de acero revestido o PP, equipado con un sello mecánico simple.

- D x08 (tanque intermedio):

Tanque de compensación, hecho de acero revestido o PP, agitado por Px05. Mantenido bajo succión por P x08 y dotado de boquillas de alimentación y extracción.

- P x05 (agitador D x08):

Hecho de Sanicro 28 (o similar), accionado por un motor eléctrico. Dimensionado para impedir la sedimentación de la fluorita.

Segunda sección de filtración

- G x11 (bomba que suministra a F x02):

Bomba neumática de diafragma, suministrada con aire de instrumentos.

- F x02 (segundo filtro prensa):

Filtro prensa automático, con placas y telas de polipropileno. Dotado de sistema de bandeja de goteo, escurrido y soplado de membranas, lavado de telas y lavado de tortas. También debe proporcionarse una campana mantenida bajo succión por P x08.

D x09: silo para recoger fluorita sintética húmeda

- D x13 (tanque intermedio):

Hecho de acero al carbono. Mantenido bajo succión por P x09 y dotado de boquillas de alimentación y extracción. Sirve como compensador para Cx01.

5 P x07: tanque agitador D x13

- G x16 (bomba de lavado de tortas):

10 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado, equipada con un sello mecánico simple.

Sección de recuperación de amoníaco

15 • G x13 (bomba que suministra aguas madre a C x01):

Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un impulsor y cuerpo de hierro colado (acero), equipada con un sello mecánico simple.

20 • C x01 (separador de amoníaco):

Hecho de acero al carbono, dotado de relleno (anillos Raschig metálicos de 1 pulgada), boquillas de alimentación superior e inferior y un sistema para alimentar las aguas madre al cabezal. Mantenido bajo succión por P x09.

25 • E x03 (condensador):

Hecho de acero al carbono, del tipo horizontal con condensación en el lado de la carcasa. Suministrado en el lado del tubo con agua de enfriamiento procedente de la torre de agua Z x01.

30 • D x14 (tanque de acumulación):

Hecho de acero al carbono o PP, mantenido bajo succión por P x09.

- G x14 (bomba que suministra amoníaco condensado a D x02):

35 Bomba centrífuga instalada horizontalmente, con un cuerpo e impulsor hechos de polipropileno o acero revestido. Equipada con un sello mecánico doble enrasado.

- P x09 (ventilador):

40 Ventilador axial. Cabezal tal como para garantizar succión en C x01.

Sección de limpieza de respiraderos

45 • P x08 (ventilador):

Ventilador axial.

- D x12 (tanque de almacenamiento para H₂SO₄):

50 Tanques de polietileno pequeños de 1 m³.

- G x12 (bomba que suministra H₂SO₄ a C x02):

Bomba dosificadora.

55 • C x02 (depurador húmedo):

Hecho de PP, relleno hecho de material plástico (anillos Raschig de 1 pulgada), equipado con tanque de recirculación de pH controlado. Sistema para alimentar agua ácida al cabezal. Mantenido bajo succión por P x08.

60 Z x01: (torre de enfriamiento)

G x15: bomba que suministra al circuito de enfriamiento desde Z x01

65 Sección de secado de fluorita

- B x01 (secador):

Horno giratorio, dotado de un quemador, sección de depuración de partículas de humo (ciclón),

- 5 tolva de carga, transportadores sin fin para alimentar y extraer fluorita, motor reductor para variar la velocidad de rotación y pistones hidráulicos para variar la inclinación.

- T x03 A/B (transportadores sin fin para alimentar fluorita húmeda al horno giratorio):

- 10 transportadores sin fin de acero al carbono, equipados con un motor eléctrico, adecuados para alimentar fluorita al horno giratorio a una velocidad de flujo constante.

- T x04 (transportador sin fin de extracción):

- 15 transportador sin fin de acero al carbono, para extraer la fluorita granular del horno giratorio y alimentar el elevador de cangilones T x05. Equipado con un motor eléctrico que funciona a velocidad constante.

- T x05 (elevador de cangilones):

- 20 elevador de cangilones de acero, dotado de un motor eléctrico. Recibe la fluorita granular del transportador sin fin T x04 y alimenta el silo de almacenamiento D x10.

- T x06 (válvula giratoria):

- 25 válvula giratoria de acero. Regula la descarga de las partículas finas arrastradas y atrapadas en el ciclón D x11 a un depósito de almacenamiento por debajo.

- P x06 (ventilador):

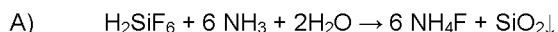
- 30 ventilador axial, dotado de un motor eléctrico. Suministra el flujo de aire necesario para la combustión en el quemador de B x01.

- D x10 (silo de almacenamiento para fluorita granular):

- 35 silo de acero (o aluminio), adecuado para contener el producto granular. Alimentado desde una altura por el elevador de cangilones T x05. Dotado de un ventilador y una bolsa de filtro para ventilar a la atmósfera.

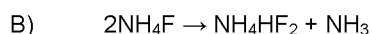
- D x11 (ciclón): hecho de acero, recibe los humos calientes que salen del horno giratorio. Tiene el propósito de depurar y atrapar, mediante la fuerza centrífuga, las partículas finas arrastradas por la turbulencia presente dentro del horno.

- 40 1) El amoníaco presente en el tanque de almacenamiento D x02 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x02 y se envía al reactor discontinuo R x01. Posteriormente, el ácido fluorosilícico se envía al reactor por medio de la bomba centrífuga G x01. El reactor R x01, dotado del agitador P x01 y el serpentín de enfriamiento E x01, permite que la hidrólisis del ácido tenga lugar completamente, conduciendo a la formación de NH_4F y la precipitación de SiO_2 según la reacción A.



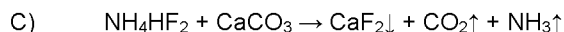
- 50 2) La suspensión producida en R x01 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x04 y se envía al tanque intermedio D x05. La suspensión se mantiene bajo agitación con P x02 y se enfría por E x02. En esta etapa, se alimenta una disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ desde D x02 y D x04 por las bombas G x05 y G x06, respectivamente. El pH de la disolución puede ajustarse apropiadamente a través de la adición, por medio de la bomba G x03, de amoníaco desde D x02.

- 55 3) La suspensión se extrae de D x05 por medio de la bomba centrífuga G x07 y se envía al filtro prensa F x01. Aquí, se retiene la sílice y las aguas madre se envían al intercambiador/evaporador D x06, que consiste en un agitador P x03 y una camisa de calentamiento E x04. En esta etapa, el fluoruro de amonio, llevado hasta aproximadamente 130°C mediante una corriente de vapor, se degrada en bifluoruro de amonio (más reactivo hacia carbonato de calcio), liberando un mol de NH_3 (reacción B). La torta de SiO_2 se lava con agua de proceso, enviada por medio de la bomba centrífuga G x08, con el fin de recuperar el flúor presente dentro de la torta. El agua de lavado se envía, asimismo, al tanque D x06.



- 65 4) Las aguas madre, extraídas de D x06, se envían por medio de la bomba centrífuga G x09 al reactor continuo R x02 (agitado por P x04). Simultáneamente, el transportador sin fin de pesaje T x02 transporta el carbonato de calcio

extraído del silo D x07 por medio de la válvula giratoria T x01 al reactor R x02, donde tiene lugar la reacción C:



5) La suspensión producida en R x02 se extrae por medio de la bomba centrífuga G x10 y se envía al tanque intermedio D x08 (agitado por medio de P x05).

6) Desde el tanque intermedio, la suspensión se extrae por medio de la bomba centrífuga G x11 y se envía al filtro prensa F x02. Aquí, se retiene la fluorita y las aguas madre se envían al tanque de compensación D x13 agitado por el agitador P x07. La torta de fluorita se lava con agua de proceso, por medio de la bomba G x16, para eliminar el amoníaco presente en la torta. El agua de lavado se envía también a D x13. La torta de fluorita húmeda descargada del filtro F x02 se transporta al silo de almacenamiento D x09.

7) Las aguas madre en D x13 se componen de NH_3 en una disolución al 10 % en peso. Con el fin de reutilizarse como reactivo en A, deben concentrarse hasta el 25 % en peso. Por tanto, se extraen por medio de la bomba centrífuga G x13 y se envían al separador C x01, mantenido bajo succión por la bomba P x09. Este aparato es una columna empaquetada, alimentada en la parte superior con las aguas madre que contienen el amoníaco que va a concentrarse y en la parte inferior con una corriente de vapor a 2 bar, y dimensionada de modo que el producto de cabeza serán vapores que contienen NH_3 al 25 %, que luego se condensarán en E x03 y se acumularán en D x14. El producto residual consiste en el agua en exceso, que se enviará a la planta de tratamiento de agua.

El amoníaco al 25 %, condensado a una temperatura justo por encima de 30 °C, se extrae de D x14 por medio de la bomba centrífuga G x14 y se envía al tanque de almacenamiento D x02. El agua de enfriamiento para E x03, así como para E x01 y E x02, se suministra por la torre de enfriamiento Z x01 y se suministra al circuito por medio de la bomba G x15

8) Los aparatos R x01, D x02, D x05, F x01, D x06, R x02, D x08, F x02 y D x13 se mantienen bajo succión por el ventilador P x08, para impedir la dispersión de vapores de NH_3 en la atmósfera. Las corrientes de ventilación se envían a la parte inferior de C x02, un depurador húmedo alimentado en la parte superior, por medio de la bomba G x12, con una disolución de H_2SO_4 , almacenada en el tanque D x12, que tiene el propósito de atrapar el amoníaco presente en la corriente. Las corrientes de ventilación libres de amoníaco se emitirán, por tanto, a la atmósfera y se descargará una disolución que contiene sulfato de amonio formada dentro del depurador desde la parte inferior de la columna.

9) La fluorita húmeda expulsada del silo de recogida D x09 se transporta al interior del horno giratorio B x01 por medio del transportador sin fin de alimentación T x03A/B. El secado tiene lugar por contacto directo de los humos de combustión calientes con la fluorita húmeda. La rotación y la alta temperatura del horno promueven la formación de gránulos de fluorita secados. El flujo de aire necesario para la combustión se suministra por el ventilador P x06, mientras que el producto fino arrastrado por los humos que salen del horno B x01 se atrapa por el ciclón D x11 antes de enviarse al depurador C x02. La fluorita secada en forma de un polvo fino se descarga entonces del ciclón D x11 por medio de la válvula giratoria T x06, y puede recuperarse en la parte superior del proceso de secado. La fluorita secada, en forma de gránulos, se descarga entonces del horno en el transportador sin fin de extracción T x04 y se transporta al elevador de cangilones T x05 con el fin de almacenarse entonces en el silo de almacenamiento D x10.

Dichas realizaciones R1 (figuras 1 y 5), R2 (figuras 2 y 6), R3 (figuras 3 y 7) y R4 (figuras 4 y 8) comprenden una etapa de secado y granulación esencial que sirve para obtener una fluorita sintética que puede usar la tecnología industrial existente. De hecho, tal como se conoce bien, la fluorita usada como materia prima debe alimentarse a líneas de producción de HF en forma de un polvo seco con un tamaño de partícula apropiado. En el proceso de la presente invención, la etapa de secado no solo permite que el agua contenida en el producto se elimine, sino que también produce granos de material agregado que pueden gestionarse fácilmente (transportarse, almacenarse en silos, dosificarse y triturarse) con tecnologías industriales comunes y ampliamente diseminadas. La etapa de secado-granulación se lleva a cabo sobre una suspensión de fluorita sintética, que contiene el 30-50 % de humedad en peso, producida a partir de D x07 o D x09 y dirigida hacia T x03A/B para que entre en una tolva de carga. Usando una cinta de extracción equipada con un inversor, es posible modular la carga de fluorita húmeda que entra en el horno B x01. Esta carga se hace variar para tener una velocidad de flujo de granulado y suspensión secados comprendida entre 180 y 300 kg/h (la frecuencia del motor oscila aproximadamente entre 9,34 Hz y 15 Hz). La suspensión extraída de la cinta sigue adelante para alimentar una tolva, que a su vez alimenta el transportador sin fin subyacente que lleva la fluorita al horno. El transportador sin fin tiene una velocidad de rotación constante.

El quemador, equipado con un modulador automático de la razón de aire-combustible, funciona con una velocidad de flujo de LPG tal como para tener, en la cámara de combustión, una temperatura comprendida entre 700 °C y 800 °C, por ejemplo, 784 °C. Esta temperatura se detecta por medio de un termopar conectado a un sistema DCS, como también el ajuste de la velocidad de flujo de combustible. El ajuste de la velocidad de flujo de combustible se varió, por ejemplo, entre 4 y 8 m³/h (medidor de flujo en la entrada del quemador). La temperatura de los humos que salen del horno, asimismo medida mediante un termopar conectado a DCS, muestra un valor comprendido, por ejemplo, entre 120 °C y 220 °C. Por ejemplo, la inclinación del horno giratorio se mantuvo constante, con el pistón a una altura de 91 cm por encima del nivel del suelo, tal como para proporcionar al horno una inclinación de 1,58°.

La velocidad de rotación del horno se regula por medio de un motor reductor eléctrico equipado con un inversor. En las pruebas llevadas a cabo, el inversor varía su frecuencia, por ejemplo, entre 9,5 y 30 Hz, tal como para permitir que el horno gire con una velocidad comprendida, por ejemplo, entre 8 y 23 RPM. La suspensión granulada secada se extrae del horno por medio de un transportador sin fin situado en el cabezal del horno. El producto terminado, fluorita sintética, se almacena y se pesa, y las partículas finas arrastradas por la turbulencia de los humos y atrapadas en el ciclón (con una alta velocidad de flujo de producto terminado, por encima de 300 kg/h, se observó una velocidad de flujo de 80-100 kg/h de producto de ciclón) se almacenan y se pesan asimismo. Las cantidades de fluorita granulada y tratada con ciclón, añadidas a la humedad perdida durante el proceso, hacen posible, por tanto, cerrar el balance de materia-energía del proceso. El material sintético granulado se envía entonces al laboratorio para una evaluación cuidadosa de las características obtenidas (LOI y tamaño de partícula distribución).

La tabla a continuación resume los resultados obtenidos en varias pruebas:

El proceso de la presente invención, implementado, por ejemplo, por dichas realizaciones R1 (figuras 1 y 5), R2 (figuras 2 y 6), R3 (figuras 3 y 7) y R4 (figuras 4 y 8) prevé, con el fin de reducir la concentración de los óxidos presentes en la fluorita sintética, por ejemplo MgO o Al_2O_3 o Fe_2O_3 , y/o carbonatos en exceso, por ejemplo $CaCO_3$ y/o hidróxido de calcio en exceso, implementar las etapas de lavado y la posterior filtración con una disolución acuosa de ácidos diluidos tales como HCl o H_2SO_4 al 5 % o al 10 % en la salida de fluorita sintética de F x02, antes de la etapa de secado. La reducción de MgO , por ejemplo, evita problemas durante la etapa de reacción con ácido sulfúrico. Esta reacción se realiza en un horno giratorio con camisa calentado con humos de combustión en la camisa del horno. En particular, se indica que el yeso producido tiende a formar incrustaciones en las paredes de los hornos para la producción de HF , inhibiendo así el intercambio de calor entre los humos calientes (parte externa del horno) y la masa de reacción (parte interna del horno). Este efecto puede provocar que la reacción se detenga completamente, produciendo un tiempo de inactividad de la planta no deseado o, en cualquier caso, aumentando considerablemente el consumo específico de fluorita (la cantidad de fluorita perdida en el yeso aumenta).

La fluorita sintética según la presente invención obtenida, por ejemplo, a través de dichas realizaciones R1 (figuras 1 y 5), R2 (figuras 2 y 6), R3 (figuras 3 y 7) y R4 (figuras 4 y 8) tiene las siguientes características fisicoquímicas que la caracterizan como nuevo producto:

- valor de LOI (medido según los procedimientos y las técnicas conocidas por el experto en la técnica, en muestras del lado de salida de D x08 y D x10) comprendido entre 0,3 y 1,2, preferiblemente comprendido entre 0,5 y 0,8, incluso más preferiblemente entre 0,6 y 0,7;

- valor de BET (medido según los procedimientos y las técnicas conocidas por el experto en la técnica, en muestras del lado de salida de D x07 o D x09 después de secar a 800 °C en el laboratorio) comprendido entre 20 m^2/g y 100 m^2/g , preferiblemente comprendido entre 40 m^2/g y 80 m^2/g , incluso más preferiblemente entre 50 m^2/g y 60 m^2/g ;

- tamaño de partícula promedio (medido según los procedimientos y las técnicas conocidas por el experto en la técnica) tal como sigue en % en peso en relación con el peso de la fluorita:

- mayor de 10 mm, cero;

- mayor de 5 mm, comprendido entre 1 y 10, preferiblemente entre 1 y 5, incluso más preferiblemente entre 1 y 3;

- mayor de 1 mm, comprendido entre 40 y 80, preferiblemente entre 50 y 70, incluso más preferiblemente entre 55 y 65;

- mayor de 0,05 mm, comprendido entre 10 y 30, preferiblemente entre 15 y 25, incluso más preferiblemente entre 20 y 25;

- menor de 0,05 mm, comprendido entre 1 y 20, preferiblemente entre 5 y 15, incluso más preferiblemente entre 5 y 10.

Tabla 1

		Valores promedio
> 10 mm	%	0
> 5 mm	%	2,4
> 1 mm	%	63,9
>0,05 mm	%	19,2
<0,05 mm	%	10,9

LOI	%	0,8
-----	---	-----

La fluorita de la presente invención tiene también:

- 5 • una concentración de sílice SiO_2 de menos del 1 %, preferiblemente menos del 0,7 %, incluso más preferiblemente menos del 0,35 % (medido según los procedimientos y las técnicas conocidas por el experto en la técnica, en muestras calcinadas a 800 °C);
- 10 • un valor de concentración de MgO menor del 0,5 %, preferiblemente menor del 0,3 %, incluso más preferiblemente menor del 0,2 % (medido según los procedimientos y las técnicas conocidas por el experto en la técnica, en muestras calcinadas a 800 °C).

La tabla 2 muestra la composición de una fluorita sintética obtenida en forma de una suspensión que sale de F x02.

La tabla 3 muestra los compuestos principales.

La tabla 4 muestra la composición de una fluorita sintética obtenida secada en forma de gránulos que salen de B x01.

La tabla 5 muestra los compuestos principales.

20 Fluorita húmeda en forma de suspensión

Tabla 2

	U.M.	
CaF_2	%	96,06
F	%	46,80
CaO	%	47,80
SiO_2	%	0,22
Na_2O	%	0,11
SO_3	%	0,02
Al_2O_3	%	0,12
P_2O_5	%	0,06
Fe_2O_3	%	0,04
MgO	%	0,35
K_2O	%	0,02
CO_2	%	0,01
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	%	0,20
LOI 800 °C	%	3,50
Otros	%	0,75
Suma	%	100,00

25 Tabla 3

	U.M.	
CaF_2	%	96,06
CaSO_4	%	0,03
SiO_2	%	0,22
P_2O_5	%	0,06
CaCO_3	%	0,02
Otros	%	0,10
LOI	%	3,50
Total	%	100,00

Fluorita secada en forma de gránulos

Tabla 4

	U.M.	
CaF ₂	%	98,42
F	%	47,95
CaO	%	49,80
SiO ₂	%	0,26
Na ₂ O	%	0,23
SO ₃	%	0,05
Al ₂ O ₃	%	0,17
P ₂ O ₅	%	0,06
Fe ₂ O ₃	%	0,04
MgO	%	0,40
K ₂ O	%	0,01
CO ₂	%	0,00
Ca(OH) ₂	%	0,00
LOI 800 °C	%	0,54
Otros	%	0,49
Suma	%	100,00

5

Tabla 5

	U.M.	
CaF ₂	%	98,42
CaSO ₄	%	0,09
SiO ₂	%	0,26
P ₂ O ₅	%	0,06
CaCO ₃	%	0,00
Otros	%	0,63
LOI	%	0,54
Total	%	100,00

REIVINDICACIONES

1. Fluorita sintética de calidad de ácido CaF_2 en forma de gránulos, en donde dicha fluorita tiene un valor de BET, medido en muestras después de secar a 800°C , comprendido entre $20\text{ m}^2/\text{g}$ y $100\text{ m}^2/\text{g}$, y en donde dicha fluorita tiene en % en peso en relación con el peso de la fluorita:
 - un valor de LOI, medido en muestras después de secar a 800°C , comprendido entre el 0,3 % y el 1,2 %; y
 - un tamaño de partícula promedio tal como sigue:
 - mayor de 10 mm, 0 %;
 - mayor de 5 mm, comprendido entre el 1 % y el 10 %;
 - mayor de 1 mm, comprendido entre el 40 % y el 80 %;
 - mayor de 0,05 mm, comprendido entre el 10 % y el 30 %;
 - menor de 0,05 mm, comprendido entre el 1 % y el 20 %.
2. Fluorita sintética de calidad de ácido según la reivindicación 1, en donde dicha fluorita tiene en % en peso:
 - una concentración de sílice SiO_2 de menos del 1 %, medida en muestras calcinadas a 800°C ; y
 - una concentración de MgO de menos del 0,5 %, medida en muestras calcinadas a 800°C .
3. Fluorita sintética de calidad de ácido según la reivindicación 1 o 2, en donde dicha fluorita tiene un valor de BET, medido en muestras después de secar a 800°C , comprendido entre $40\text{ m}^2/\text{g}$ y $80\text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente entre $50\text{ m}^2/\text{g}$ y $60\text{ m}^2/\text{g}$, y en donde dicha fluorita tiene, en % en peso en relación con el peso de la fluorita:
 - un valor de LOI medido en muestras después de secar a 800°C , comprendido entre el 0,5 % y el 0,8 %, preferiblemente entre el 0,6 % y el 0,7 %; y
 - un tamaño de partícula promedio tal como sigue:
 - mayor de 10 mm, 0 %;
 - mayor de 5 mm, comprendido entre el 1 % y el 5 %, preferiblemente entre el 1 % y el 3 %;
 - mayor de 1 mm, comprendido entre el 50 % y el 70 %, preferiblemente entre el 55 % y el 65 %;
 - mayor de 0,05 mm, comprendido entre el 15 % y el 25 %, preferiblemente entre el 20 % y el 25 %;
 - menor de 0,05 mm, comprendido entre el 5 % y el 15 %, preferiblemente entre el 5 % y el 10 %.
4. Fluorita sintética de calidad de ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicha fluorita tiene en % en peso:
 - una concentración de sílice SiO_2 de menos del 0,7 %, preferiblemente menos del 0,35 %, medida en muestras calcinadas a 800°C ; y
 - una concentración de MgO de menos del 0,3 %, incluso más preferiblemente menos del 0,2 %, medida en muestras calcinadas a 800°C .
5. Proceso para preparar la fluorita sintética de calidad de ácido CaF_2 en gránulos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende las siguientes etapas:
 - preparar una suspensión que comprende una disolución de NH_4F , que tiene una concentración comprendida entre el 15 y el 30 % en peso, y sílice mediante hidrólisis básica, a un valor de pH comprendido entre 8,5 y 9,5 de H_2SiF_6 con una disolución acuosa de NH_3 que tiene una concentración comprendida entre el 10 y el 25 % en peso;
 - filtrar dicha suspensión que comprende la disolución de NH_4F para producir una disolución acuosa de NH_4F sustancialmente libre de sílice;
 - tratar dicha disolución acuosa de NH_4F sustancialmente libre de sílice con hidróxido de calcio o con carbonato de calcio en una cantidad en exceso comprendida entre el 0,01 y el 0,5 %, en relación con la cantidad estequiométrica,

para producir una dispersión que se mantiene en agitación durante un tiempo comprendido entre 10 y 60 minutos a una temperatura comprendida entre 40 y 90 °C;

- filtrar esta última dispersión para obtener la fluorita sintética en forma de una suspensión que tiene un contenido de humedad comprendido entre aproximadamente el 30 % y aproximadamente el 50 % en peso;

- someter dicha suspensión a una etapa de secado-granulación para producir una fluorita sintética de calidad de ácido CaF_2 en forma de gránulos con un tamaño de partícula promedio según la reivindicación 1 o 3.

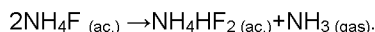
6. Proceso según la reivindicación 5, en donde dicha disolución de NH_4F obtenida después de la primera etapa se trata con una cantidad de nitrato de hierro (III) comprendida entre 0,01 g y 0,10 g por 1 g de SiO_2 presente en dicha disolución de NH_4F , para producir una disolución de NH_4F purificada con la sílice precipitada.

7. Proceso según la reivindicación 5, en donde dicha disolución de NH_4F purificada con la sílice precipitada se somete a filtración para separar la sílice precipitada de la disolución purificada de NH_4F .

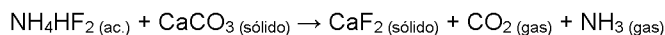
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde dicha disolución acuosa de NH_4F sustancialmente libre de sílice obtenida después de la filtración se trata con carbonato de calcio en dicha tercera etapa para producir una dispersión que se mantiene en agitación durante un tiempo comprendido entre 10 y 60 minutos, preferiblemente 30 minutos a una temperatura comprendida entre 60 y 90 °C, preferiblemente 80 °C.

9. Proceso según la reivindicación 8, en donde el carbonato de calcio tiene una distribución de tamaño de partícula promedio comprendida entre 50 y 400 micrómetros, preferiblemente entre 100 y 200 micrómetros, y en donde el amoníaco se recupera a una temperatura de aproximadamente 60-70 °C y siempre bajo una ligera presión negativa.

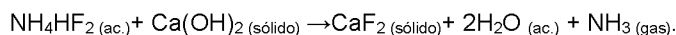
10. Proceso según la reivindicación 8 o 9, en donde dicha disolución acuosa de NH_4F sustancialmente libre de sílice obtenida después de la filtración se destila a presión reducida para transformar el fluoruro de amonio en bifluoruro de amonio según la siguiente reacción:



11. Proceso según la reivindicación 10, en donde el bifluoruro de amonio se hace reaccionar con carbonato de calcio para producir la fluorita sintética CaF_2 , según la siguiente reacción:



o si no se hace reaccionar con hidróxido de calcio para producir la fluorita sintética CaF_2 , según la siguiente reacción:



12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11 cuando se usa carbonato de calcio, en donde el carbonato de calcio debe tener un contenido de humedad de menos del 10 % en peso, preferiblemente menos del 5 % en peso, una concentración de CaCO_3 mayor del 97 %, preferiblemente mayor del 99 % y un bajo contenido de contaminantes inorgánicos seleccionados de entre SiO_2 , MgCO_3 , óxidos metálicos y metales.

13. Aparato para realizar el proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12 para preparar la fluorita sintética de calidad de ácido en gránulos según las reivindicaciones 1 a 4, que comprende:

- un reactor de hidrólisis (R x01), equipado con un medio de calentamiento (E x01) y un medio de agitación (P x01), para recibir amoníaco del tanque de almacenamiento (D x02) por medio de la bomba (G x02), y para recibir ácido fluorosilícico del tanque de almacenamiento (D x01) por medio de la bomba (G x01), para producir una suspensión que comprende NH_4F y sílice;

- un filtro prensa (F x01) para recibir dicha suspensión que comprende NH_4F y sílice para producir una disolución acuosa que comprende NH_4F sustancialmente libre de sílice;

- un reactor (R x02) para la formación de la fluorita sintética, para recibir dicha disolución acuosa que comprende NH_4F sustancialmente libre de sílice y recibir el hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de un silo de almacenamiento por medio de una válvula giratoria (T x01) y un transportador sin fin (T x02) para producir una suspensión que comprende la fluorita sintética, agua y amoníaco;

- un filtro prensa (F x02) para recibir la suspensión que comprende la fluorita sintética, agua y amoníaco para producir (i) la fluorita sintética en forma de una suspensión con un contenido de humedad comprendido entre el 30 % y el 50 % en peso, que se recoge en un tanque de almacenamiento (D x07 en las figuras 7 y 8, D x09 en las figuras 5 y 6);

- un horno giratorio (B x01) dotado de un quemador, para recibir dicha fluorita sintética en forma de suspensión de

dicho tanque de almacenamiento (D x07 en las figuras 7 y 8, D x09 en las figuras 5 y 6) por medio del transportador sin fin (T x03 A/B) para producir la fluorita sintética de calidad de ácido en gránulos que se recoge en un silo de almacenamiento (D x08 en las figuras 7 y 8, D x10 en las figuras 5 y 6).

5 14. Aparato según la reivindicación 13, en donde hay un tanque intermedio (D x05) para recibir la suspensión que comprende NH_4F y sílice del reactor de hidrólisis (R x01) por medio de la bomba (G x04) y para recibir el nitrato de magnesio y el nitrato de hierro de los tanques (D x03 y D x04) por medio de las bombas (G x05 y G x06) respectivamente, para producir dicha disolución de NH_4F purificada con la sílice precipitada para alimentar el filtro prensa (F x01).

10 15. Aparato según la reivindicación 13 o 14, en donde se proporciona un reactor (no mostrado) en la salida del tanque de almacenamiento (D x07 en las figuras 7 y 8, D x09 en las figuras 5 y 6) con el fin de recibir dicha fluorita sintética en forma de suspensión de dicho tanque de almacenamiento y recibir una disolución acuosa de ácidos, preferiblemente HCl o H_2SO_4 al 5 % o al 10 %, y una unidad de filtración para eliminar el exceso de óxidos, carbonatos o hidróxido de calcio.

15 16. Uso de la fluorita sintética de calidad de ácido en gránulos según la reivindicación 1 a 4 para la producción de ácido fluorhídrico.

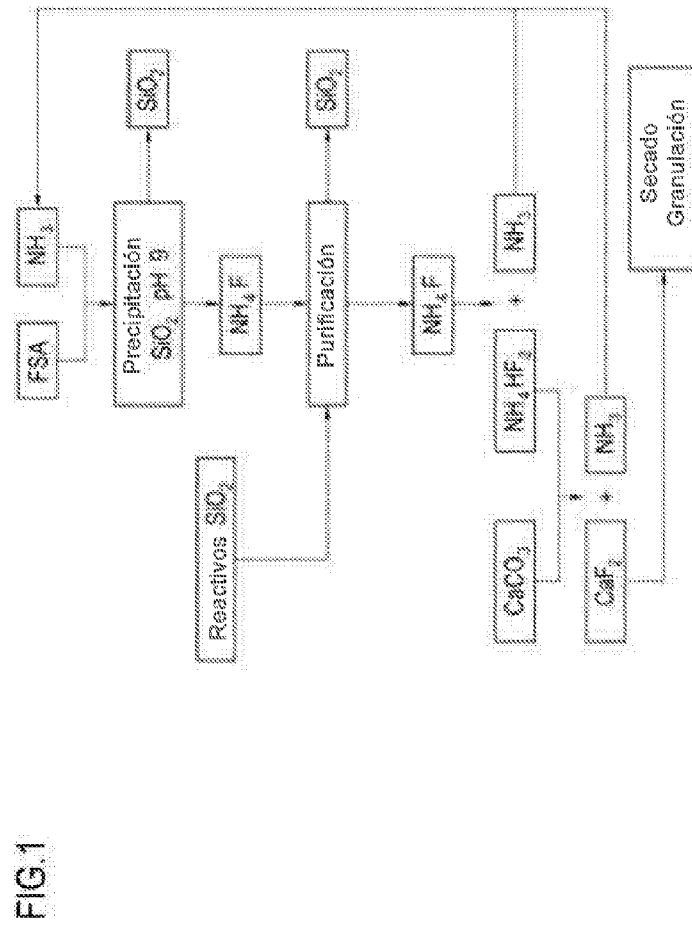
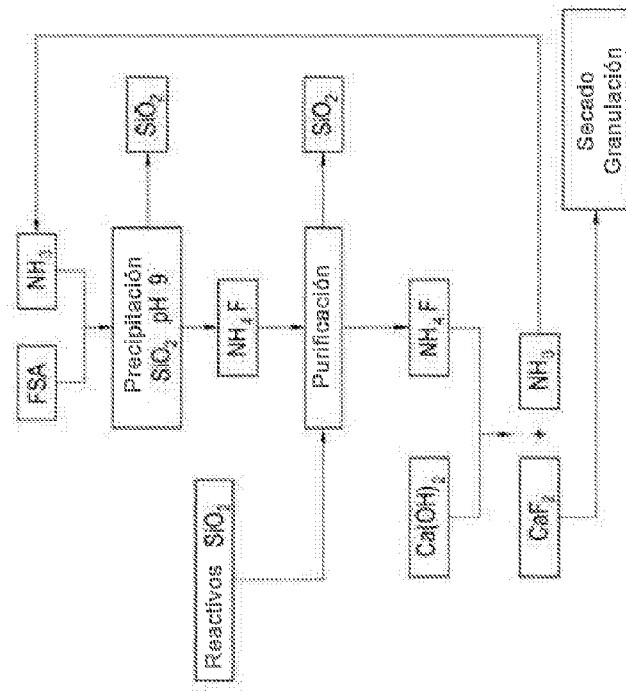


FIG.2



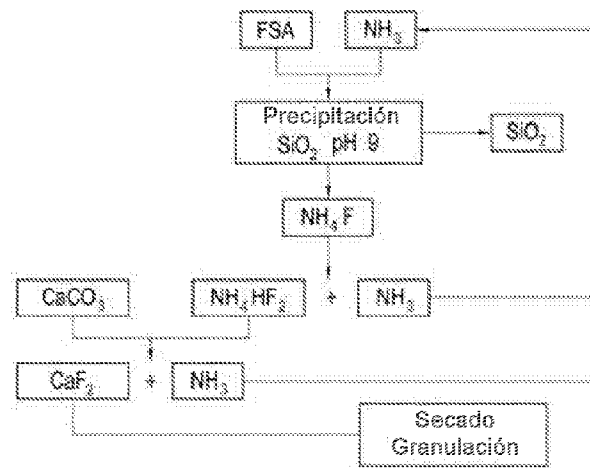


FIG.3

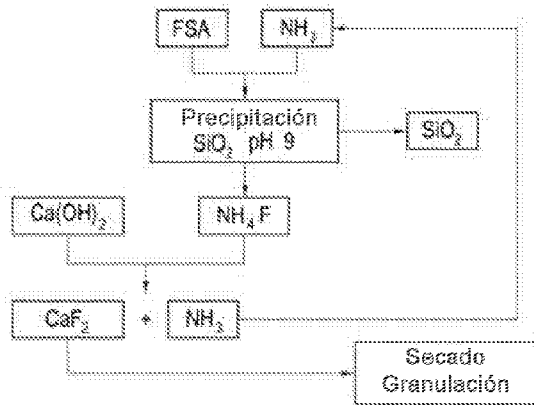
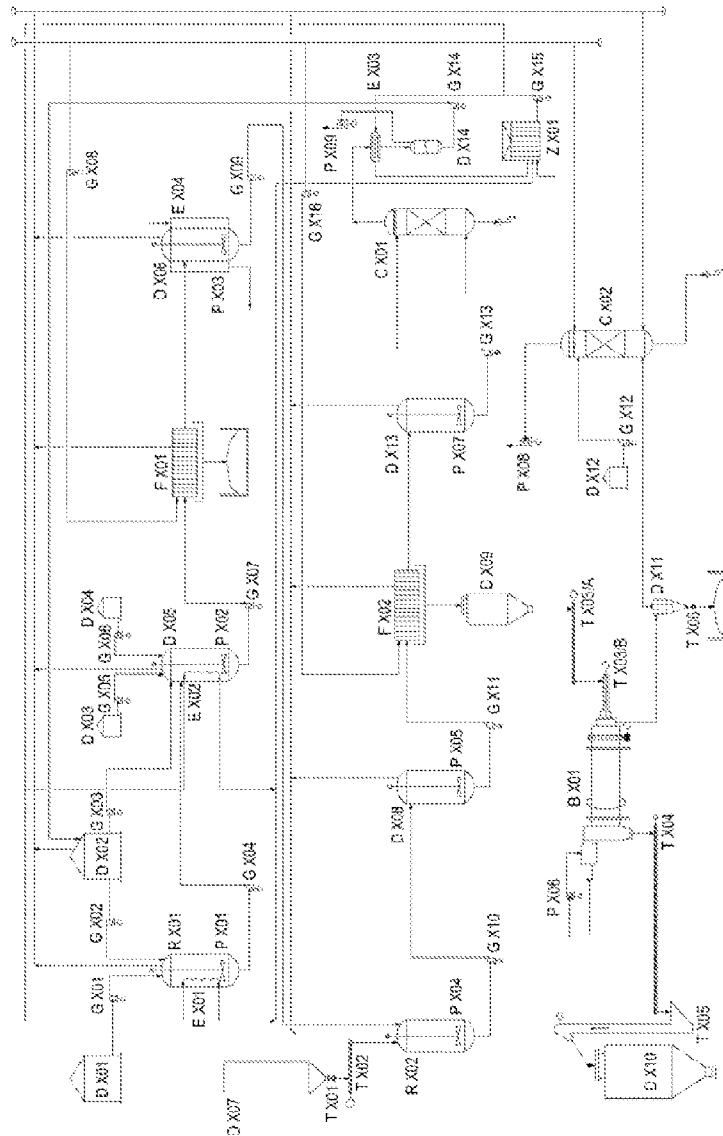


FIG.4



55
66
77

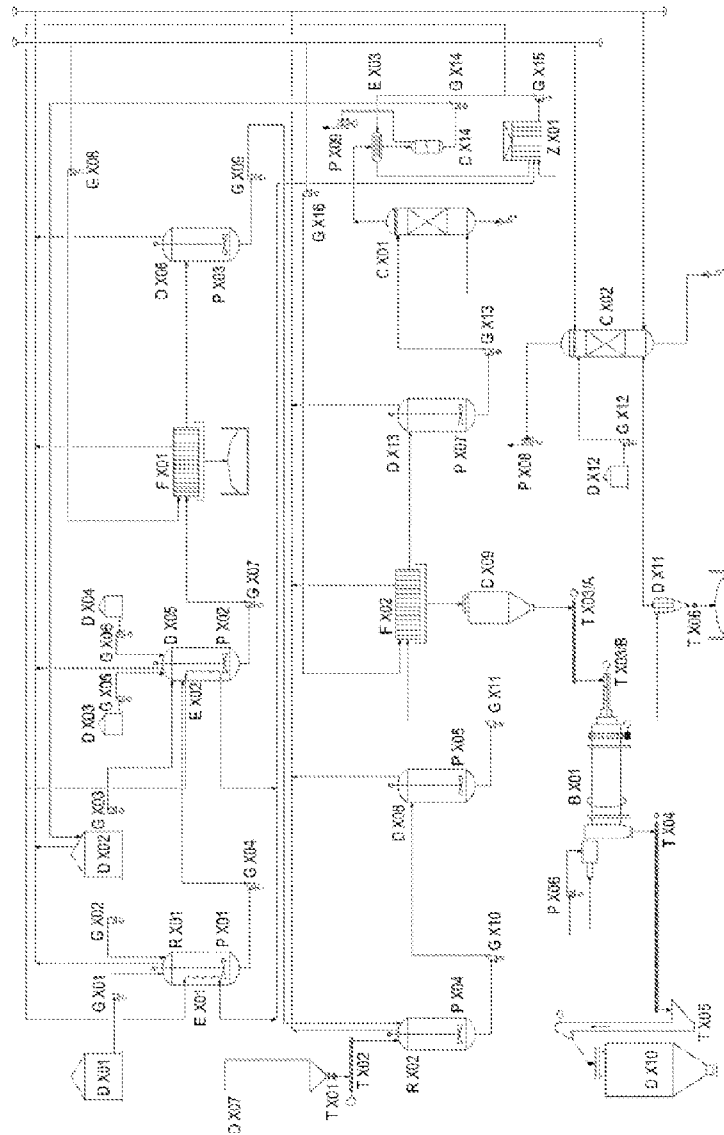


FIG.6

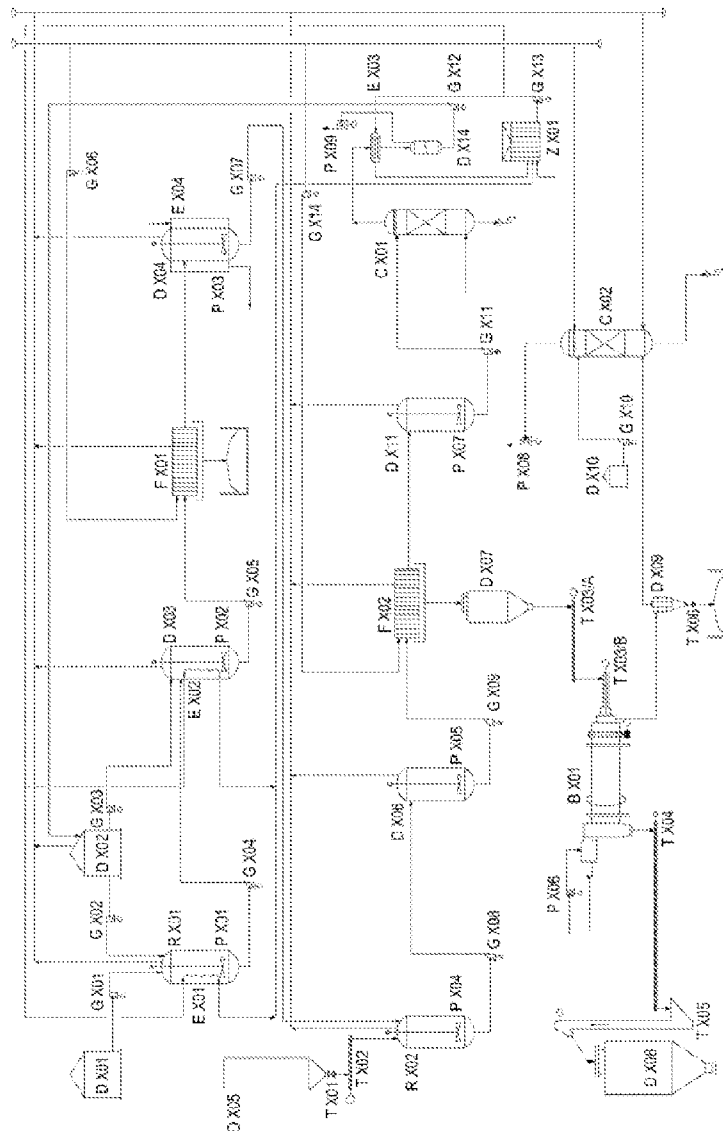


FIG. 7

