
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8004840**

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de thermische behandeling van fosfaaterts.**
- ⑤1 Int.Cl³: C01B 25/01.
- ⑦1 Aanvrager: Albright & Wilson Limited te Oldbury, Groot-Brittannië.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8004840.
- ②2 Ingediend 27 augustus 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 15 februari 1980, 17 juli 1980.
- ③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 8005170 , 8023356 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 september 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de thermische behandeling van fosfaaterts.

De uitvinding heeft betrekking op een thermisch behandelingsproces en in het bijzonder op een thermische behandeling van fosfaaterts.

Calciumfosfaaterts bevat vele verontreinigingen, waaronder organische verbindingen, bijvoorbeeld humuszuur ("humic acid"). De organische verontreinigingen kunnen een ernstige schuiming veroorzaken wanneer het erts wordt behandeld met zuur voor de vorming van calciumsulfaat en natproces-fosforzuur en kunnen eveneens aanleiding geven tot gekleurde stroomafwaartse producten, bijvoorbeeld fosforzuur en alkalimetaalfosfaat-zouten. Het is bekend de organische materialen te verwijderen door een behandeling met actieve koolstof of door toepassing van oxyderende zouten op het fosforzuur of zouten daarvan of door gloeien van het erts. Bij de gloeiing wordt het erts gewoonlijk gebrand teneinde de organische materialen om te zetten in kooldioxyde onder achterlating van een gegloeide erts, die nagenoeg vrij is van organische koolstof en geschikt is voor de omzetting in stroomafwaartse producten; temperaturen van 750°C of hoger zijn bruikbaar voor deze gloeiing. De schuiming kan worden geëlimineerd door langdurige verhitting op temperaturen boven 650°C zonder dat een volledige oxydatie van de organische verbindingen noodzakelijk is (zie Chem.Eng.Progress Vol. 58, 1962, pag. 91-93).

Gevonden werd nu dat door een thermische behandeling van de erts bij lagere temperaturen dan die welke hierboven zijn vermeld de organische verbindingen tenminste gedeeltelijk en gewoonlijk nagenoeg volledig kunnen worden omgezet in onoplosbare deeltjesvormige koolstof, die kan worden afgefiltreerd met het calciumsulfaat bij de daarna volgende aanzuring voor de

vorming van natproces-fosforzuur.

De uitvinding voorziet in een werkwijze voor de behandeling van fosfaaterts, waarbij fosfaaterts, bevattende organische verbindingen, wordt verhit op 380-600°C, teneinde
 5 tenminste een gedeelte van de organische verbindingen om te zetten in koolstof onder vorming van een verhitte erts, bevattende koolstofdeeltjes. Bij voorkeur wordt de verhitte erts, bevattende de koolstofdeeltjes, in reactie gebracht met een mengsel van zwavel-
 10 zuur en fosforzuur onder vorming van een vaste fractie, bevattende calciumsulfaat en koolstofdeeltjes en natproces-fosforzuur, en wordt het zuur afgescheiden uit deze vaste fractie. De fosfaaterts wordt verhit op een temperatuur, die voldoende is om tenminste een gedeelte van de genoemde verontreinigingen en bij
 15 voorkeur nagenoeg al deze verontreinigingen om te zetten in deeltjesvormige koolstof, maar die onvoldoende is om een verbranding te bewerkstelligen van alle koolstof tot een oxyde van koolstof, zodat de behandelde erts koolstofdeeltjes bevat. Wanneer de behandelde erts in reactie wordt gebracht met het zuur wordt een mengsel gevormd, dat fosforzuur, zwavelzuur, calciumsulfaat, ge-
 20 woonlijk als gips, koolstofdeeltjes en gewoonlijk een kleine hoeveelheid onaangetaste erts bevat; het mengsel kan worden afgefilterd onder achterlating van een natproces-zuur, dat vrij is van koolstofdeeltjes en dat een aanzienlijk verminderde kleur bezit, bijvoorbeeld geel in plaats van de diepbruine kleur van
 25 zuur uit sommige onbehandelde ertsen.

De verbinding van de fosfaaterts volgens de werkwijze van de uitvinding kan het mogelijk maken dat de reactie met het zuur meer bevredigend verloopt met minder of geen schuiming dan indien onbehandelde erts aan de aantasting wordt blootgesteld, zodat de aanzuring op voordelige wijze wordt uitgevoerd
 30 in nagenoeg volledige afwezigheid van enig antischuimmiddel. De reactie met erts kan eveneens worden uitgevoerd met een grotere filtratiesnelheid en aantastingssnelheid van de erts dan wanneer erts, gegloeid bij 950°C, wordt aangetast. Verder vermindert of
 35 elimineert de verhitting bij de werkwijze volgens de uitvinding de noodzaak van de toepassing van actieve koolstof of oxydatiemidde-

len op het zuur of zouten daarvan ter vermindering van de kleur daarvan. De verhitting op lagere temperatuur betekent eveneens een aanzienlijk economisch voordeel.

De erts wordt verhit op een temperatuur van ten hoogste 600°C , dat wil zeggen $380-600^{\circ}\text{C}$, zoals $450-600^{\circ}\text{C}$ en speciaal $510-590^{\circ}\text{C}$, of $450-550^{\circ}\text{C}$, bijvoorbeeld $460-540^{\circ}\text{C}$; temperaturen van $380-500^{\circ}\text{C}$, bijvoorbeeld $380-480^{\circ}\text{C}$ en speciaal $380-440^{\circ}\text{C}$ of $420-480^{\circ}\text{C}$ kunnen worden toegepast, maar de snelheid van de omzetting van de organische materialen in koolstof is trager dan bij hogere temperaturen. De erts wordt gewoonlijk op de aangegeven temperatuur verhit gedurende 0,01-10 uren, bijvoorbeeld 0,1-10 uren en bij voorkeur minder dan 2 uren, bijvoorbeeld 0,6-2 uren, voor discontinue processen of gedurende 1 minuut tot 1 uur, bijvoorbeeld 2-40 minuten, voor continue processen, waarbij de toegepaste verhittingsduur omgekeerd evenredig is met de gebruikte temperatuur. De tijd en de temperatuur worden zodanig gekozen, dat bij voorkeur tenminste 30 % van de organische verbindingen worden omgezet in koolstof en in het bijzonder tenminste 80 % van de organische materialen worden omgezet. Bijzonder bruikbare combinaties zijn 40 minuten tot 2 uren bij $450-550^{\circ}\text{C}$ voor Florida- of Zin of Oron-erts voor discontinue processen of 15 minuten tot 2 uren, bijvoorbeeld tot 1 uur, bij $450-550^{\circ}\text{C}$ voor continue processen, terwijl voor Marokkaanse (bijvoorbeeld Khourigba of witte Youssoufia) ertsen 30 minuten tot 2 uren bij $380-440^{\circ}\text{C}$ voor discontinue processen of 15 minuten tot 2 uren, bijvoorbeeld 15 minuten tot 1 uur, bij $380-440^{\circ}\text{C}$ voor continue processen de voorkeur genieten. $380-440^{\circ}\text{C}$ is eveneens voordelig voor ertsen uit Syrië, Senegal, Algerije en Jordanië, terwijl $560-590^{\circ}\text{C}$ bruikbaar is voor zwarte Youssoufia-erts.

Bij voorkeur is, wanneer de erts wordt verhit in het traject van $460-450^{\circ}\text{C}$, de erts niets van Egyptische oorsprong indien de verhitting wordt uitgevoerd bij $490-510^{\circ}\text{C}$ of van Russische oorsprong indien de verhitting wordt uitgevoerd bij $490-540^{\circ}\text{C}$ en niet afkomstig uit Florida indien de verhitting wordt uitgevoerd bij $490-510^{\circ}\text{C}$, tenzij de warmtebehandeling continu in plaats van discontinu wordt uitgevoerd. Wanneer de erts wordt

- verhit op 510-590°C is deze bij voorkeur niet afkomstig uit Utah of Marokko indien de verhitting wordt uitgevoerd bij 540-560°C of afkomstig uit Rusland indien de verhitting wordt uitgevoerd bij 510-540°C en wanneer de verhitting geschiedt
- 5 bij 440-460°C is de erts bij voorkeur niet afkomstig uit Utah of Marokko. In het geval van ertsen, afkomstig uit Egypte, Rusland, Florida, Utah en Marokko, kunnen de bovengenoemde temperaturen worden toegepast bij continu uitgevoerde processen. Een mengsel van ertsen kan worden gebruikt.
- 10 Hoewel de gebruikelijke gloeiing op 650°C of hoger een aanzienlijke hoeveelheid fluorwaterstof geeft in het bij de verhitting verkregen gasvormige effluent geeft de verhitting bij de lagere temperatuur volgens de uitvinding veel minder fluoride en dikwijls in het geheel geen fluoride in
- 15 het effluent, waardoor de zuivering van dit effluent wordt vergemakkelijkt.
- De verhittingsbehandeling kan worden uitgevoerd onder nagenoeg anaerobe omstandigheden met nagenoeg geen vrije zuurstof (of ander middel dat de organische verontreiniging kan oxyderen); aldus kan de erts uitwendig worden verhit
- 20 in afwezigheid van lucht, bijvoorbeeld in een oven onder uitsluiting van lucht. De erts wordt echter met voordeel verhit in afwezigheid van oxydatiemiddelen (afgezien van zuurstof), die de organische verontreinigingen kunnen oxyderen; zo kan de
- 25 erts worden verhit in aanwezigheid van lucht, zoals in een oven, of worden verhit, bijvoorbeeld door een oxyderende vlam in een oven, tot de vereiste temperatuur. De verhitting kan worden uitgevoerd met een te kort aan zuurstof met betrekking tot de hoeveelheid die nodig is om de organische verontreinigingen om te zetten in koolstof, maar bij voorkeur wordt
- 30 tenminste de vereiste hoeveelheid en in het bijzonder een overmaat gebruikt.

De omstandigheden zijn gewoonlijk voldoende ter verkrijging van een verhitte erts, bevattende koolstofdeeltjes en nagenoeg geen in zuur oplosbare organische materialen (zoals hieronder gedefinieerd) en dikwijls nagenoeg geen andere organische verbindingen.

5 De verhittingsbehandeling geschiedt bij voorkeur continu, zodat de erts continu wordt geleid door tenminste één verhitte zone bij 380-600°C teneinde tenminste een gedeelte van de organische verbindingen om te zetten in koolstof, en een verhitte erts, bevattende koolstofdeeltjes, wordt afgevoerd en laat men
10 gewoonlijk afkoelen.

De verhitting wordt gewoonlijk uitgevoerd bij 380-600°C zonder daarna volgende verhoging van de temperatuur boven 600°C; de temperatuur van de erts wordt vervolgens verminderd. Bij voorkeur wordt een roterende oven gebruikt met een gelijk- of
15 tegenstroom van erts en hete gassen, bijvoorbeeld de hete verbrandingsprodukten van een vlam, of de erts kan worden gemengd met brandstof en de brandstof kan worden verbrand en de erts tegelijkertijd worden verhit gedurende de doorgang van erts en brandstof door een gloeiingsapparaat. Anderzijds kan een gefluïdiseerd bed van
20 erts en hete gassen worden gebruikt of kan de erts in een laag continu worden geleid onder een vlam of door een uitwendig verhitte zone. Ringovens of tunnelovens kunnen eveneens worden toegepast. Hoewel de verhittingsbehandeling kan worden uitgevoerd op een uit grote deeltjes bestaande deeltjesvormige erts zijn de ertsdeeltjes
25 bij voorkeur kleiner dan 5 mm en bij voorkeur worden deze eerst gemalen, bijvoorbeeld tot een afmeting van 0,01-1 mm met tenminste 50 % van 0,01-0,5 mm en bij voorkeur met minder dan 30 % van minder dan 0,1 mm.

De erts kan 0,05-6 gew.%, bijvoorbeeld 0,05-1,0
30 gew.% of 0,5-6,0 gew.% of 1,0-6 gew.% organisch materiaal (uitgedrukt als gewichtsperscentage organische koolstof) zowel als gebruikelijke erts-verontreinigingen bevatten. De erts kan aldus bevatten 15-45 gew.% P_2O_5 , bijvoorbeeld 25-40 gew.% P_2O_5 , 25-35 gew.% of 30-40 gew.% of in het bijzonder 30-35 gew.% P_2O_5 , 25-55
35 gew.%, bijvoorbeeld 45-55 of 50-55 gew.% Ca, uitgedrukt als CaO , 0,01-8 gew.%, bijvoorbeeld 0,05-0,5 gew.% of 0,5-5 gew.% Fe_2O_3 met

een totaal ijzer- en aluminiumgehalte van bijvoorbeeld minder dan 10 gew.%, bijvoorbeeld minder dan 4 gew.% (uitgedrukt als Fe_2O_3 en Al_2O_3) en 1,0-7 gew.%, bijvoorbeeld 1-3,5 gew.% of 3,5-7 gew.% carbonaat (uitgedrukt als CO_2). De uitvinding is in het

5 bijzonder geschikt voor de behandeling van apatiet-fosfaatertsen, bijvoorbeeld die welke bij de digererings met 27 %'s chloorwaterstofzuur bruine vloeistoffen vormen; voorbeelden van dergelijke ertsen zijn die uit Zin in Israel en Florida. Andere ertsen echter, bijvoorbeeld die uit de Westelijke Staten van Amerika,

10 bijvoorbeeld Idaho, of elders, zoals North Carolina, Tennessee, Tunesië, Jordanië, Marokko (bijvoorbeeld Youssoufia), Algerije, Senegal, Kola, Nauru of Oceanië, kunnen eveneens worden behandeld. De fosfaaterts bevat bij voorkeur 0,05-0,4 gew.% organische materialen of een gewichtsverhouding van organische materialen

15 tot P_2O_5 van 0,001-0,1 : 1; ertsen met een laag gehalte aan organisch materiaal zijn bijvoorbeeld die uit Zin (Israel), Khouribga (Marokko), El Massa (Jordanië), Algerije, Tunesië, Senegal of Oron (Israel).

De werkwijze volgens de uitvinding is in het

20 bijzonder geschikt voor de behandeling van ertsen, die in zuur oplosbare organische materialen (zoals hieronder gedefinieerd) bevatten. De uitdrukking "in zuur oplosbare organische materialen" als gebruikt in deze beschrijving heeft betrekking op in fosfaaterts aanwezige organische verbindingen, die een zodanig karakter

25 bezitten en in een zodanige hoeveelheid aanwezig zijn, dat bij de digererings van de erts met een mengsel van 56 % zwavelzuur en 20 % thermisch fosforzuur (welk mengsel voldoende zwavelzuur bevat om het calciumoxyde-gehalte van de erts om te zetten in calciumsulfaat) een suspensie in een vloeistof, bevattende 25-30 % P_2O_5 ,

30 wordt gevormd, die tenminste 600 dpm (bijvoorbeeld 600-60.000 dpm) opgeloste organische materialen (uitgedrukt als totale koolstof) bevat, dat wil zeggen een gewichtsverhouding van opgeloste organische materialen (uitgedrukt als totale koolstof) tot P_2O_5 in de vloeistof van tenminste 0,002:1, bijvoorbeeld 0,002-0,2:1;

35 anderzijds is het gehalte in de vloeistof aan opgeloste organische materialen, uitgedrukt als oxydeerbare koolstof, tenminste

100 dpm, bijvoorbeeld 100-10.000 dpm, dat wil zeggen een gewichts-
 verhouding van organische materialen tot P_2O_5 van 0,0003:1,
 bijvoorbeeld 0,0003-0,03:1. Het zijn deze ertsen, die zuren geven,
 die de hogere hoeveelheden opgeloste organische materialen bevat-
 5 ten, die op de meest nuttige wijze kunnen worden verbeterd door
 toepassing van de verhittingsbehandeling volgens de uitvinding ter
 verkrijging van behandelde ertsen, waaruit zuur, bevattende klei-
 nere hoeveelheden organische materialen (bijvoorbeeld 500 dpm of
 minder totale koolstof of 50 dpm of minder oxydeerbare koolstof),
 10 kunnen worden bereid.

Tot de ertsen, die behandeld kunnen worden
 volgens de werkwijze van de uitvinding, behoren die waarbij de ert-
 sen zelf een laag gehalte aan organische materialen, bijvoorbeeld
 0,05-0,4 % (totale koolstof), bevatten, maar deze organische mate-
 15 rialen zijn in zuur oplosbaar, zoals hierboven gedefinieerd. Der-
 gelijke ertsen worden bijvoorbeeld verkregen uit Zin in Israel,
 Algerije, Tunesië, Jordanië en Senegal. Volgens een ander aspect
 van de uitvinding wordt dus voorzien in een werkwijze voor de ver-
 hittingsbehandeling van fosfaaterts, waarbij een fosfaaterts, be-
 20 vattende in totaal 0,05-0,4 % organische verbindingen (uitgedrukt
 als koolstof) en in zuur oplosbare organische materialen, wordt
 blootgesteld aan een verhittingsbehandeling bij 380-600°C teneinde
 tenminste een gedeelte van de organische verbindingen om te zetten
 in koolstof onder vorming van een verhitte erts, die koolstofdeel-
 25 tjes bevat. Bij voorkeur bevat de erts 30-40 % P_2O_5 en 45-55 % CaO.

Verder werd gevonden dat wanneer fosfaatertsen
 worden blootgesteld aan een verhittingsbehandeling bij 650°C een
 behandelde erts wordt verkregen, die bij aanzuring met een an-
 organisch zuur zwavelwaterstof geeft in verschillende hoeveelheden
 30 in afhankelijkheid van de erts en dat wanneer de erts wordt onder-
 worpen aan een verhittingsbehandeling volgens de werkwijze van de
 uitvinding bij een lagere temperatuur, bijvoorbeeld 380-600°C, de
 hoeveelheid van het agressieve en giftige zwavelwaterstof, gevormd
 bij de aanzuring, kan worden verminderd, hetgeen eveneens geldt
 35 voor het ijzergehalte van het zuurprodukt. Gemeend wordt dat dit
 hogetemperatuureffect wordt veroorzaakt door de omzetting bij de

hogere temperaturen van in zuur onoplosbaar ijzersulfide, aanwezig in de erts, in in zuur oplosbaar ijzersulfide, dat bij de aanzuuring zwavelwaterstof en opgelost ijzer vormt.

De lage temperatuur kan eveneens het arseengehalte van het produkt-zuur verminderen in vergelijking met dat van het zuur, verkregen uit bij hoge temperatuur gegloeide ertsen.

Volgens een bijzondere uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt dus voorzien in een werkwijze ter bereiding van fosforzuur, waarbij fosfaaterts, bevattende organische verontreinigingen en in zuur onoplosbaar, hitte-labiel ijzersulfide, wordt verhit op $380-600^{\circ}\text{C}$ teneinde tenminste een gedeelte van de genoemde organische verontreinigingen om te zetten in koolstofdeeltjes, maar in onvoldoende mate om de omzetting te veroorzaken van al het in zuur onoplosbare sulfide in in zuur oplosbaar ijzersulfide, waarbij het verhittingsproces resulteert in een behandelde erts, bevattende koolstofdeeltjes en in zuur onoplosbaar ijzersulfide, en de behandelde erts in reactie wordt gebracht met het mengsel van zwavelzuur en fosforzuur onder vorming van een reactiemengsel, bevattende fosforzuur, zwavelzuur, calciumsulfaat, koolstofdeeltjes en in zuur onoplosbaar, hitte-labiel ijzersulfide, en een vaste fractie, bevattende de genoemde koolstofdeeltjes en in zuur onoplosbaar ijzersulfide en calciumsulfaat, gewoonlijk als gips, afscheidt van een natproces-fosforzuur. De uitdrukkingen "in zuur onoplosbaar en in zuur oplosbaar ijzersulfide" hebben betrekking op ijzersulfiden, die onoplosbaar zijn of oplosbaar zijn in een natproces-fosforzuur, bevattende $28\% \text{P}_2\text{O}_5$ en $0,5\% \text{SO}_3$. De uitdrukking "hitte-labiel" ijzersulfide, gebruikt in deze beschrijving, heeft betrekking op het ijzersulfide in de erts, die van in zuur onoplosbaar kan worden omgezet in in zuur oplosbaar bij verhitting. De verhittingsbehandeling wordt uitgevoerd bij $380-600^{\circ}\text{C}$, bijvoorbeeld $380-480^{\circ}\text{C}$, in het bijzonder $400-450^{\circ}\text{C}$ of $450-550^{\circ}\text{C}$, en gewoonlijk bij een temperatuur beneden de fase-overgangstemperatuur in deze erts voor de omzetting van in zuur onoplosbaar in in zuur oplosbaar ijzersulfide. De verhittingsomstandigheden, komen in het algemeen overeen met die welke hierboven zijn beschreven.

Dit proces wordt bij voorkeur eveneens continu uitgevoerd.

De werkwijze, die het voorkomen van de vorming van zwavelwaterstof omvat, kan worden toegepast op iedere fosfaaterts, zoals die welke hierboven zijn beschreven, maar in het bijzonder op die welke hitte-labiel, in zuur onoplosbaar ijzersulfide bevatten, bijvoorbeeld in een hoeveelheid van tenminste 100 dpm (bij voorkeur tenminste 500 dpm) sulfide (uitgedrukt in gew. dln als S), zoals 100-20.000, bijvoorbeeld 500-10.000, zoals 2000-5000 dpm of tenminste 200 dpm metaalsulfide (uitgedrukt in gew.dln als FeS_2), zoals 200-40.000, bijvoorbeeld 1000-10.000 dpm. Het gehalte aan hitte-labiel, in zuur onoplosbaar sulfide van de onverhitte erts wordt verkregen uit de maximale waarde van in chloorwaterstofzuur oplosbaar sulfide, aanwezig in ertsen, verhit op een willekeurige temperatuur in het traject van 100-1000°C.

Dergelijke ertsen zijn bijvoorbeeld die uit Zin, Youssoufia, Senegal, Christmas Island en speciaal Florida, voor welke laatste de voorkeursverhittingstemperatuur 450-550°C bedraagt; ertsen uit Tennessee, Noord Carolina, Idaho en de andere Westelijke Staten van de Verenigde Staten kunnen eveneens op analoge wijze worden behandeld.

Volgens een ander aspect voorziet de uitvin-
ding in een verhitte fosfaaterts, bevattende koolstofdeeltjes en in zuur onoplosbaar, hitte-labiel ijzersulfide, waarvan tenminste 70 %, bijvoorbeeld tenminste 80 %, zoals 80-98 % of tenminste 90 % in zuur onoplosbaar is en waarvan de rest (indien aanwezig) in zuur oplosbaar is. Bij voorkeur bevat de erts tenminste 500 dpm, bijv. 500-5000 dpm, van het in zuur onoplosbare, hitte-labiele ijzer-sulfide (uitgedrukt als S).

De aan de verhittingsbehandeling onderworpen erts, bevattende koolstofdeeltjes, kan (ongeacht of deze ijzer-sulfiden bevat) in reactie worden gebracht met fosforzuur en/of zwavelzuur onder vorming van een calciumfosfaat-kunstmest. De reactie met fosforzuur geeft een "triple" superfosfaat-kunstmest, terwijl de reactie met zwavelzuur resulteert in een superfosfaat-kunstmest, bevattende calciumdihydrogeenfosfaat en calciumsulfaat. Bij voorkeur is de hoeveelheid zuur tenminste 80 %, bijvoorbeeld 80-120 %, van de hoeveelheid, die nodig is om te reageren

met het calcium in de erts onder vorming van calciumdihydrogeenfosfaat wanneer het zuur fosforzuur is, of van de hoeveelheid, die nodig is voor de vorming van het mengsel van calciumdihydrogeenfosfaat en calciumsulfaat (en nagenoeg geen vrij fosforzuur) 5 wanneer het zuur zwavelzuur is. Bij voorkeur is de erts verhit op $460-540^{\circ}\text{C}$ en niet afkomstig uit Marokko of Utah, tenzij de verhitting is uitgevoerd bij $380-440^{\circ}\text{C}$ of $560-600^{\circ}\text{C}$ of tenzij de erts in reactie wordt gebracht met zwavelzuur of een mengsel daarvan met fosforzuur of tenzij de erts is verhit als een gedeelte 10 van een continue bewerking. Volgens een uitvoeringsvorm wordt de erts, bevattende koolstofdeeltjes, in reactie gebracht met fosforzuur of zwavelzuur maar niet met een mengsel daarvan. De calciumfosfaat-kunstmest kan worden gemengd met ammoniumnitraat of -fosfaat in oplossing of in vaste vorm en eventueel kaliumchloride 15 onder vorming van samengestelde kunstmeststoffen na de menging of granulering.

De aan de verhittingsbehandeling onderworpen erts kan eveneens in reactie worden gebracht met een anorganisch zuur, omvattende chloorwaterstofzuur, salpeterzuur of zwavelzuur, onder 20 vorming van een mengsel van een calciumzout daarvan, fosforzuur en koolstofdeeltjes, en een vaste fractie, bevattende deze deeltjes, kan worden afgescheiden uit het mengsel. Bij voorkeur wordt de erts verhit op $380-590^{\circ}\text{C}$, in het bijzonder wanneer het zuur uitsluitend chloorwaterstofzuur is, en de erts is bij voorkeur niet 25 afkomstig uit Florida of Marokko, tenzij de verhitting werd uitgevoerd bij $380-590^{\circ}\text{C}$ of tenzij het verhittingsproces een gedeelte is geweest van een continue bewerking. De erts wordt bij voorkeur in reactie gebracht met een hoeveelheid zuur, die equivalent is aan tenminste 90 % van het calciumgehalte van de erts, teneinde 30 de fosfaat-waarden in de erts om te zetten in fosforzuur. Hoewel chloorwaterstofzuur als aantastingszuur kan worden gebruikt wordt bij voorkeur een zuur, bevattende salpeterzuur of zwavelzuur, gebruikt, omdat dan de afgescheiden vaste fractie eveneens respectievelijk calciumnitraat of -sulfaat bevat, waardoor het calciumgehalte van de vloeistof, die achterblijft na de scheiding, 35 wordt verminderd.

Bij de omzetting van de door verhitting behandelde erts in natproces-zuur, ongeacht of de erts een aanzienlijke hoeveelheid ijzersulfiden of niet bevat, wordt de erts behandeld met zwavelzuur en fosforzuur onder vorming van het reactiemengsel, bevattende een vloeistof en een vaste fractie, waarbij een overwegende hoeveelheid van de vaste fractie omvat calciumsulfaat en een kleine hoeveelheid koolstofdeeltjes (en eventueel ijzersulfide) en gewoonlijk een kleine hoeveelheid niet-aangetaste erts. De hoeveelheid zwavelzuur is gewoonlijk zodanig, dat tenminste 90 %, bijvoorbeeld tenminste 95 %, van de fosfaat-waarden in de erts worden omgezet in natproces-fosforzuur of is equivalent aan tenminste 90 % van het calciumoxyde-gehalte van de erts en bij voorkeur 95-105 %. De reactie van de behandelde erts met het mengsel van fosforzuur en zwavelzuur kan worden uitgevoerd bij lage temperatuur en met een lage concentratie van zwavelzuur onder vorming van gips of bij hoge temperaturen, bijvoorbeeld boven 90°C en met een hoge concentratie van zwavelzuur onder vorming van calciumsulfaat-hemihydraat of anhydriet. Op geschikte wijze wordt de erts gemengd met zwavelzuur en zwak recirculatie-fosforzuur en een recirculatie-suspensie van calciumsulfaat in natproces-fosforzuur onder vorming van de suspensie van calciumsulfaat, waarvan een gedeelte wordt gerecirculeerd en de rest wordt afgescheiden, bijvoorbeeld door filtratie, en de filterkoek van het calciumsulfaat (met koolstofdeeltjes en mogelijkerwijze ijzersulfide) wordt gewassen met water ter verkrijging van een filtraat van zwak fosforzuur, dat wordt gerecirculeerd naar de trap, waarin de aantasting van de erts wordt uitgevoerd.

Het ruwe natproces-zuur, verkregen na de behandeling met anorganisch zuur en de afscheiding van de vaste stoffen, kan als zodanig worden gebruikt, in het bijzonder wanneer calciumsulfaat is afgescheiden, of kan verder worden behandeld, dikwijls na een concentrering, bijvoorbeeld tot 40-60 % P_2O_5 in het geval van zuur, verkregen uit een aantasting met een zwavelzuur-fosforzuur-mengsel.

Het ruwe natproces-fosforzuur, verkregen na de behandeling van de door verhitting behandelde erts met het an-

organische zuur en de afscheiding van de vaste fractie met of zonder concentrering, kan worden behandeld met een met water ommengbaar organisch oplosmiddel onder vorming van een organische fase en een waterige fase, waarbij zuur wordt gewonnen uit ten-
5 minste één van deze fasen. Het warmtebehandelingsproces volgens de uitvinding vermindert de vorming van emulsies in deze trap en vergroot de snelheid van de scheiding van de fasen in vergelijking met die welke wordt verkregen indien de erts-warmtebehandeling niet wordt uitgevoerd. Bij voorkeur, tenzij de erts continu is
10 verhit als hierboven beschreven, wordt de erts vervolgens verhit op 380-590°C wanneer het zuur uitsluitend chloorwaterstofzuur is en de organische fase opgelost fosforzuur bevat. Het oplosmiddel kan een oplosmiddel zijn, waarin fosforzuur nagenoeg niet oplosbaar is, of dat fosforzuur niet kan extraheren uit waterig fosforzuur met de gegeven concentratie, zodat het oplosmiddel verontreinigingen extraheert onder achterlating van de grote massa van het fosforzuur in de waterige fase. De verontreinigingen kunnen eenvoudig verontreinigingen in het zuur zijn, die verwijderd moeten worden, bijvoorbeeld ijzer, of kunnen op zichzelf waardevol zijn, zoals uranium. Voorbeelden van oplosmiddelen ter verwijdering van ijzer uit het zuur, gewoonlijk zonder concentrering, zijn langeketen-aminen, alkoholen, ethers, esters en ketonen voor de verwijdering uit verdund fosforzuur. Voorbeelden van oplosmiddelen ter verwijdering van uranium uit het zuur,
20 gewoonlijk zonder concentrering, zijn trialkylfosfine-oxyden, bijvoorbeeld trioctylfosfine-oxyde, dialkylfosfaten, bijvoorbeeld di(2-ethylhexyl)fosfaat of in het bijzonder mengsels daarvan of anderzijds monoalkylpyrofosfaten, zoals monoöctylpyrofosfaat en/of dialkylpyrofosfaten of anderzijds mono(alkylfenyl)fosfaten en/of
25 di(alkylfenyl)fosfaten, in het bijzonder mengsels daarvan, zoals mono- en di(octylfenyl)fosforzuren; in elk van de gevallen bevatten de alkylgroepen 6-12 koolstofatomen. Bij toepassing van fosfine-oxyde en/of een diëster als extraheermiddel moet het uranium in het zuur worden geoxydeerd tot de zeswaardige toestand en daardoor wordt het ijzer, aanwezig in het zuur, onvermijdelijk eveneens geoxydeerd; de toepassing van het verhittings-

30
35

proces volgens de uitvinding vermindert dikwijls het ijzergehalte van het zuur in vergelijking met de waarde, verkregen uit een bij hoge temperatuur gegloeide erts, en dus kan minder oxydatie-middel nodig zijn voor de oxydatie van het uranium. Een produkt, 5 bevattende uranium, kan uit de organische fase worden gewonnen, bijvoorbeeld door herextractie in waterig zuur en tenslotte omzetting in uraniumoxyde.

Het met water ommengbare organische oplosmiddel kan een oplosmiddel zijn, dat preferentieel fosforzuur 10 extraheert onder achterlating van de meerderheid van de verontreinigingen in de waterige raffinaat-fase, die wordt afgescheiden van de organische fase, bevattende gezuiverd fosforzuur, en fosforzuur wordt gewonnen uit de organische fase als fosforzuur of een fosfaatzout daarvan, bijvoorbeeld door contact met 15 water of waterige fase en eventuele verhitting. Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen zijn alkoholen, ethers, organische esters en ketonen, waarvan die met 4-9 koolstofatomen de voorkeur genieten, bijvoorbeeld butanol, amylalkoholen, isopropylether en methylisobutylketon; andere esters, zoals trialkylfosfaten, bijvoorbeeld tributylfosfaat, kunnen eveneens worden gebruikt. Dit 20 oplosmiddel-extractieproces is in hoge mate wenselijk wanneer het voor de aantasting gebruikte anorganische zuur chloorwaterstofzuur of salpeterzuur is omdat dit het fosforzuur afscheidt van de calciumzouten van het ruwe reactiemengsel. De fosfaat-waarden 25 in het extract kunnen worden verkregen door indamping of bij voorkeur door het extract in contact te brengen met water en/of base. De oplosmiddelen met een hoger koolstofgehalte worden gewoonlijk gebruikt met de zuren na een concentrering tot bijvoorbeeld 50-60 % P_2O_5 .

30 Het natproces-zuur, achtergebleven na de afscheiding van de vaste fractie, bevattende koolstofdeeltjes, en in het bijzonder wanneer dit calciumnitraat of -sulfaat bevat, kan eveneens worden behandeld, met of zonder na-concentrering tot bijvoorbeeld 40-60 % P_2O_5 , met tenminste één stikstofhoudende 35 verbinding, omvattende ammonia, onder vorming van tenminste één ammoniumfosfaatzout, bijvoorbeeld mono- en/of diammoniumfosfaat,

voor toepassing als kunstmest. Dikwijls wordt de ammonia gemengd met ammoniumnitraat of wordt eerst salpeterzuur toegevoegd of was dit het aantastingszuur en de toepassing van de aan de warmtebehandeling onderworpen erts volgens de uitvinding maakt het mogelijk
 5 minder nitraat te gebruiken dan wanneer onbehandeld erts wordt gebruikt, omdat deze laatste en dus het zuur daaruit organische verbindingen bevat en deze reageren met het nitraat.

Het natproces-zuur, achtergebleven na de afscheiding van de vaste fractie, bevattende koolstofdeeltjes, en in het
 10 bijzonder wanneer deze fractie eveneens calciumsulfaat bevat, kan eveneens worden behandeld met een alkali onder vorming van terminste één fosfaatzout, dat wordt afgescheiden van eventueel aanwezige vaste stoffen, zoals zware metaalhydroxyden en fosfaten, die eveneens zijn gevormd. De alkali kan een hydroxyde, carbonaat of hydrogeencarbonaat van natrium of kalium zijn. De reactie van de base
 15 en het zuur kan worden uitgevoerd tot een metaal : P atoomverhouding van 1:1, 2:1 of 3:1 of bij voorkeur 1,67:1, deze laatste voor de daarna volgende warmtebehandeling onder vorming van alkalimetaaltripolyfosfaten. Het erts-warmtebehandelingsproces maakt het
 20 mogelijk de hoeveelheid oxydatiemiddel, nodig voor het ontkleuren van het zuur of de fosfaatzoutvloei stof en dus het tripolyfosfaat, te verminderen of wellicht volledig te elimineren.

In het bijzonder wanneer het aantastingszuur chloorwaterstofzuur is, maar eveneens in het geval van salpeterzuur
 25 en zwavelzuur, kan het natproces-zuur na de afscheiding van de vaste fractie achtereenvolgens worden behandeld met een of meer porties, bijvoorbeeld 2-4 porties, van een aardalkalimetaalbase, bijv. een hydroxyde of carbonaat van calcium of magnesium, teneinde een aantal fracties van aardalkalimetaal (bijv. calcium)hydrogeenfosfaat te
 30 precipiteren, geschikt voor toepassing als diervoeders, die afscheiden kunnen worden uit de moederloog, die calciumchloride of -nitraat of water bevat in afhankelijkheid van het voor de aantasting gebruikte zuur.

De uitvinding wordt verder toegelicht maar niet
 35 beperkt door de volgende voorbeelden.

Voorbeelden I-III en Vergelijkende voorbeelden A-D.

Fosfaaterts uit Zin, Israel, bezat de volgende analyse: 32,0 % P_2O_5 , 6,0 % CO_2 , 2,0 % SO_3 , 1,5 % SiO_2 , 4,0 % F, 51 % Ca (als CaO), 0,2 % Mg, 0,3 % Al (als Al_2O_3), 0,2 %

Fe (als Fe_2O_3), 0,9 % Na (als Na_2O), 0,2 % oxydeerbaar organisch materiaal (uitgedrukt als C).

De erts bezat een deeltjesgrootteverdeling van 6,5 % groter dan 0,5 mm, 27,3 % tussen 0,25 en 0,5 mm, 38,9 %
5 tussen 0,15 en 0,25 mm en 27,3 % kleiner dan 0,15 mm.

Een laag van de bovengenoemde erts werd in een oven gedurende 1 uur verhit in tegenwoordigheid van lucht bij een temperatuur als hieronder aangegeven. De behandelde erts werd na de afkoeling onderzocht. De ertsen, behandeld bij 400-700°C,
10 waren donker en vertoonden de aanwezigheid van koolstofdeeltjes.

Ter bepaling van het effect van de verhit-
ting ter verwijdering van de organische materialen uit de erts werd de erts (behandeld door verhitting of op andere wijze) (100 g) geleidelijk toegevoegd aan een mengsel van geconcentreerd chloor-
15 waterstofzuur (35 %'s, 205 g) en water (75 g). De temperatuur van het mengsel steeg tot 40-45°C en het mengsel werd vervolgens gedurende 1 uur op het kookpunt verhit. De mate van de schuiming, verkregen bij de reactie van erts en zuur, werd geregistreerd. Het reactiemengsel werd heet afgefiltreerd ter verwijdering van eventueel
20 aanwezige koolstofdeeltjes, niet-gereageerde erts en een kleine hoeveelheid calciumzouten, vervolgens afgekoeld tot kamertemperatuur en opnieuw afgefiltreerd, waarbij ruw fosforzuur werd verkregen. De kleur van het ruwe zuur werd geregistreerd en de resultaten zijn hieronder aangegeven.

25

Tabel A

	Voor- beeld	Verhittings- temp. (°C)	Kleur van ertspro- dukt	Kleur van zuur	Mate van schui- ming
	A (verg.)	geen	zandkleur	diep roodbruin	groot
30	B (verg.)	200	zandkleur	diep roodbruin	groot
	I	400	bleekzwart	sterk geel	
	II	450	medium zwart	medium geel	
	III	500	zwart	lichtgroen	
	C (verg.)	700	grijs	lichtgroen	klein
35	D (verg.)	900	groen	lichtgroen	klein

Voorbeelden IV-VIII en Vergelijkend voorbeeld D

Op dezelfde wijze als in voorbeelden I-III werd fosfaaterts uit Zin, Israel, met dezelfde analyse en deeltjesgrootte als hierboven beschreven, verhit op variërende temperaturen en gedurende variërende tijden. De behandelde erts werd in reactie gebracht met chloorwaterstofzuur als hierboven beschreven en bij afzonderlijke proeven met een zwavelzuur-fosforzuur-mengsel en de kleur van de vloeistof werd geregistreerd en het gehalte aan organisch materiaal en P_2O_5 van de vloeistof werd bepaald. Het zwavelzuur-fosforzuur-mengsel was een mengsel van 200 g 20 %'s P_2O_5 thermisch fosforzuur en een voldoende hoeveelheid 56 %'s zwavelzuur om te combineren met 98 % van het calcium-gehalte van de gebruikte fosfaaterts, waarvan de hoeveelheid zodanig was dat deze 40 g P_2O_5 bevatte. De gespecificeerde hoeveelheid erts werd gemengd onder roeren met 200 g fosforzuur bij 60°C. Wanneer de schuiming ophield werd het zwavelzuur toegevoegd en het mengsel werd gedurende 2 uren bij 70°C geroerd, waarbij een suspensie van gips in fosforzuur werd verkregen. De suspensie werd heet afgefiltreerd en de filterkoek werd driemaal gewassen met 50 cm³ koud leidingwater. Alle filtraten werden gecombineerd ter verkrijging van het produktzuur, dat geanalyseerd werd op P_2O_5 , totale koolstof en oxydeerbare koolstofgehalten. De erts voor en na de verhitting werd eveneens geanalyseerd op F. De resultaten zijn aangegeven in tabel B. De Zin erts bevatte voor de verhittingsbehandeling in zuur onoplosbaar ijzersulfide in een hoeveelheid van 250 dpm (uitgedrukt als S).

Voorbeelden IX-XVIII en Vergelijkende voorbeelden E-J.

Op dezelfde wijze als in voorbeelden IV-VIII werden dezelfde procedures voor de verhitting van fosfaaterts en voor de reactie van de erts met chloorwaterstofzuur of de zwavelzuur-fosforzuur-mengsels uitgevoerd met andere ertsen dan die uit Zin. Details met betrekking tot de ertsen en de verkregen resultaten zijn aangegeven in onderstaande tabellen C-E. In elk van de gevallen werd de verhittingsbehandeling gedurende 1 uur uitgevoerd, tenzij anders is aangegeven. Wanneer de onverhitte Marokkaanse erts werd gedigereerd met het H_2SO_4/H_3PO_4 mengsel bevatte de vloeistof (na de filtratie) 27,8 % P_2O_5 , 100-200 dpm totale koolstof en 15-20

dpm oxydeerbare koolstof.

Voorbeelden XVII-XIX

De Zin erts als in voorbeeld IV werd continu blootgesteld aan een verhittingsbehandeling in een hellend roterend gloei-apparaat, waarbij de erts langzaam in het gloei-apparaat naar beneden bewoog in tegenstroom met een stroom van lucht/verbrand gas. De verblijftijd was 20-30 minuten. De temperaturen van het binnentredende gas, van de vaste stof bij het uit-tredingspunt van het gloei-apparaat en van het effluent-gas werden gemeten. De aan de verhitting onderworpen erts werd verzameld en behandeld met het zwavelzuur-fosforzuur-mengsel als beschreven in voorbeeld IV; de onoplosbare materialen (omvattende gips en koolstof-deeltjes) werden afgefiltreerd en de kleur van het produkt-zuur werd geregistreerd. De hieronder aangegeven resultaten werden ver-

Temperaturen (°C)				
Voor- beeld	Uittredende vaste stof	Binnentredende gas	Effluent gas	Kleur van zuur- produkt
XVII	430	800	-	oranjegeel
XVIII	510	880	210	zeer licht groen
XIX	520	890	200	zeer licht groen

8004840

Tabel B

Voor- beeld	Verhittingsbehandeling van erts		% F in erts	HCl-aanzuring		H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄ aanzuring Kleur van ge- vormd zuur
	Temp. (°C)	Tijd (min.)		Kleur van gevormd zuur	Mate van schui- ming	
E	Ongegløeid	-	3,8	Sterk roodbruin	groot	roodachtig bruin
IV	400	15	-	-		licht roodach- tig bruin
V	400	60	3,8	Geel	enigszins	geel
VI	500	15	-	-		licht geel
VII	500	30	3,9	Geel groen	klein	-
VIII	500	60	3,8	Licht groen	klein	zeer licht groen

De gefiltreerde vloeistof uit de H₃PO₄/H₂SO₄ aanzuringen in vergelijkend voorbeeld E en voorbeeld VIII werden geanalyseerd op % P₂O₅, totale koolstof en oxydeerbare koolstof. De verkregen resultaten waren: % P₂O₅ voorbeeld E 27,9 %, voorbeeld VIII 29,9 %, dpm totale koolstof voorbeeld E 1280, voorbeeld VIII, 370, dpm oxydeerbare koolstof voorbeeld E 650, voorbeeld VIII, gevonden waarde 0.

Tabel C

Fosfaaterts-analyses

Bron van de erts	Marokko (Khourigba)	Jordanië	Florida
% P_2O_5	31,5	33,9	31,3
% CaO	51,2	52,8	45,1
% Na_2O	0,7	0,57	0,6
% MgO	0,8	0,29	0,75
% Al_2O_3	0,40	0,28	1,8
% Fe_2O_3	0,21	0,09	2,4
% SiO_2	2,4	2,37	5,9
% SO_3	2,1	1,37	3,3
% CO_2	6,4	4,46	3,6
% F	4,0	3,88	3,8
% Cl	0,03	0,06	0,005
% organisch materiaal als C	0,18	0,30	1,56
% gewichtsverlies bij verhitting op 105°C	1,1	1,2	0,8

Deeltjesgrootte-analyse (gew.%)

Mesh No.	Marokko	Jordanië	Florida
Groter dan 1,2 mm (+14 mesh)	63	-	-
0,5 mm-1,2 mm (+30 mesh)	10	38	35
0,25-0,5 mm (+60 mesh)	7	24	39
0,15-0,25 mm (+100 mesh)	15	27	23
Minder dan 0,15 mm (-100 mesh)	5	11	3

Tabel D

Aanzuring met chloorwaterstofzuur van gegeven erts					
Temperatuur van de verhittingsbe- handeling (°C)	Voorbeeld	Marokko Kleur van zuur	Marokko Mate van schuiming	Voorbeeld	Jordanië Kleur van zuur Mate van schuiming
Onbehandeld	E	Sterk geel	Veel	G	Licht geel enigszins
400	IX	Sterk geel	medium	XI	-
500	X	Geel	matig	XIV	klein
900	F	Geel	verwaarloosbaar		tint

Analoge schuimingen traden op wanneer de ertsen werden behandeld met het fosforzuur-zwavelzuur-mengsel als in voorbeeld IV.

Tabel E

Resultaten bij Florida-erts

Voor- beeld	Verhittingsbehandeling		HCl-aanzuring		H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄ aanzuring	
	Temperatuur (°C)	Tijd	Kleur van zuur	Mate van schuiming	Kleur van zuur	Mate van schuiming
H	Ongegløeid		Donker roodachtig bruin	groot	-	-
XIII	400	1 uur	-	-	Licht bruingeel	klein
XIV	500	1 uur	oranje bruin	medium	Zeer licht bruin- geel	klein
XV	500	2 uren	licht geel	klein	-	-
XVI	600	1 uur	geel groen	klein	-	-
J	900	1 uur	oranje-geel	geen	Zeer licht groen, nagenoeg kleur- loos.	klein

Voorbeelden XX-XXII en vergelijkende voorbeelden K - N

Florida-erts met een analyse als hierboven aangegeven werd gedurende 1 uur verhit op variërende temperaturen en vervolgens werd de behandelde erts in reactie gebracht met het zwavelzuur-fosforzuur-mengsel als beschreven in voorbeeld IV. Een vaste stof, omvattende calciumsulfaat, koolstofdeeltjes en ijzer-sulfide, werd afgescheiden uit het reactiemengsel onder achterlating van een zuur-produkt. De behandelde erts werd behandeld met 14 gew.% chloorwaterstofzuur en geanalyseerd op oplosbaar ijzer en sulfide.

De verkregen resultaten zijn aangegeven in onderstaande tabel.

Voorbeeld	Temperatuur (°C)	Analyse van erts	
		Sulfide (dpm)	% oplosbaar Fe
15 Vergelijkend Vb. K	geen verhitting	70	0,57
XX	400	110	0,73
XXI	500	220	0,76
XXII	600	980	0,94
20 Vergelijkend Vb. L.	650	2180	1,12
Vergelijkend Vb. M	750	3360	1,35
25 Vergelijkend Vb. N	900	110	1,36

Voorbeeld XXIII en Vergelijkend voorbeeld P

De zuren van voorbeeld VIII (warmtebehandeling van de erts gedurende 1 uur bij 500°C) en vergelijkend voorbeeld E (ongegloeide erts) werden afzonderlijk bij 35°C in een
 5 3:2 gewichtsverhouding gemengd met afzonderlijke oplossingen van 0,5 M di(2-ethylhexyl)fosforzuur en 0,15 M trioctylfosfine-oxyde in petroleumether met een kookpunt van 100-120°C, waarna men een fasenscheiding liet optreden. De fasen scheiden zich onmiddellijk met het zuur van voorbeeld VIII in een waterige zuurfase en
 10 een organische fase, die werd afgescheiden, en het uraniumgehalte daarvan werd daaruit gewonnen door behandeling met waterig fosforzuur, bevattende ferro-ionen (voorbeeld XXIII). Met het zuur van Vergelijkend voorbeeld E verkreeg men door menging van de zuur- en petroleumether-oplossingen een emulsie, die binnen
 15 5 minuten helder werd onder vorming van de organische en waterige fasen (Vergelijkend voorbeeld P).

Voorbeelden XXIV-XXVI

Erts met analyses als aangegeven in onderstaand voorbeeld XXXVIII werd gedurende 1 uur aan een warmtebehandeling onderworpen bij 500°C op de in voorbeeld I beschreven wijze. Natproces-fosforzuren werden bereid uit deze erts en eveneens uit de onverhitte behandelde erts door reactie met een zwavelzuur-fosforzuur-mengsel (als in voorbeeld IV) en afscheiding van een vaste fractie, bevattende gips, koolstofdeeltjes en
 25 onaangetaste erts. Op analoge wijze werden natproces-zuren bereid uit ertsen met een analyse als aangegeven in voorbeeld I en onderstaand voorbeeld XXVII. Ook de natproces-zuren, bereid in onderstaande voorbeelden XLII-XLIV uit aan een warmtebehandeling onderworpen ertsen, werden gebruikt. Elk zuur werd geconcentreerd en geoxydeerd door koken, waarbij lucht daardoorheen werd
 30 geleid teneinde het Fe II gehalte te verminderen. Elke van de zes zuren, die een hoeveelheid P_2O_5 in het traject van 24-29 % P_2O_5 bevatten, werd onder roeren bij 35°C in een 1:1 volumeverhouding gemengd met een oplossing in petroleumether (kookpunt
 35 100-120°C) van 0,5 M di(2-ethylhexyl)fosforzuur en 0,15 M trioctylfosfine-oxyde. Na 5 minuten roeren liet men de mengsels

staan. Binnen 40 seconden werd elke van de mengsels, afgeleid van natproces-zuren uit de aan de warmtebehandeling onderworpen erts-
sen, gescheiden in een organische fase, bevattende uranium, en
een waterige zuurfase. Met elke van de mengsels van zuren uit
5 onverhitte behandelde erts was een aanzienlijke hoeveelheid vaste
overblijfselen aanwezig aan het scheidingsvlak alsmede een schei-
dingsvlak-emulsie, waarvoor 10-30 minuten nodig was om te breken
onder achterlating van een organische fase, bevattende uranium,
en een waterige zuurfase. In elk van de gevallen werden de twee
10 fasen gescheiden en werd uranium uit de organische fase gewonnen
door extractie met waterig fosforzuur, bevattende ferro-ion.
Voorbeelden XXVII-XXXVIII en Vergelijkende voorbeelden Q-U.

In deze voorbeelden werden de onderstaande
ertsen met de aangegeven analyses gebruikt. De Florida II erts
15 was afkomstig uit een andere mijn dan de Florida-erts, gebruikt
in voorbeelden XIII-XVI.

	<u>Florida II</u>	Youssoufia Zwart (ge- droogd 150°C, 0,5 uur	Youssoufia Wit	<u>Senegal</u>	
20	% P ₂ O ₅	30,9	29,9	31,0	35,8
	% CaO	46,0	49,8	51,0	50,1
	% SO ₃	1,4	2,0	1,2	0,33
	% CO ₂	4,3	6,7	6,1	1,7
25	% SiO ₂		3,4		4,1
	% F	3,7	3,9	4,1	3,9
	% Cl	0,001		0,024	dpm <100
	% Na ₂ O	0,7	0,63	0,85	0,18
	% MgO	0,7	0,61	0,29	500 dpm
30	% Al ₂ O ₃	0,9	0,32	0,17	0,53
	% K ₂ O	0,2		0,028	<0,1
	% Fe ₂ O ₃ [¶]	1,1	0,15	0,13	1,1
	Organische koolstof % C	0,5	1,3	0,15	1,08

35 In elke van de onderstaande voorbeelden werd
de erts op de volgende wijze verhit. De erts in de vorm van een
laag in een silica-schotel werd verhit in een moffeloven, die

geventileerd werd naar de atmosfeer en die gedurende 1 uur op een vastgestelde temperatuur werd gehouden. De behandelde erts werd vervolgens in reactie gebracht met het zwavelzuur-fosforzuur-mengsel van voorbeeld IV en afzonderlijk met 14 gew.-%'s chloorwaterstofzuur als in voorbeelden XX-XXII en eveneens met 70 %'s fosforzuur onder afscheiding van de onoplosbare vaste stoffen, bevattende koolstofdeeltjes.

<u>Florida II erts</u>					
	Voor- beeld	Temperatuur (°C)	Zuur-labiel sulfide (dpm)	In zuur op- losbaar ij zer (% Fe)	Kleur van zuur na HCl- behandeling van erts.
10	Q	onbehandeld	8	0,67	donkerbruin
	XXVII	500	230	0,95	citroengroen
15	XXVIII	600	1030	1,10	citroengroen
	R	750	3280	1,31	citroengroen
<u>Zwarte Youssoufia erts</u>					
	S	onbehandeld	-	-	donkerbruin
	XXIX	400	260	0,11	citroengroen
20	XXX	500	220	0,11	citroengroen
	XXXI	600	120	0,11	citroengroen
	XXXII	580	-	-	citroengroen
<u>Witte Youssoufia erts</u>					
	T	onbehandeld	-	0,11	blauwgroen
25	XXXIII	400	160	0,12	citroengroen
	XXXIV	450	-	-	citroengroen
	XXXV	500	220	0,11	citroengroen
	XXXVI	550	215	-	citroengroen
	XXXVII	600	220	0,12	citroengroen
<u>Senegal erts</u>					
30	U	onbehandeld	-	-	bruin
	XXXVIII	500	-	-	citroengroen

Voorbeelden XXXIX-XLI

In deze voorbeelden werd de Florida-erts, gebruikt in voorbeelden XIII-XVI, toegepast in voorbeeld XXXIX, terwijl voor voorbeeld XL de Florida II erts van voorbeelden XXVII en XXVIII werd gebruikt en in voorbeeld XLI Marokkaanse

erts werd gebruikt als beschreven in voorbeelden IX en X.

Voor voorbeeld XXXIX werd de Florida-erts van voorbeelden XIII-XVI onderworpen aan een warmtebehandeling in lucht in een oven gedurende 1 uur bij 550°C , waarbij een grijze erts, bevattende koolstofdeeltjes, werd verkregen. Deze werd behandeld met het zwavelzuur-fosforzuur-mengsel van voorbeeld IV en een vaste fractie, bevattende gips en koolstofdeeltjes, werd afgescheiden onder achterlating van een natproces-zuur, dat een lichtgroene kleur bezat in vergelijking met de donkerbruine kleur van het zuur uit de onverhitte behandelde erts.

Voor voorbeeld XL werd de Florida II erts van voorbeelden XXVII en XXVIII continu onderworpen aan een warmtebehandeling op de in voorbeelden XVII-XIX beschreven wijze bij een vaste stof-uitlaattemperatuur van 500°C en toevoer- en effluentgas-temperaturen van respectievelijk 790°C en 190°C met een gemiddelde verblijftijd van 20-30 minuten. De verhitte erts werd behandeld met het zwavelzuur-fosforzuur-mengsel op de in voorbeeld IV beschreven wijze en onoplosbare materialen, omvattende gips en koolstofdeeltjes, werden daaruit afgescheiden onder achterlating van een natproces-fosforzuur met een lichtgroene kleur in vergelijking met de donkerbruine kleur van het zuur uit de niet aan een warmtebehandeling onderworpen erts.

Voor voorbeeld XLI werd de Marokkaanse erts continu onderworpen aan een warmtebehandeling op de in voorbeelden XVII-XIX beschreven wijze bij een vastestof-uitlaattemperatuur van 390°C en toevoer- en effluentgas-temperaturen van 760 en 130°C bij een gemiddelde verblijftijd van 20-30 minuten. De aan een warmtebehandeling onderworpen erts, bevattende koolstofdeeltjes, werd behandeld met het zwavelzuur-fosforzuur-mengsel als in voorbeeld IV en natproces-zuur werd afgescheiden van de onoplosbare materialen. De kleur van het zuur was medium-geel in vergelijking met de sterk gele kleur van zuur uit de niet aan een warmtebehandeling onderworpen erts.

Voorbeeld XLII

Fosfaaterts met een analyse als aangegeven in voorbeeld I werd continu onderworpen aan een warmtebehandeling als

in voorbeeld XIX en de aan een warmtebehandeling onderworpen erts werd continu omgezet met een mengsel van zwavelzuur en fosforzuur in tegenwoordigheid van een gips-suspensie onder vorming van een natproces-fosforzuur en onder afscheiding van een vaste fractie, bevattende gips, koolstofdeeltjes en onaangetaste erts. De reactie werd uitgevoerd in een enkelvoudige trap omvattende geroerde tankreactor volgens een gebruikelijke methode en onder toepassing van een hoeveelheid zwavelzuur, die 102 % bedroeg van het calciumgehalte in de erts. Het produkt-fosforzuur bevatte 28-30 % P_2O_5 en geen aantoonbare hoeveelheid oxydeerbare koolstof. Geen antischuimmiddel was nodig in het aantastingsvat in vergelijking met de toevoeging van 0,6 % oliezuur, gebaseerd op het gewicht aan P_2O_5 in de erts, wanneer de onbehandelde erts werd gebruikt. De filtratiesnelheid van de gips-suspensie was eveneens aanzienlijk groter dan wanneer niet aan een warmtebehandeling onderworpen erts werd gebruikt.

Voorbeelden XLIII en XLIV

Op dezelfde wijze als in voorbeeld XLII werd Florida-II erts, continu onderworpen aan een warmtebehandeling bij 500°C volgens voorbeeld XL, en Marokkaanse (Khouribga) erts, continu onderworpen aan een warmtebehandeling volgens voorbeeld XLI, continu omgezet in natproces-zuur. De produkt-fosforzuren bevatten 28-30 % P_2O_5 en geen aantoonbare hoeveelheid oxydeerbare koolstof. Geen antischuimmiddelen waren nodig in het aantastingsvat in vergelijking met de toevoeging van 1,0 % respectievelijk 0,6 % oliezuur, gebaseerd op het gewicht van P_2O_5 in de erts, wanneer niet aan een warmtebehandeling onderworpen erts werd gebruikt. De filtratiesnelheden van de gips-suspensie waren eveneens aanzienlijk groter dan wanneer onverhitte erts werd gebruikt.

Voorbeeld XLV

Het natproces-fosforzuur, bereid in voorbeeld XLII, werd gezuiverd door oplosmiddel-extractie. Het werd geconcentreerd tot een zuur, bevattende 54,7 % P_2O_5 , 1,51 % SO_3 , 0,32 % Fe, 0,24 % Mg en 0,07 % Al en minder dan 50 dpm oxydeerbare koolstof. Dit zuur werd gezuiverd in een systeem, omvattende

een uit twee trappen bestaande tegenstroom-extractie, met methylisobutylketon, waarbij een extract en een waterig raffinaat werd verkregen, gevolgd door vier tegenstroom-wastrappen op het extract onder gebruikmaking van gezuiverd produkt-zuur als wasvloeistof, waarbij een gezuiverd extract werd verkregen alsmede gebruikte waterige wasvloeistof, die werd teruggeleid naar de extractie en een uit twee trappen bestaande tegenstroom-vrijmaking met water, waarbij een nagenoeg zuurvrije oplosmiddellaag werd verkregen, die werd teruggeleid naar de extractie, alsmede een gezuiverd zuur, bevattende 41,2 % P_2O_5 , 0,50 % SO_3 , 40 dpm Fe, 6 dpm Mg en 1 dpm Al en 0,4 dpm As, welk zuur een lichtgele kleur bezat. De zuiveringsprocedure was als beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.914.382 met een 65:35 splitsing van P_2O_5 tussen het P_2O_5 in het produkt-zuur en in het raffinaat. De kleur van het gezuiverde zuur kon indien nodig worden verbeterd door behandeling met 1 % actieve koolstof in vergelijking met de noodzakelijke hoeveelheid van 5 % actieve koolstof bij toepassing van een overeenkomstig proces, waarbij gebruik gemaakt wordt van een niet aan een warmtebehandeling onderworpen erts. Geen fasescheiding-moeilijkheden, bijvoorbeeld de vorming van zich langdurig handhavende emulsies bij het oplosmiddel-water-scheidingsvlak traden op, terwijl zich aanzienlijke moeilijkheden voordeden bij toepassing van een werkwijze, waarbij gebruik wordt gemaakt van een niet aan een warmtebehandeling onderworpen erts.

25 Voorbeelden XLVI-XLVIII

De natproces-fosforzuren, bereid in voorbeelden XLII en XLIV, werden elk omgezet in natriumfosfaten en vervolgens natriumtripolyfosfaat. Elk zuur werd behandeld ter vermindering van het sulfaat- en fluorverontreiniging-gehalte daarvan en in reactie gebracht met natriumcarbonaat tot een Na:P verhouding van 5:3 met een filtratie van geprecipiteerde vaste stoffen onder achterlating van een waterige oplossing van gemengde natriumhydrogeenfosfaten met een Na:P verhouding van 5:3, die werd gedroogd en gedurende 1 uur werd gegloeid onder vorming van natriumtripolyfosfaat. Het zout uit het zuur van voorbeeld XLII was wit en bezat minder kleur dan die van het zout, bereid uit de niet aan

een warmtebehandeling onderworpen ertsen. De kleur kan worden verbeterd door behandeling van de vloeistoffen met een Na:P verhouding van 5:3 met tot 0,5 % actieve koolstof in vergelijking met de toepassing van 5 % of meer in het geval van het produkt uit de overeenkomstige niet aan een warmtebehandeling onderworpen erts. De zouten van de zuren van voorbeelden XLIII en XLIV waren wit.

Voorbeelden XLIX-LI

Ertsen, bereid als in voorbeelden XIX, XL en XLI, werden in reactie gebracht met 17 %'s chloorwaterstofzuur onder vorming van reactiemengsels, bevattende calciumchloride, koolstofdeeltjes, fosforzuur, resterend chloorwaterstofzuur en onaangetaste erts. Elk reactiemengsel werd gedefluenceerd door behandeling met een portie van een waterige calciumhydroxyde-suspensie (equivalent aan het F-gehalte en een kleine hoeveelheid van het zuur) en daarnavolgende afscheiding van de vaste stoffen en vervolgens werd een grote hoeveelheid van de calciumhydroxyde-suspensie (equivalent aan het grootste gedeelte van het zuur-gehalte voor de bereiding van dicalciumhydrogeenfosfaat) toegevoegd, waarna het vaste dicalciumhydrogeenfosfaat, dat geschikt is als diervoeder, werd afgescheiden. Tenslotte werd de rest van het zuur in reactie gebracht met een eindportie van de calciumhydroxyde-suspensie onder vorming van een eindfractie van dicalciumhydrogeenfosfaat, die werd afgescheiden uit de moederloog, die calciumchloride bevat. De hoeveelheden calciumhydroxyde-suspensie, toegevoegd in de drie trappen, bedroegen respectievelijk 20 %, 70 % en 10 % van de totale hoeveelheid.

Voorbeelden LII-LIV

Elk reactiemengsel, bevattende calciumchloride, koolstofdeeltjes, fosforzuur, resterend chloorwaterstofzuur en onaangetaste erts, zoals bereid in voorbeelden XLIX-XLI, werd afgefiltreerd ter verwijdering van een vaste fractie, bevattende de erts- en koolstofdeeltjes, onder achterlating van een zure vloeistof. 5 vol.dln van deze vloeistof werden geëxtraheerd met 10 vol.dln van een mengsel van 8 vol.dln amylalkohol en 2 vol.dln 35 %'s chloorwaterstofzuur onder vorming van een organische fase,

bevattende gezuiverd fosforzuur en chloorwaterstofzuur, en een waterige fase, die werd afgescheiden. De fasen scheiden zich snel en er deden zich geen scheidingsvlakmoeilijkheden voor. De organische fase werd gemengd met 2,5 vol.dln water voor de vrij-
 5 making van de zuren onder vorming van een organische fase met een verminderd zuurgehalte en een waterige fase van een mengsel van chloorwaterstofzuur en fosforzuur; de fasen scheiden zich weer zonder scheidingsvlakmoeilijkheden. Het waterige fase-mengsel werd verhit teneinde chloorwaterstofzuur af te dampen onder achterlating van gezuiverd natproces-fosforzuur.
 10

Voorbeelden LV en LVI

Op dezelfde wijze als in voorbeeld XLV werden de natproces-zuren van voorbeelden XLIII en XLIV geconcentreerd en gezuiverd door oplosmiddel-extractie met methyilisobutylketon
 15 en vrijgemaakt met water ter verkrijging van gezuiverde waterige fosforzuren. Het geconcentreerde natproces-zuur, verkregen uit voorbeeld XLIII, bevattende 51,9 % P_2O_5 , 1,8 % SO_3 , 1,36 % Fe, 0,9 % Mg en 1,0 % Al, werd gezuiverd onder vorming van een zuur van 42,7 % P_2O_5 , 0,54 % SO_3 , 185 dpm Fe, 9 dpm Mg en 12 dpm Al
 20 en een raffinaat van 41,3 % P_2O_5 , 2,7 % SO_3 , 2,8 % Fe, 2,0 % Mg en 1,9 % Al bij een 68:32 splitsing tussen gezuiverd zuur en raffinaat. Het geconcentreerde natproces-zuur, verkregen uit voorbeeld XLIV, bevatte 56,0 % P_2O_5 , 1,3 % SO_3 , 0,23 % Fe en 0,6 % Mg en werd gezuiverd onder vorming van een zuur van 40,5 % P_2O_5 ,
 25 0,7 % SO_3 , 28 dpm Fe en 10 dpm Mg en een raffinaat van 40 % P_2O_5 , 1,7 % SO_3 , 0,6 % Fe en 1,4 % Mg bij een 70:30 splitsing tussen gezuiverd zuur en raffinaat. In geen enkel geval deden zich moeilijkheden voor als gevolg van de vorming van emulsies bij het vloeistof-vloeistof-scheidingsvlak.

30 Voorbeelden LVII-LIX

Ertsen, bereid als in voorbeelden XIX, XL en XLI, werden in reactie gebracht met 24,2 gew.dln 58 %'s salpeterzuur per 10,8 gew.dln van aan een warmtebehandeling onderworpen Marokkaanse ertsen en overeenkomstige hoeveelheden voor de andere
 35 twee ertsen, waarbij in elk van de gevallen een waterig mengsel werd verkregen van calciumnitraat, koolstofdeeltjes, onaangetaste

erts, fosforzuur en resterend salpeterzuur. Elk mengsel werd afgefiltreerd ter verwijdering van de koolstofdeeltjes en erts en afgekoeld tot 0°C en een vaste fractie, bevattende calciumnitraat, werd afgescheiden uit de waterige zuuroplossing, die salpeter-
 5 en fosforzuren en calciumnitraat bevatte. Elke waterige zuur-oplossing werd behandeld met 2,55 dln watervrije ammoniak, die continu werd toegevoegd. Het verkregen mengsel, dat ammoniumnitraat en -fosfaat en calciumnitraat bevatte, werd ingedampt onder vorming van een smelt, bevattende 0,5-5 % water, die als zo-
 10 danig als een kunstmeststof kon worden gebruikt. De smelt werd in elk van de gevallen gemengd met 5,8 dln kaliumchloride en het mengsel werd gegraneleerd onder vorming van een samengestelde kunstmest met een N:P:K-verhouding van 17:17:17.

Voorbeelden LX-LXII

15 De natproces-zuren, verkregen in voorbeelden XLIII-XLIV, werden elk geconcentreerd tot een zuur met een P_2O_5 -gehalte van 54 %. Elk geconcentreerd zuur werd behandeld door daardoorheen watervrije ammoniak te borrelen tot een N:P atoomverhouding van 1,35:1. De temperatuur steeg tot 115°C en water werd
 20 toegevoegd teneinde de verkregen suspensie vrij vloeiend te houden (ongeveer 20 % vrij water). De hete suspensie werd verdeeld over een bed van uit fijne deeltjes bestaand gerecirculeerd ammoniumfosfaatprodukt en de ammoniëring werd voltooid met watervrije ammoniak tot een N:P atoomverhouding van ongeveer 1,8:1; de re-
 25 circulatie-verhouding was 2,5 dln gerecirculeerd op 1 dl verwijderd als produkt. Het produkt werd bij 85°C geleid naar een droger en een koeler en vervolgens gegraneleerd, waarbij ammoniumfosfaat werd verkregen met een verhouding van 18:47:0, dat geschikt is als kunstmest.

30 Voorbeelden LXIII-LXV

De natproces-zuren, verkregen in voorbeelden XLIII-XLIV, werden elk geconcentreerd tot een zuur met een P_2O_5 -gehalte van 50 %. 50 dln van elk geconcentreerd zuur werden gemengd met 12,5 dln water en geleid in een vat, dat een ammonium-
 35 fosfaat-suspensie bevatte. 8 dln watervrije ammoniak werden toegevoegd onder vorming van een mengsel met een N:P verhouding van

- 1,3:1. Water werd afgedampt onder achterlating van een 80 %'s suspensie van ammoniumfosfaat. De suspensie kon worden gegranuleerd door menging met vast recirculatieprodukt en worden gegranuleerd onder vorming van een korrelvormige ammoniumfosfaat-kunstmest. De suspensie werd gemengd met vast kaliumchloride en een 80 %'s ammoniumnitraat-oplossing en gegranuleerd onder vorming van een N:P:K samengestelde kunstmest.

Voorbeelden LXVI-LXVIII

- 6,2 dln van elk geconcentreerd zuur met een P_2O_5 -gehalte van 50 %, gebruikt in voorbeelden LXVIII-LXV, werden gemengd met 7 dln van een 95 %'s ammoniumnitraatoplossing en vervolgens werden in het mengsel 0,8 dln watervrije ammoniak geleid. Door de reactiewarmte werd het water verdampt onder achterlating van een geconcentreerde oplossing met 5 % water, die werd toegevoerd aan een verdampingsapparaat onder vorming van een droge smelt. Elke smelt werd gemengd met 7,8 dln kaliumchloride en het mengsel werd gegranuleerd onder vorming van 20 dln van een samengestelde kunstmest met een N:P:K verhouding van 15:15:21.

Voorbeelden LXIX-LXXI

- 6 dln van de aan de warmtebehandeling onderworpen ertsen van voorbeeld XLI (en overeenkomstige hoeveelheden van de aan de warmtebehandeling onderworpen ertsen van voorbeelden XIX en XL) werden elk gemalen tot een poeder, waarvan 80 % passeerde door een zeef van 150 micron. Elk poeder werd gemengd met 4,8 dln 72 %'s zwavelzuur onder vorming van een suspensie, die continu werd geleid door een hardingskamer onder vorming van een vast produkt, dat werd gebroken en gedurende 1 week in een hoop werd opgeslagen teneinde de reactie voor de vorming van superfosfaat te voltooien. Elk superfosfaat kon als zodanig worden gebruikt als een kunstmest. Elk superfosfaat werd gemengd met vast kaliumchloride en een 80 %'s waterige oplossing van ammoniumnitraat in gewichtsverhoudingen van 48:17:36, gevolgd door granulering, afkoeling en droging onder vorming van een vrijvloeiende kunstmest met een verhouding van N:P:K van 10,5:10,5:10,5.

Voorbeelden LXXII-LXXIV

Op dezelfde wijze als in voorbeelden LXIX-LXXI

werden 4,1 dln van de aan de warmtebehandeling onderworpen
erts van voorbeeld LXI (en overeenkomstige hoeveelheden van de
aan de warmtebehandeling onderworpen ertsen van voorbeelden
XIX en XLI) gemalen en gemengd met 6-8 dln natproces-fosforzuur,
5 bevattende 50 % P_2O_5 , en het produkt werd bereid als in voor-
beelden LXVII-LXIX. Elk verkregen triple-superfosfaat kon als
zodanig worden gebruikt als kunstmest. Elk triple-superfosfaat
werd gemengd met kaliumchloride en een waterige oplossing van
ammoniumnitraat in verhoudingen van 30:25:54 en het mengsel werd
10 op de boven beschreven wijze omgezet in een vrijvloeiende samen-
gestelde kunstmest met een verhouding van N:P:K van 15:15:15.

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor de warmtebehandeling van fosfaaterts, met het kenmerk, dat men calciumfosfaaterts, bevattende organische verbindingen, verhit op $380-600^{\circ}\text{C}$ teneinde ten-
5 minste een kleine hoeveelheid van de organische verbindingen om te zetten in koolstof onder vorming van een verhitte erts, die koolstofdeeltjes bevat.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de erts verhit door deze continu te leiden door
10 tenminste één verhitte zone met een temperatuur van $380-600^{\circ}\text{C}$ en de verhitte erts daaruit afvoert.
3. Werkwijze volgens conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat men de erts verhit op $380-480^{\circ}\text{C}$.
4. Werkwijze volgens conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat men de erts verhit op $460-540^{\circ}\text{C}$.
15
5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de erts niet afkomstig is uit Florida of Egypte indien de verhitting geschiedt bij $490-510^{\circ}\text{C}$ of afkomstig is uit Rusland indien de verhitting geschiedt bij $490-540^{\circ}\text{C}$ en niet af-
20 komstig is uit Utah of Marokko indien de verhitting geschiedt bij $540-560^{\circ}\text{C}$.
6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat men de erts verhit in tegenwoordigheid van een gas, dat moleculaire zuurstof bevat.
7. Werkwijze volgens conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de erts in totaal 0,05-0,4 % organische verbindingen (uitgedrukt als koolstof) en in zuur oplosbare organische materialen bevat.
25
8. Werkwijze volgens conclusies 1-7, met het kenmerk, dat de erts 30-40 % P_2O_5 en 45-55 % calcium (uitgedrukt als CaO) bevat.
30
9. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het kenmerk, dat de fosfaaterts voor de verhitting daarvan een erts is, die een bruine vloeistof geeft met 27 %'s chloorwaterstof-
35 zuur.
10. Werkwijze volgens conclusies 1-9, met het

kenmerk, dat de erts afkomstig is uit Idaho, North Carolina, Tennessee in de Verenigde Staten van Amerika of Tunesië, Jordanië, Algerije, Senegal, Youssoufia in Marokko, Kola, Nauru, Oceanië of Zin in Israel.

5 11. Werkwijze volgens conclusies 2,7 of 8, met het kenmerk, dat Florida-erts bij een continue bewerking gedurende 15 minuten tot 2 uren op 450-550°C wordt verhit.

10 12. Werkwijze volgens conclusies 2 of 8, met het kenmerk, dat Marokkaanse erts bij een continue bewerking gedurende 15 minuten tot 2 uren op 380-440°C wordt verhit.

15 13. Werkwijze volgens conclusies 1-12, met het kenmerk, dat de erts organische verbindingen en in zuur onoplosbaar, hitte-labiel ijzersulfide bevat en verhit wordt op een temperatuur, die onvoldoende is om al het in zuur onoplosbare ijzersulfide om te zetten in in zuur oplosbaar ijzersulfide, en een verhitte erts, omvattende fosfaaterts, koolstofdeeltjes en in zuur onoplosbaar ijzersulfide, wordt gevormd.

20 14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de erts voor de verhitting tenminste 500 dpm in zuur onoplosbaar ijzersulfide (uitgedrukt als S) bevat.

15. Een aan een warmtebehandeling onderworpen calciumfosfaaterts, bereid volgens de werkwijzen van conclusies 1-14.

25 16. Een aan een warmtebehandeling onderworpen calciumfosfaaterts, bevattende koolstofdeeltjes en nagenoeg geen in zuur oplosbare organische verbindingen.

17. Erts volgens conclusie 16, die eveneens in zuur onoplosbaar, hitte-labiel ijzersulfide bevat.

30 18. Erts volgens conclusie 17, die tenminste 500 dpm van het genoemde ijzersulfide (uitgedrukt als S) bevat.

19. Erts volgens conclusies 17 of 18, met het kenmerk, dat tenminste 80 % van het ijzersulfide in zuur onoplosbaar is en de rest, indien aanwezig, in zuur oplosbaar is.

35 20. Werkwijze ter bereiding van fosfaten uit fosfaaterts, met het kenmerk, dat men fosfaaterts, bevattende koolstofdeeltjes, als gedefinieerd in conclusies 15-19, in reactie

brenkt met tenminste één van de zuren fosforzuur en zwavelzuur onder vorming van een calciumfosfaat-kunstmest.

21. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat de erts niet afkomstig is uit Marokko of Utah, 5 tenzij de erts is verhit als een gedeelte van een continu proces, of is verhit op $380-440^{\circ}\text{C}$ of $460-540^{\circ}\text{C}$ of $560-600^{\circ}\text{C}$ of tenzij de erts in reactie wordt gebracht met zwavelzuur of een mengsel daarvan met fosforzuur.

22. Werkwijze volgens conclusies 20 of 21, 10 met het kenmerk, dat de erts wordt verhit op $460-540^{\circ}\text{C}$.

23. Werkwijze volgens conclusies 21 of 22, met het kenmerk, dat de erts en de verhitting daarvan de erts en de verhitting als gedefinieerd in conclusies 2, 11 of 12 zijn.

24. Werkwijze volgens conclusies 20-23, met 15 het kenmerk, dat de erts, bevattende koolstofdeeltjes, in reactie wordt gebracht met een hoeveelheid fosforzuur, die 80-120 % bedraagt van de hoeveelheid, die nodig is om te reageren met de erts onder vorming van calciumdihydrogeenfosfaat, of met een hoeveelheid zwavelzuur, die 80-120 % bedraagt van de hoeveelheid, 20 die nodig is om te reageren met de erts onder vorming van een mengsel van calciumsulfaat en calciumdihydrogeenfosfaat.

25. Werkwijze ter bereiding van fosforzuur uit fosfaaterts, met het kenmerk, dat calciumfosfaaterts, bevattende koolstofdeeltjes, bereid door verhitting van fosfaaterts op $380-600^{\circ}\text{C}$ of als gedefinieerd in conclusies 15-19, in reactie wordt 25 gebracht met een anorganisch zuur, omvattende chloorwaterstofzuur, salpeterzuur of zwavelzuur, onder vorming van een mengsel van een calciumzout daarvan, fosforzuur en koolstofdeeltjes, en een vaste fractie, bevattende deze deeltjes, uit het mengsel wordt 30 afgescheiden.

26. Werkwijze volgens conclusie 25, met het kenmerk, dat de fosfaaterts continu op de in conclusie 2 gedefini- eerde wijze is verhit.

27. Werkwijze volgens conclusies 25 of 26, 35 met het kenmerk, dat de fosfaaterts wordt verhit op $380-590^{\circ}\text{C}$ wanneer het zuur uitsluitend chloorwaterstofzuur is.

28. Werkwijze volgens conclusies 25, 26 of 27, met het kenmerk, dat de erts, bevattende koolstofdeeltjes, in reactie wordt gebracht met een hoeveelheid zuur, die equivalent is aan tenminste 90 % van het calciumgehalte van de erts.

5 29. Werkwijze volgens conclusie 28, met het kenmerk, dat de erts afkomstig is uit Florida of Marokko en verhit is op 380-550°C.

10 30. Werkwijze volgens conclusies 25, 26, 28 of 29, met het kenmerk, dat het zuur een van de zuren salpeterzuur en zwavelzuur is.

15 31. Werkwijze volgens conclusie 30, met het kenmerk, dat de erts, bevattende koolstofdeeltjes, in reactie wordt gebracht met een mengsel van zwavelzuur en fosforzuur onder vorming van een vaste fractie, bevattende calciumsulfaat en koolstofdeeltjes, en natproces-fosforzuur, en het zuur wordt afgescheiden uit de vaste fractie.

20 32. Werkwijze volgens conclusies 25-31, met het kenmerk, dat wanneer de verhitte erts het onoplosbare, hitte-labiele ijzersulfide bevat de vaste fractie de koolstofdeeltjes en het in zuur onoplosbare ijzersulfide bevat.

25 33. Werkwijze volgens conclusies 25-32, met het kenmerk, dat na de afscheiding van de vaste fractie het fosforzuur wordt behandeld met een met water onmengbaar organisch oplosmiddel onder vorming van een organische fase en een waterige fase en zuur wordt gewonnen uit tenminste één van deze fasen.

30 34. Werkwijze volgens conclusie 33, met het kenmerk, dat het fosforzuur uranium bevat en met of zonder voorafgaande concentrering van het zuur na de afscheiding van de vaste fractie wordt geëxtraheerd met een oplosmiddel teneinde tenminste een kleine hoeveelheid van het uranium naar de organische fase te verwijderen, waaruit een produkt, bevattende uranium, wordt gewonnen.

35 35. Werkwijze volgens conclusies 33 of 34, met het kenmerk, dat het fosforzuur met of zonder een concentrering na de afscheiding van de vaste fractie wordt geëxtraheerd met een met water onmengbaar organisch oplosmiddel onder vorming

van een organische fase, bevattende gezuiverd fosforzuur, en een waterige raffinaat-laag, die worden afgescheiden, en fosforzuur wordt gewonnen uit de organische fase in de vorm van een fosforzuur of een zout daarvan.

- 5 36. Werkwijze volgens conclusies 25-34, met het kenmerk, dat na de afscheiding van de vaste fractie en met of zonder concentrering van het zuur het fosforzuur wordt behandeld met tenminste één stikstofhoudende verbinding, omvattende ammoniak, onder vorming van tenminste één ammoniumfosfaatzout.
- 10 37. Werkwijze volgens conclusies 25-34, met het kenmerk, dat na de afscheiding van de vaste fractie het fosforzuur wordt behandeld met een alkali onder vorming van tenminste één alkalimetaalfosfaatzout, dat wordt afgescheiden van de eventueel eveneens gevormde vaste stoffen.
- 15 38. Werkwijze volgens conclusies 25-34, met het kenmerk, dat na de afscheiding van de vaste fractie het natproces-zuur wordt gemengd met calciumhydroxyde en geprecipiteerd calciumhydrogeenfosfaat wordt afgescheiden.
- 20 39. Werkwijze volgens conclusies 20-38, met het kenmerk, dat de erts is verhit door deze continu te leiden door tenminste één verhitte zone bij 380-600°C en de verhitte erts uit deze zone of zones wordt verwijderd.
40. Calciumfosfaat-kunstmest, bereid volgens de werkwijze van conclusies 20-24 of 39.
- 25 41. Een vloeistofmengsel, bevattende een calciumzout en fosforzuur, bereid volgens de werkwijze van conclusies 25-30 of 39.
42. Natproces-fosforzuur, bereid volgens de werkwijze van conclusies 30-32 of 39.
- 30 43. Gezuiverd natproces-fosforzuur of een zout daarvan, bereid volgens de werkwijze van conclusies 33-35 of 39.
44. Een uranium bevattend produkt, verkregen volgens de werkwijze van conclusies 34 of 39.
- 35 45. Ammoniumfosfaat, bereid volgens de werkwijze van conclusies 36 of 39.

46. Een alkalimetaalfosfaat, bereid volgens de werkwijze van conclusies 37 of 39.

47. Calciumhydrogeenfosfaat, bereid volgens de werkwijze van conclusies 38 of 39.

5 48. Werkwijzen en produkten als beschreven in de beschrijving en/of voorbeelden.