



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 901 100**

⑮ Int. Cl.:

C01B 25/01 (2006.01)
C01B 25/22 (2006.01)
C01B 25/225 (2006.01)
C01B 25/226 (2006.01)
C01B 25/32 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2018 PCT/EP2018/071818**
⑦ Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2019 WO19030403**
⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2018 E 18750452 (7)**
⑨ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.09.2021 EP 3665124**

⑮ Título: **Procedimiento de ataque ácido de una fuente fosfatada**

⑩ Prioridad:

11.08.2017 BE 201705554

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2022

⑯ Titular/es:

**PRAYON S.A. (100.0%)
Rue Joseph Wauters 144
4480 Engis, BE**

⑯ Inventor/es:

**WAVREILLE, ALEXANDRE y
NINANE, LÉON**

⑯ Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 901 100 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de ataque ácido de una fuente fosfatada

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de ataque ácido de una fuente de fosfato que comprende calcio para la producción de un compuesto purificado a base de fosfato.

Los ataques ácidos de una fuente de fosfato que comprende calcio son bien conocidos en el estado de la técnica.

- 10 Un procedimiento clásico de este tipo consiste en hacer reaccionar la roca fosfatada con ácido sulfúrico en condiciones que dan lugar a una cristalización de sulfato de calcio dihidratado o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La pasta de yeso obtenida en un primer reactor se puede someter, a continuación, en un segundo reactor, a una maduración que permite un agrandamiento de los granos de sulfato formados y ello para aumentar la filtrabilidad. La pasta madurada se filtra a luego con obtención de un ácido fosfórico que presenta un contenido de P_2O_5 libre del orden de 25 a 35 % en peso.

- 15 Asimismo, se conocen procedimientos de producción de ácido fosfórico por ataque con ácido sulfúrico que dan, a temperaturas y concentraciones de P_2O_5 y SO_3 más elevadas, una pasta de sulfato de calcio en forma de hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) o de anhidrita. Estos procedimientos dan generalmente un ácido fosfórico concentrado y un sulfato bien filtrable, pero el rendimiento de extracción del P_2O_5 de estos procedimientos es inferior al del procedimiento clásico. En ciertos casos, se procede también, después de este ataque, a una conversión del sulfato de calcio hemihidratado obtenido en sulfato de calcio dihidratado (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008, páginas 8 y 9).

- 20 20 En segundo lugar, se conoce un procedimiento en el cual se somete de nuevo la roca fosfatada a las condiciones de ataque del procedimiento clásico de manera que se obtiene una primera pasta en la cual el yeso formado presenta un tamaño de granos que permite una buena filtración. Una parte de esta primera pasta se extrae entonces y se somete a condiciones en las cuales el yeso se convierte en hemididrato, formando así una segunda pasta. A continuación, el resto de la primera pasta se mezcla con la segunda y el conjunto se filtra (ver documento de la patente WO 2005/118470).

Un problema importante de la producción de ácido fosfórico reside en el agotamiento de los yacimientos de minerales de fosfato ricos en P_2O_5 . Estos yacimientos se han explotado. Es necesario en este momento recurrir a minerales cuya concentración de P_2O_5 se considera pobre, por ejemplo, con contenidos de P_2O_5 de 25 % en peso o menos respecto del peso de la roca fosfatada, y, en ciertos casos, 20 % o menos

- 30 30 En la solicitud de patente internacional WO2011/067321 se ha descrito un procedimiento que permite explotar tales minerales y extraer un ácido fosfórico de producción de alta calidad. Las condiciones de ataque de este procedimiento prevén una reacción sensiblemente estequiométrica entre el ácido sulfúrico introducido y el calcio contenido en la roca fosfatada, mientras que el contenido de P_2O_5 libre en la pasta de cristalización se mantiene elevado, entre 38 y 50 % en peso y la temperatura, entre 70 y 90 °C. De manera sorprendente, estas condiciones dan lugar a cristales muy finos de dihidrato estable. Luego, se somete esta pasta a un aumento de temperatura durante el cual los granos de dihidrato se solubilizan y liberan el P_2O_5 no atacado o cocrystalizado, mientras que se obtiene una cristalización de sulfato de calcio hemididratado bien filtrable y un ácido fosfórico de producción con un contenido muy bajo de SO_3 libre. Es preciso notar que estos minerales pobres en P_2O_5 presentan, además, con frecuencia, contenidos de impurezas crecientemente elevados. Comúnmente, el contenido de impurezas se expresa mediante la relación $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) / \text{P}_2\text{O}_5 \times 100$, denominada también MER (del inglés "Minor Element Ratio", proporción de elementos secundarios o menores). Los fosfatos denominados clásicos se caracterizan por una relación MER desde aproximadamente 5 hasta 8.

- 45 45 Por encima de 10, el contenido de impurezas es tan importante que comienza a influir negativamente en la cristalización del sulfato de calcio en forma de yeso cuando se ataca el mineral por el ácido sulfúrico. A estos niveles de contenidos de impurezas, la producción de ácido fosfórico se convierte en problemática, en especial a causa de las dificultades de cristalización del sulfato de calcio dihidratado y de filtración del mismo. Ello presenta, por tanto, un gran inconveniente en todos los procedimientos en los que tiene lugar una filtración directamente después del ataque de la roca fosfatada.

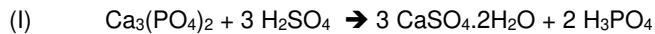
- 50 50 En un procedimiento tal como el descrito en la solicitud de patente WO2011/067321, la cristalización en yeso resulta también afectada por las impurezas, pero dado que este yeso no está destinado a ser filtrado, ello no tiene consecuencias.

Por otra parte, el documento de la patente WO2021/163425 tiene como objetivo desarrollar un procedimiento de producción de ácido fosfórico por ataque de roca fosfatada de mala calidad por medio de ácido sulfúrico, que permite obtener un ácido fosfórico de producción de calidad y un buen rendimiento de extracción del P_2O_5 a partir de la roca.

Además, este procedimiento debe poder aplicarse fácilmente en una instalación clásica existente y, por tanto, no necesitar transformaciones costosas y no defendibles desde un punto de vista económico. Según ese documento, el procedimiento comprende, durante el ataque, la adición de una fuente de flúor en la primera pasta en una cantidad de 1 % a 5 % en peso de F respecto del P₂O₅ contenido en la roca fosfatada. Las condiciones de ataque son tales que prevén una reacción sensiblemente estequiométrica entre el ácido sulfúrico introducido y el calcio contenido en la roca fosfatada, principalmente en forma de carbonato y de fosfato de calcio. La fase acuosa ácida de esta primera pasta que resulta del ataque no contiene ácido sulfúrico libre o contiene sumamente poco del mismo y su contenido en P₂O₅ libre es bastante elevado.

Como puede constatarse, la dificultad de la producción de ácido fosfórico a partir de las rocas fosfatadas es siempre tener un rendimiento de ataque suficiente, una calidad de ácido aceptable, así como un sulfato de calcio más o menos fácilmente valorizable y, en este marco, se admite generalmente que el ataque de las rocas fosfatadas con ácido sulfúrico concentrado debe ser llevado a la estequiometría, con el fin de producir un ácido fosfórico bruto y asegurar una tasa de extracción del P₂O₅ suficiente y económicamente rentable.

En el caso de la producción de ácido fosfórico realizada mediante un ataque de rocas fosfatadas con ácido sulfúrico hasta estequiometría, la reacción se escribe:



en la cual la relación molar SO₄ / Ca = 3 / 3, es decir = 1.

También se sabe, a partir de este ácido fosfórico así producido, añadir una base cálcica para producir un fosfato bicálcico (DCP por sus siglas en inglés) de calidad alimentaria (para los seres humanos o los animales) o para cualquier otra aplicación.

De este modo, a partir del documento de la patente GB-938468 se conoce la producción de fosfato monocálcico (MCP por sus siglas en inglés) o de fosfato bicálcico (DCP) a partir de rocas fosfatadas o de mineral natural con ácido clorhídrico.

El documento de la patente WO 2015/082468 describe asimismo un ataque de rocas fosfatadas con ácido clorhídrico.

Desafortunadamente, estos procedimientos de ataque con ácido clorhídrico requieren la presencia de una etapa de lavado del DCP para eliminar los iones cloruro que no pueden, por ejemplo, encontrarse, en ciertas calidades de DCP técnicos. Los procedimientos con ácido clorhídrico generan un cloruro de calcio residual en el cual se va a acumular una parte de las impurezas de la materia prima. Esta solución requiere de tratamientos complementarios de depuración con el fin de utilizarse. Además, la presencia de ácido clorhídrico en el recipiente de ataque provoca problemas de corrosión en las instalaciones desde el momento en que la temperatura es superior o igual a 60 °C.

Se conoce también un procedimiento de ataque de rocas fosfatadas con ayuda de ácido sulfúrico a partir del documento de la patente de Estados Unidos US3161466. En el procedimiento descrito en este documento, se realiza un primer ataque con sulfúrico en un recipiente de ataque con obtención de una pasta, que se puede dejar para su maduración o bien se puede transferir a un segundo depósito donde experimentará un ataque adicional con ácido.

Este procedimiento se basa en un control secuencial del pH, de modo que los aumentos incrementales de pH sirven para precipitar de manera selectiva las diferentes impurezas presentes en la fase líquida (licor). El licor contiene MCP y ácido fosfórico en cantidades elevadas.

Desafortunadamente, este procedimiento descrito es engorroso en el sentido que requiere controles de pH rigurosos en cada etapa, dada la precipitación selectiva que se enseña, y también es poco económico teniendo en cuenta las numerosas etapas implicadas y, en consecuencia, el tiempo necesario para tratar la roca fosfatada.

Por último, en el documento de la patente GB793801 se describe otro procedimiento. En este documento, el procedimiento descrito comprende un ataque con ácido sulfúrico concentrado de 14 a 62 % de rocas fosfatadas, de manera sub-estequiométrica. El objetivo del procedimiento descrito es la recuperación de las tierras raras comprendidas en la roca fosfatada. En consecuencia, una de las etapas críticas reside en la disolución completa de la roca fosfatada para formar una fase líquida a partir de la cual se extraen las tierras raras contenidas (en ella). En consecuencia, el procedimiento comprende la adición de sílice reactiva para mantener las tierras raras en disolución y necesita un tiempo de ataque de aproximadamente 24 horas. Los contenidos de P₂O₅ respecto del calcio (P₂O₅/Ca) que se indican van de 10/1 a 4/1.

Como puede constatarse, este procedimiento es consumidor de tiempo e implica un coste consecuente de tratamiento de la roca fosfatada, debido al hecho de que el procedimiento se rentabiliza probablemente por la extracción de las tierras raras que presentan un valor importante de mercado. Sin embargo, se puede cuestionar la rentabilidad

económica de este procedimiento desde un punto de vista de un enfoque destinado a producir una materia a base de fosfato purificado.

La invención tiene por objeto paliar los inconvenientes del estado de la técnica proporcionando un procedimiento económicamente rentable en torno a un punto óptimo entre el coste energético, el coste de producción, la resistencia de los materiales utilizados en los dispositivos de producción y la flexibilidad de las materias primas.

En efecto, uno de los objetos de la presente invención es proporcionar un procedimiento que permite tratar tanto rocas concentradas en materia fosfatada como rocas poco concentradas en materia fosfatada y fuentes de fosfatos secundarias.

Para resolver este problema, se prevé, según la invención, un procedimiento de ataque ácido de una fuente de fosfato que comprende calcio para la producción de un compuesto purificado a base de fosfato tal como se indica al inicio que comprende las etapas de:

- a) un ataque ácido de dicha fuente de fosfato con ayuda de ácido sulfúrico, durante un período de tiempo predeterminado comprendido entre 20 y 180 minutos con formación de una primera suspensión que contiene una primera materia sólida y una primera fase líquida en la cual la primera materia sólida está en suspensión, comprendiendo dicha primera materia sólida al menos sulfato de calcio y sus impurezas, comprendiendo dicha primera fase líquida ácido fosfórico y fosfato monocálcico disuelto, siendo realizado dicho ataque en condiciones de entrada según las cuales la relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio está comprendida entre 0,6 y 0,8 y el contenido de P_2O_5 es inferior a 6 %;
- b) una primera filtración de dicha primera pasta con una separación de dicha primera materia sólida de dicha primera fase líquida;
- c) una recuperación a partir de dicha primera fase líquida de un compuesto purificado a base de fosfato.

De manera ventajosa, dicho contenido de P_2O_5 es el contenido de P_2O_5 disuelto en dicha primera fase líquida.

La relación molar SO_4/Ca define la cantidad de ácido necesaria para el ataque de la fuente de fosfato que contiene el Ca a la entrada de los reactivos.

De manera ventajosa, dicho ataque ácido tiene lugar en 1, 2 o varios depósitos de ataque. Como se puede constatar, el procedimiento según la presente invención es un procedimiento de ataque en condiciones fuertemente sub-estequiométricas, estando comprendida la relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio (SO_4/Ca) presente en la fuente de fosfato entre 0,6 y 0,8, presenta múltiples ventajas. En primer lugar, se reduce el consumo de ácido sulfúrico y se puede tratar un gran número de fuentes de fosfato mediante el procedimiento según la presente invención con el objetivo de producir diferentes compuestos purificados a base de fosfato. En efecto, el procedimiento según la presente invención permite obtener una fase líquida que contiene ácido fosfórico y fosfato monocálcico a partir de la cual se puede obtener también fosfato bicálcico, ofreciendo de esta manera una gran flexibilidad. En efecto, este fosfato dicálcico se puede atacar para producir un ácido fosfórico relativamente puro, así como sus derivados. Además, el tiempo de ataque es relativamente corto, disminuyendo de esta forma los costes de producción mediante la acción conjunta de la flexibilidad que atañe a la fuente de fosfato y la multiplicidad de los productos obtenidos. Asimismo, también se podrán reducir los costes de mantenimiento gracias a la baja agresividad del medio de reacción.

Para conseguir la relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico, así como eventualmente de la fuente de fosfato a calcio, el contenido de calcio se apoya principalmente en el contenido en calcio presente en la fuente de fosfato, pero, si es necesario, es posible, no obstante, añadir calcio.

De manera ventajosa, el procedimiento según la invención comprende las etapas de:

- un ataque ácido en 1, 2 o varios depósitos de ataque con ayuda de ácido sulfúrico de dicha fuente de fosfato durante un período de tiempo predeterminado comprendido entre 20 y 180 minutos con formación de una primera suspensión que contiene una primera materia sólida y una primera fase líquida en la cual está en suspensión la primera materia sólida, comprendiendo dicha primera materia sólida al menos sulfato de calcio e impurezas, comprendiendo dicha primera fase líquida ácido fosfórico y fosfato monocálcico disuelto, siendo realizado dicho ataque en condiciones a la entrada según las cuales la relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio presente en la fuente de fosfato está comprendida entre 0,6 y 0,8 y el contenido de P_2O_5 en el depósito o depósitos de ataque es inferior a 6 %;

- una primera filtración de dicha primera pasta con una separación de dicha primera materia sólida de dicha primera fase líquida, y

- una recuperación a partir de dicha primera fase líquida de un compuesto purificado a base de fosfato.

5 La relación molar SO_4/Ca define la cantidad de ácido necesaria para el ataque de la fuente de fosfato que contiene el Ca a la entrada de los reactivos en el depósito o depósitos de ataque.

De manera ventajosa, el procedimiento según la invención comprende las etapas de:

- un ataque ácido en 1, 2 o varios depósitos de ataque con ayuda de ácido sulfúrico de dicha fuente de fosfato durante un período de tiempo predeterminado comprendido entre 20 y 180 minutos con formación de una primera suspensión

10 que contiene una primera materia sólida y una primera fase líquida en la cual está en suspensión la primera materia sólida, comprendiendo dicha primera materia sólida al menos sulfato de calcio e impurezas, comprendiendo dicha primera fase líquida ácido fosfórico y fosfato monocálcico disuelto, siendo realizado dicho ataque en condiciones a la entrada según las cuales la relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio está comprendida entre 0,6 y 0,8 y el contenido de P_2O_5 en el depósito o depósitos de ataque es

15 inferior a 6 %;

- una primera filtración de dicha primera pasta con una separación de dicha primera materia sólida de dicha primera fase líquida, y

- una recuperación a partir de dicha primera fase líquida de un compuesto purificado a base de fosfato.

20 La relación molar SO_4/Ca define la cantidad de ácido necesaria para el ataque de la fuente de fosfato que contiene el Ca a la entrada de los reactivos en el depósito o depósitos de ataque.

De manera ventajosa, dicha etapa a) de ataque ácido comprende:

- un ataque ácido en un depósito o cuba de ataque;

25 - un ataque ácido en un primer depósito de ataque con adición de ácido sulfúrico y transferencia de dicha primera suspensión formada o en proceso de formarse en el primer depósito de ataque hacia un segundo depósito de ataque sin adición de ácido sulfúrico, o

- un ataque ácido en dos depósitos de ataque sucesivos con adición de ácido sulfúrico en los dos depósitos, o

30 - un ataque ácido en tres depósitos de ataque, o

- un ataque ácido en un primer depósito de ataque con adición de ácido sulfúrico y transferencia de dicha primera suspensión formada o en proceso de formarse en el primer depósito hacia un segundo y un tercer depósito de ataque sin adición de ácido sulfúrico, o

35 - un ataque ácido en un primer depósito de ataque y un segundo depósito de ataque con o sin adición de ácido sulfúrico y transferencia de dicha primera suspensión formada o en proceso de formarse en el primer depósito de ataque y en el segundo depósito de ataque hacia un tercer depósito de ataque sin adición de ácido sulfúrico.

En un modo particular de realización, el procedimiento según la invención comprende las etapas de:

- un ataque ácido en un depósito de ataque con ayuda de ácido sulfúrico de dicha fuente de fosfato durante un período de tiempo predeterminado comprendido entre 20 y 180 minutos con formación de una primera suspensión que contiene una primera materia sólida y una primera fase líquida en la cual está en suspensión la primera materia sólida,

40 comprendiendo dicha primera materia sólida al menos sulfato de calcio e impurezas, comprendiendo dicha primera fase líquida ácido fosfórico y fosfato monocálcico disuelto, siendo realizado dicho ataque en condiciones a la entrada según las cuales la relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio presente en la fuente de fosfato está comprendida entre 0,6 y 0,8 y el contenido de P_2O_5 en el depósito o depósitos de ataque es inferior a 6 %;

45 - una primera filtración de dicha primera pasta con una separación de dicha primera materia sólida de dicha primera fase líquida, y

- una recuperación a partir de dicha primera fase líquida de un compuesto purificado a base de fosfato.

50 La relación molar SO_4/Ca define la cantidad de ácido necesaria para el ataque de la fuente de fosfato que contiene el Ca a la entrada de los reactivos en el depósito de ataque.

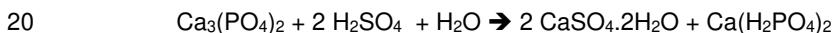
De manera sorprendente se ha observado, en efecto, que la combinación de condiciones fuertemente sub-estequiométricas (baja cantidad de ácido sulfúrico disponible para atacar la fuente de fosfato) con un tiempo de ataque

corto permite la producción de compuesto purificado a base de fosfato fácilmente valorizable y rentable económicamente, todo ello mientras que la concentración de P₂O₅ en el depósito o depósitos es baja pero sin embargo de pureza suficiente para entrar en diferentes producciones posteriores, en especial, sin necesariamente limitarse a ello, en la producción de DCP a escala industrial y de calidad alimentaria. En consecuencia, en el procedimiento según

5 la presente invención, la extracción de P₂O₅ a partir de numerosas fuentes de fosfato está en su punto óptimo, independientemente de que las fuentes de fosfato estén concentradas en fosfato o no. Ello significa que una vez que se implanta este procedimiento en un establecimiento de producción, el industrial puede explotar entonces rocas convencionales concentradas en fosfato de calcio, pero también las rocas menos concentradas en fosfato de calcio o incluso cualquier producto secundario que contiene fosfato de calcio.

10 Por la utilización de la relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio presente en la fuente de fosfato comprendida entre 0,6 y 0,8, la relación de la materia sólida a la fase líquida es baja, es decir que la densidad de la suspensión es baja. El sulfato presente en el depósito o en los depósitos de ataque proviene principalmente de la roca, pero puede provenir también de la fuente de fosfato, así como eventualmente del agua de dilución. En efecto, el contenido de materia sólida en el depósito o depósitos de ataque es típicamente inferior a 16 %, preferiblemente está comprendido entre 4 % y 15 %, proporcionando así una suspensión en lugar de una pasta y la presencia de un contenido bajo en materia sólida, típicamente contraintuitivo en un procedimiento de tratamiento de fuentes de fosfato en el que la duración del ataque es corta, el ácido sulfúrico está diluido y en el cual se necesita una etapa de filtración.

En el procedimiento según la invención, la reacción es sub-estequiométrica, según la reacción:



con una relación molar teórica SO₄/Ca alrededor de 0,66.

25 Mediante la puesta en práctica de una relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico, así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio presente en la fuente de fosfato comprendida entre 0,6 y 0,8 tan próxima como sea posible a la relación teórica SO₄/Ca, las condiciones de ataque permiten permanecer de forma mayoritaria por debajo de la curva de precipitación del calcio con el ion fosfato y, en consecuencia, producir MCP soluble en la fase líquida ácida, donde se ha medido un rendimiento de producción del P₂O₅ de más del 90 %.

En un modo de realización particular, la relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico, así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio comprendida entre 0,6 y 0,8 se puede obtener añadiendo calcio al sistema si la fuente de fosfato no contiene calcio.

30 Mediante la expresión "ataque ácido con ayuda de un ácido mineral, preferiblemente un ácido sulfúrico, de una fuente de fosfato durante un período de tiempo predeterminado", se entiende que el período de tiempo predeterminado es el tiempo de permanencia promedio en uno o varios depósitos de ataque, ya se trate de un ataque por lotes o en continuo, con, eventualmente, una fase de reciclado, como se indica más adelante.

35 En el procedimiento según la presente invención, la primera materia sólida comprende fosfato de calcio no atacado, así como sulfato de calcio (sulfato de calcio hemihidratado, anhidrita, o yeso) e impurezas. El sulfato de calcio está presente de forma mayoritaria en forma de yeso (sulfato de calcio dihidratado).

40 Mediante la expresión "fosfato monocálcico", se entiende un compuesto de fórmula Ca(H₂PO₄)₂ (MCP, por sus siglas en inglés), que incluye varias denominaciones en inglés tales como "monocalcium phosphate", "monobasic calcium phosphate", "calcium biphosphate", "calcium acid phosphate", "acid calcium phosphate", "mono basic calcium phosphate", "calcium dihydrogen phosphate".

De manera ventajosa, el período de tiempo predeterminado es inferior a 120 minutos, preferiblemente inferior a 90 minutos, más preferiblemente inferior a 60 minutos, en particular inferior a 45 minutos y, más particularmente, aproximadamente igual a 30 minutos.

45 Como puede constatarse, el período de tiempo predeterminado durante el que se produce el ataque ácido se puede reducir mucho para alcanzar tiempos de ataque tan cortos como de 60 minutos, en particular 45 minutos e incluso 30 minutos.

En una forma de realización particular, el contenido de P₂O₅ en el o los depósitos de ataque es inferior a 5 %, y está comprendido preferiblemente entre 0,5 y 4 % de P₂O₅. Preferiblemente está comprendido entre 1,5 y 3 %.

50 En efecto, en el procedimiento según la invención, el contenido de P₂O₅ es poco elevado en el medio de ataque, pero este es finalmente suficientemente puro, en contra de cualquier expectativa, para que pueda luego valorizarse en compuestos purificados a base de fosfato.

En otra forma de realización preferente del procedimiento según la presente invención, dicho ataque se realiza a temperatura ambiente.

En una variante preferida del procedimiento según la presente invención, dicho ataque se realiza a una temperatura en el o los depósitos de ataque inferior o igual a 90 °C, preferiblemente inferior o igual a 80 °C, de manera preferida inferior o igual a 75 °C, de manera más preferida inferior o igual a 60 °C, preferiblemente superior a 40 °C.

En efecto, según la presente invención, se ha identificado que es posible tratar la roca mediante un ataque ácido a una temperatura generalmente baja, ciertamente entre 40 y 60 °C, lo que evita cualquier aporte de calor y permite todavía bajar los costes de producción desde un punto de vista de los costes energéticos, siempre utilizando un ácido sulfúrico diluido, disminuyendo también los restos de SO₃ en el compuesto purificado a base de fosfato.

10 De manera ventajosa, el ácido sulfúrico es un ácido sulfúrico diluido, en particular antes de añadirlo al o a los depósitos de ataque, lo que reduce los costes de tratamiento de las fuentes de fosfato y ello tanto para fuentes concentradas en fosfato como para las que no lo están, disminuyendo a la vez el contenido de SO₃ en la fase líquida.

15 De manera ventajosa, en el procedimiento según la presente invención, dicho ácido sulfúrico diluido presenta una concentración de H₂SO₄ inferior a 14 % en peso, preferiblemente inferior o igual a 13 %, preferiblemente inferior o igual a 10 % en peso, más particularmente comprendida entre 0,5 y 9 % en peso, preferiblemente comprendida entre 3 y 7 % y de manera más preferida alrededor de 5 % en peso, respecto del peso total del ácido sulfúrico diluido.

En una variante, el ácido sulfúrico es un ácido sulfúrico concentrado, en particular se diluirá en el o los depósitos de ataque, pudiendo ser el agua de dilución agua de consumo, agua de río, agua de mar, aguas de reciclado o aguas procedentes de la producción de DCP.

20 Como se ha mencionado precedentemente, la relación molar de sulfato que proviene del ácido sulfúrico, así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio presente en la fuente de fosfato está comprendida entre 0,6 y 0,8, lo que es suficientemente baja como para acercarse al óptimo de la relación teórica y mantener el MCP y el ácido fosfórico en la fase líquida. De lo que se trata es de tener la solubilidad del sulfato de calcio sin precipitar el fosfato de calcio. En consecuencia, cuando, de manera ventajosa, el ácido sulfúrico es diluido y presenta una concentración de

25 H₂SO₄ inferior a 14 %, preferiblemente inferior o igual a 10 %, incluso entre 0,5 y 9 % en peso, respecto del peso total del ácido sulfúrico diluido, se alcanza el óptimo, junto con la duración predeterminada corta del ataque ácido, mediante la reducción del riego de precipitar el calcio con los iones fosfato en disolución y favorecer así la formación de MCP y de ácido fosfórico en el o los depósitos de ataque en la fase líquida y no bajo forma de precipitado ya que el medio de reacción en el o los depósitos de ataque está suficientemente diluido como para evitar la precipitación de las sales de 30 fosfato de calcio. Solo el sulfato de calcio, preferiblemente el yeso, precipita en cantidades inferiores a las de los procedimientos clásicos de ataque de fuentes de fosfato. En consecuencia, en el procedimiento según la presente invención, es posible utilizar un ácido de recuperación o reciclado de poco valor.

En el procedimiento según la presente invención, el ácido sulfúrico puede ser un ácido sulfúrico diluido reciclado a partir de flujos existentes en la industria de los fosfatos, de la metalurgia, de la química... La fase líquida recuperada por ejemplo después de la producción de DCP por precipitación puede ser reciclada para diluir la disolución de ácido sulfúrico de ataque. Preferiblemente, el ácido sulfúrico de ataque se almacena en un depósito de almacenamiento. El ácido sulfúrico de ataque puede provenir, por lo tanto, del reciclado de otras etapas o puede obtenerse por dilución de ácido concentrado al 98 % o menos, que se puede diluir con agua o con la fase líquida recuperada por ejemplo después de la producción de DCP por precipitación (segunda fase líquida). Preferiblemente, la dilución del ácido sulfúrico se realizará en línea cuando se alimente al o a los depósitos de ataque.

Más particularmente, en el procedimiento según la presente invención, dicha relación molar de sulfato que proviene del ácido sulfúrico así como eventualmente de la fuente de fosfato a calcio presente en la fuente de fosfato está comprendida entre 0,68 y 0,78, preferiblemente entre 0,7 y 0,75 en la entrada.

Más particularmente, en el procedimiento según la presente invención, dicha relación molar de sulfato que proviene del ácido sulfúrico así como eventualmente de la fuente de fosfato a calcio está comprendida entre 0,68 y 0,78, preferiblemente entre 0,7 y 0,75 en la entrada.

Preferiblemente, el procedimiento según la presente invención comprende una adición de una base a dicha primera suspensión, antes de la filtración.

50 La adición de la base a la primera suspensión permite precipitar antes de la filtración el fluoruro de calcio (pre-neutralización), lo que puede resultar ventajoso en función de los compuestos finales deseados y su utilización. Si la base añadida es una base cálcica, como cal viva o apagada, pulverulenta o en forma de lechada de cal, o incluso de caliza, se favorece la formación de yeso antes de la filtración, lo que reduce el contenido de SO₃ residual en la fase líquida.

En una variante, el procedimiento según la invención comprende, antes de dicha etapa de recuperación, a partir de dicha primera fase líquida de dicho compuesto purificado a base de fosfato, una adición de una base a dicha primera fase líquida después de la filtración con la formación de una segunda suspensión que comprende una segunda materia sólida en suspensión en una segunda fase líquida y una filtración de dicha segunda suspensión para separar dicha

5 segunda materia sólida en suspensión de dicha segunda fase líquida, siendo recuperado de este modo dicho compuesto purificado a base de fosfato de dicha segunda fase líquida que proviene de la primera fase líquida empobrecida en dicha segunda materia sólida, principalmente fluoruro de calcio.

En esta forma de realización, si se ha añadido una base antes de la filtración, el fluoruro de calcio se ha eliminado durante la filtración y se encuentra en la primera materia sólida, independientemente de que el compuesto purificado a base de fosfato que se desea obtener sea DCP o MCP y ácido fosfórico. La producción de DCP pasa por la adición de una base cálcica al MCP (neutralización), lo que provocaría también la precipitación del fluoruro de calcio si éste no se ha eliminado previamente.

10 Si asimismo no se ha añadido ninguna base antes de la filtración de la primera suspensión, la primera materia sólida contiene esencialmente sulfato de calcio (sulfato de calcio hemihidratado, anhidrita o yeso), impurezas y fosfato no atacado, mientras que el flúor se encuentra todavía en la primera fase líquida.

15 Cuando la adición de base se efectúa de manera controlada en la primera fase líquida sensiblemente empobrecida en primera materia sólida, pero que contiene todavía el flúor, se puede entonces eliminar de manera selectiva el fluoruro de calcio. En un caso tal, se pueden considerar posteriormente diferentes etapas.

20 Si dicho compuesto purificado a base de fosfato así recuperado de dicha segunda fase líquida que se desea producir es MCP y/o ácido fosfórico, la segunda fase líquida se recupera y luego se trata con ese objetivo.

25 Si dicho compuesto purificado a base de fosfato así recuperado de dicha segunda fase líquida que se desea producir es DCP, la segunda fase líquida se trata mediante adición posterior de base cálcica, como cal viva o apagada, pulverulenta o en forma de lechada de cal, o incluso caliza. En ese caso, se forma una tercera suspensión después de la adición de la base cálcica a la segunda fase líquida que está empobrecida en fluoruro, la cual se filtra a continuación para recuperar la tercera fase sólida que contiene el DCP.

30 Por supuesto, cuando el DCP puede contener flúor o cuando la fuente de fosfato utilizada no contiene flúor, la segunda suspensión se forma por adición de una base cálcica, como cal viva o apagada, pulverulenta o en forma de lechada de cal, o incluso de caliza, a la primera fase líquida, la cual se filtrará a continuación para separar por una parte la segunda materia sólida que contiene el DCP y por otra parte la segunda fase líquida que forma aguas residuales, las cuales se pueden reciclar para la formación de la disolución de ácido sulfúrico para el ataque ácido de la fuente fosfatada o para la dilución del o de los depósitos de ataque. En ese caso, la adición controlada de una base para precipitar de manera selectiva el fluoruro no es necesaria.

35 En una forma de realización particularmente preferida, se añade una base antes de la filtración de la primera materia sólida para precipitar los fluoruros y eliminarlos de la primera fase líquida con el sulfato de calcio y el fosfato de calcio no atacado. A continuación, se trata posteriormente la primera fase líquida mediante adición de una base cálcica, como cal viva o apagada, pulverulenta o en forma de lechada de cal, o incluso de caliza, para formar una segunda suspensión que contiene DCP precipitado como segunda materia sólida, la cual se recuperará a continuación de la segunda suspensión por filtración, centrifugación, decantación o cualquier otro medio de separación sólido-líquido.

40 Ya se forme el DCP a partir de la primera fase líquida o a partir de la segunda fase líquida, se añade a la primera fase líquida o a la segunda fase líquida una cantidad estequiométrica de base cálcica, como se ha indicado previamente, por ejemplo, en un reactor de neutralización, para precipitar el DCP, preferiblemente con control de pH hasta un valor comprendido entre 5 y 6.

45 Una manera preferente de precipitar el DCP es añadir a la primera fase líquida o a la segunda fase líquida caliza finamente molida para neutralizar la fase líquida que contiene MCP y ácido fosfórico. Preferiblemente, la neutralización tiene un tiempo de tratamiento de al menos 30 minutos con el fin de permitir que acaben la reacción de neutralización y el desprendimiento de CO₂ que se produce. En una forma de realización preferida, para obtener el pH comprendido entre 5 y 6, se añade todavía lechada de cal para asegurar la precipitación completa del DCP y extraer de esta manera la totalidad del P₂O₅ en el líquido residual.

50 Más particularmente, en el procedimiento según la presente invención dicha primera materia sólida separada de dicha primera fase líquida se recicla total o parcialmente por introducción en la primera suspensión.

En efecto, puede ser ventajoso aumentar el contenido de materia sólida en la primera suspensión, ya sea en el o los depósitos de ataque, o ya sea en el dispositivo de filtración, para ayudar a la filtración del mismo o poder tratar el fosfato de calcio residual que se encuentra en la primera materia sólida.

- La primera suspensión que contiene sulfato de calcio y eventualmente fluoruro de calcio se recupera preferiblemente mediante cualquier medio de separación líquido / sólido, como puede ser un dispositivo de filtración, tal como un filtro rotativo fabricado por la solicitante, una centrifugación, una decantación, un hidrociclón, un filtro de banda con el fin de separar la primera materia sólida de la primera fase líquida. La primera fase líquida es una disolución diluida de P_2O_5 que contiene un ligero exceso de sulfato, por ejemplo, entre 0,05 y 0,6 %, preferiblemente entre 0,1 y 0,25 %.
- 5 Durante la filtración, se puede realizar un lavado con agua sobre el dispositivo de filtración con el fin de desplazar el agua intersticial de la torta y recuperar las trazas de P_2O_5 que quedan en la torta de sulfato de calcio. El sulfato de calcio se lava y se separa. Sin embargo, antes de realizar esta operación, se puede prever un reciclado de sulfato de calcio al o a los depósitos de ataque con el fin de mejorar las condiciones de ataque de la fuente fosfatada y mejorar 10 de esta forma la precipitación del sulfato de calcio que forma la primera materia sólida con el fin de facilitar la filtración de la misma.
- 10 Se puede prever el reciclado ya sea reciclando una parte del sulfato de calcio lavado hacia el o los depósitos de ataque y aumentar así la densidad de suspensión de sulfato de calcio netamente por encima del 10 % en peso respecto del peso total de la suspensión.
- 15 De manera alternativa, el reciclado se puede prever instalando un espesante de la primera suspensión previamente a la separación; entonces, se puede tomar una parte de la suspensión espesada y se puede devolver al o a los depósitos de ataque.
- 20 Tal reciclado permite aumentar la densidad de materia sólida en la suspensión en el o los depósitos de ataque y facilita la eliminación de la sobresaturación en sulfato de calcio del medio en el o los depósitos de ataque; ello permite evitar la germinación no controlada de esta suspensión y permite obtener partículas de sulfato de calcio mejor cristalizadas en la primera suspensión. Este reciclado permite también evitar reacciones de bloqueo de la reacción de ataque del mineral por el ácido sulfúrico.
- 25 En una variante al sentido de la presente invención, dicha segunda materia sólida separada de dicha segunda fase líquida se recicla por introducción en la primera suspensión o en la segunda suspensión. Preferiblemente, cuando dicha segunda materia sólida es fluoruro de calcio, no se reciclará.
- 30 En efecto, en ciertos casos, si la filtración resulta complicada debido al bajo contenido de materia sólida, puede ser ventajoso poder aumentar el contenido de materia sólida mediante la introducción de la segunda materia sólida en la primera suspensión o en la segunda suspensión, por ejemplo, para añadir semillas o núcleos que favorezcan la cristalización.
- 35 En efecto, cuando se produce DCP, la suspensión que lo contiene se filtra o centrifuga con el fin de separar el DCP de la fase líquida. Como la fase líquida es prácticamente agua no hay necesidad de lavar la torta de DCP separada y de manera ventajosa se puede reciclar la fase líquida en el recipiente de ácido sulfúrico, en línea o in situ en el o los depósitos de ataque. En ciertos casos, cuando la purificación de la primera fase líquida se realiza bien, la cantidad de impurezas se reduce, lo cual justamente favorece la puesta en práctica de este reciclado de la fase líquida recuperada tras el aislamiento del DCP.
- 40 Preferiblemente, dicha fuente de fosfato se define como cualquier materia fosfatada de origen orgánico o mineral que contiene menos de 45 % en peso de P_2O_5 respecto del peso total de la materia seca (secada a 105 °C); preferiblemente inferior o igual a 40 %, preferiblemente inferior o igual a 30 %, preferiblemente inferior o igual a 20 %, preferiblemente inferior o igual a 10 %. En esta fuente de fosfato, el calcio puede o no estar unido al ion fosfato, hidrogenofosfato y/o dihidrogenofosfato. Dicha fuente se puede escoger en el grupo constituido por: roca de fosfato convencional, roca de fosfato de con bajo contenido en P_2O_5 , cenizas de diferentes orígenes minerales u orgánicos, como las cenizas de digestatos anaerobios de residuos orgánicos, por ejemplo, purines, lodos de depuradoras, compost, estiércol, residuos de la industria metalúrgica, química, incluyendo la química de los fosfatos, agroalimentaria, lodos de depuradoras, guano, cenizas de huesos, purines, estiércol, residuos verdes.
- 45 Por regla general, en el caso en que hubiera un déficit de Ca, el calcio se puede añadir en forma de cal, lechada de cal, carbonato de calcio, cloruro de calcio y eventualmente de roca fosfatada que contiene calcio.
- 50 En el sentido de la presente invención, por "roca de fosfato convencional" se entiende una roca que presenta un análisis de P_2O_5 típicamente superior a 25 %; se puede o no beneficiar, es decir, que sufre uno o varios tratamientos fisicoquímicos (molienda, cribado, lavado, flotación) que permiten o no aumentar el título (P_2O_5) de la roca.
- 50 En el sentido de la presente invención, por "roca de fosfato con bajo contenido en P_2O_5 " se entiende una roca que presenta un análisis de P_2O_5 típicamente inferior a 25 %, preferiblemente a 20 %.

Mediante la expresión "cenizas, lodos de plantas depuradoras, cenizas de huesos, purines y cualquier materia prima que presenta un contenido de fosfato inferior o igual a 40 % en peso de P₂O₅ respecto del peso total de la materia prima" se entienden fuentes de fosfatos secundarias, generalmente de difícil valorización, como, por ejemplo, cenizas procedentes de los lodos de plantas depuradoras, materia vegetal (madera, salvado de trigo), cenizas procedentes de plantas de transformación de desechos y animales muertos, coproductos de la incineración de residuos o biomasa para producir energía.

Más particularmente, en el procedimiento según la presente invención, dicho compuesto purificado a base de fosfato es un fosfato monocálcico MCP, un fosfato bicálcico DCP, más particularmente un fosfato bicálcico DCP de calidad alimentaria (alimentación humana o animal), un ácido fosfórico y sus derivados, como, por ejemplo, resultante de dicha primera fase líquida o un ácido fosfórico producido a partir de dicho DCP.

Mediante la expresión "fosfato bicálcico (DCP)" se entiende un fosfato bicálcio (DCP (en inglés, dibasic calcium phosphate o dicalcium phosphate) de fórmula CaHPO₄ que puede estar en forma anhidra (DCPA) o dihidratada (DCPD).

Mediante la expresión "fosfato bicálcico (DCP) de grado o calidad alimentaria" se entiende todo DCP destinado a la alimentación animal (en particular en el ámbito Feed Grade y Pet Food), destinado a la alimentación humana y destinado a la industria de los cuidados dentales y buco-dentales.

En un modo de realización preferido del procedimiento según la presente invención, dicha segunda fase líquida se recicla mediante su introducción en dicho o dichos depósitos de ataque.

Otras formas de realización del procedimiento según la invención se indican en las reivindicaciones anexas.

Un fosfato bicálcico DCP en forma anhidra, o dihidratada, obtenido por el procedimiento según la invención presenta un contenido de cloruros inferior o igual a 0,025 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico, y/o un contenido de fluoruro inferior o igual a 2 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico, y/o un contenido de Na₂O inferior o igual a 0,15 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico.

Más particularmente, un fosfato bicálcico DCP en forma anhidra, o dihidratada, obtenido por el procedimiento según la invención presenta un contenido de cloruros inferior o igual a 0,02 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico, y un contenido de fluoruro inferior o igual a 1 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico, más particularmente como aditivo para la alimentación animal.

De manera alternativa, un fosfato bicálcico DCP en forma anhidra, o dihidratada, obtenido por el procedimiento según la invención presenta un contenido de cloruros inferior o igual a 0,02 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico, más particularmente como ingrediente en abonos o incluso como fuente de fosfato a atacar en la producción de ácido fosfórico.

Otras formas de realización del fosfato bicálcico según la invención se indican en las reivindicaciones anexas.

Una utilización del fosfato bicálcico DCP en forma anhidra, o dihidratada, obtenido por el procedimiento según la invención que presenta un contenido de cloruros inferior o igual a 0,02 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico, y un contenido de fluoruros inferior o igual a 1 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico, se sitúa en la alimentación animal, en particular para la calidad alimentaria o "feed grade" (ganado, avicultura, acuicultura, crianza de porcinos) y los animales domésticos.

Una utilización del fosfato bicálcico DCP en forma anhidra, o dihidratada, obtenido por el procedimiento según la invención que presenta un contenido de cloruros inferior o igual a 0,02 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico, se sitúa más particularmente como ingrediente en un abono o como fuente fosfatada para la producción de ácido fosfórico.

De manera ventajosa, el fosfato bicálcico DCP en forma anhidra, o dihidratada, obtenido por el procedimiento según la invención presenta un contenido de cloruros inferior o igual a 0,025 % en peso, y/o un contenido de fluoruros inferior o igual a 2 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico y/o un contenido de Na₂O inferior o igual a 0,15 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico.

Más particularmente, el fosfato bicálcico DCP en forma anhidra, o dihidratada, obtenido por el procedimiento según la invención presenta un contenido de cloruros inferior o igual a 0,02 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico.

De manera ventajosa el fosfato bicálcico DCP en forma anhidra, o dihidratada, obtenido por el procedimiento según la invención presenta un contenido de fluoruros inferior o igual a 1 % en peso, respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico.

Otras características, detalles y ventajas de la invención destacarán a partir de la descripción que se dará a continuación, a título no limitador y haciendo referencia a los ejemplos.

El procedimiento según la invención presenta una serie de ventajas que permiten la puesta en práctica de un procedimiento competitivo. En efecto, permite utilizar ácido sulfúrico diluido cuya concentración es, por ejemplo, inferior a 14 %, preferiblemente entre 0,5 y 10 %, en particular entre 1 y 7 %, más particularmente entre 2 y 5 % y más específicamente entre 3 y 4 % en peso respecto del peso total del ácido sulfúrico diluido, o incluso un ácido sulfúrico de reciclado, lo que disminuye los costes de las materias primas. Permite, sin que sin embargo se limite a ello, atacar fuentes de fosfato variadas, como por ejemplo rocas con contenido bajo en P_2O_5 o fuentes secundarias de fósforo.

El hecho de trabajar en sub-estequiométría, en el sentido de la presente invención, con una relación SO_4/Ca entre por ejemplo 0,68 y 0,8 permite un ahorro de 20 a 25 % de H_2SO_4 y un rendimiento de extracción ventajosamente superior a 85 %, preferiblemente superior a 90 %.

El tiempo de ataque es relativamente bajo, pudiendo ser tan bajo como 90 minutos o menos, como por ejemplo entre 30 y 60 minutos.

Asimismo, la temperatura de ataque es relativamente baja respecto de un procedimiento de ataque convencional, como por ejemplo entre 40 °C y 60 °C, en comparación con las temperaturas convencionales entre 75 y 95 °C, lo que permite ahorros energéticos.

El contenido de P_2O_5 en la fase líquida en la primera suspensión está comprendido preferiblemente entre 1 y 5 %, en particular entre 1,5 y 3,5 %, incluso entre 2 y 3 % en peso respecto del peso total de la primera fase líquida.

El procedimiento según la presente invención permite además obtener una tasa de purificación de más de 50 %, preferiblemente de más de 60 % en peso en As, Al, U, Th, Na, respecto del peso de origen de estos elementos contenidos en la fuente fosfatada.

Más particularmente, la presente invención se refiere, sin no obstante limitarse a él, a un DCP, por ejemplo obtenido mediante el procedimiento según la presente invención que tiene contenidos de cloruro y de fluoruro que hacen posible las aplicaciones en la alimentación humana o animal, a saber, un contenido en cloruros inferior a 0,025 % que puede ir hasta contenidos tan bajos como 1 ppm, y en fluoruro inferior al 2 %, que puede ir hasta contenidos tan bajos como 0,1 % en peso respecto del peso total del DCP.

Preferiblemente, el DCP tiene bajos contenidos de SO_3 residual debido al ataque del ácido sulfúrico muy diluido. El contenido de Na_2O también es inferior a 0,15 % en peso, respecto del peso total del DCP en ciertas formas de realización.

En un producto DCP ventajoso, el contenido de MgO es asimismo inferior a 1 % en peso respecto del peso total del DCP.

Más particularmente, un DCP ventajoso obtenido por el procedimiento según la presente invención presenta un contenido en Sr inferior a 100 ppm; preferiblemente inferior a 50 ppm, más particularmente inferior a 10 ppm y más específicamente inferior a 1 ppm respecto del DCP.

El DCP obtenido por el procedimiento según la presente invención presenta además un contenido de Th típicamente inferior a 5 ppm, respecto del DCP.

De manera similar, el contenido de Mn en el DCP obtenido por el procedimiento según la presente invención es inferior a 10 ppm respecto del DCP.

Típicamente, el contenido de Mo en el DCP obtenido por el procedimiento según la presente invención es inferior a 2 ppm respecto del DCP.

Por último, el DCP obtenido mediante el procedimiento según la presente invención presenta preferiblemente un contenido de U_3O_8 inferior a 32 ppm.

Además, objeto es una composición de fosfato bicálcico DCP que tiene:

- a) un contenido de CaO superior o igual a 40 % en peso respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico;
- b) un contenido de cloruros inferior o igual a 0,020 % en peso respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico;
- c) un contenido de fluoruros inferior o igual a 2 % en peso respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico;
- d) un contenido de Na_2O inferior o igual a 0,15 % en peso respecto del peso total de dicho fosfato bicálcico.

Como se puede constatar, el DCP obtenido mediante el procedimiento según la presente invención presenta las calidades necesarias para su utilización en la alimentación humana o animal, así como en aplicaciones técnicas.

Ejemplos**Ejemplo 1: ataque de una fuente de fosfato a escala de laboratorio.**

Se ponen en contacto 100 g de una fuente de fosfato (roca fosfatada) que contiene 30,5 g de P₂O₅, 49,5 % de equivalente de CaO, 3,95 % de flúor, 0,308 % de equivalente de Fe₂O₃, 0,547 % de equivalente de Al₂O₃ y 0,303 % de equivalente MgO, en peso respecto del peso de la fuente de fosfato, con ácido sulfúrico diluido a una concentración de 2 % durante un tiempo de ataque de 30 minutos, a una temperatura de ataque de 60 °C y según la relación molar SO₄/Ca de 0,8. La relación molar SO₄/Ca define la cantidad de ácido necesaria para el ataque de la fuente de fosfato que contiene el Ca a la entrada del depósito de ataque.

Una vez realizadas todas las adiciones, se deja agitar media hora antes de la filtración.

10 Se filtra a continuación la suspensión obtenida bajo vacío sobre un filtro böhner. Se anotan las diferentes cantidades obtenidas y se analizan los productos sulfato de calcio y fase líquida.

En el protocolo de laboratorio, se trata de un proceso por lotes, sin lavado. Sin embargo, se ha extrapolado el lavado y se ha calculado la cantidad de P₂O₅ en el líquido de impregnación de la torta de filtración.

15 El rendimiento de ataque se calcula de la manera siguiente: (masa de P₂O₅ en el filtrado + masa de P₂O₅ en el líquido de impregnación de la torta de filtración) / (masa total de P₂O₅ en la fuente fosfatada). El contenido de P₂O₅ en el líquido de impregnación corresponde al P₂O₅ que será recuperable por lavado de la torta en el procedimiento industrial.

La cantidad de ácido sulfúrico diluido añadida es de 3499 g para un contenido en SO₄ de 70,2 g. La relación SO₄/Ca es de 0,8, debido al contenido en calcio de la fuente de fosfato.

20 La fase líquida recuperada presenta un volumen de 3,09 litros para una masa de 3125 g, con un pH de 2,1. El contenido de P₂O₅ en la fase líquida es de 0,83 % y el contenido de SO₃ es de 0,16 % en peso respecto del peso de la fase líquida. La masa de P₂O₅ en el líquido de impregnación es de 1,2 g.

La relación molar CaO/P₂O₅ en la primera disolución es de 0,58, mientras que el contenido de CaO residual en la fase líquida es de 0,19 % en peso respecto de la fase líquida.

25 El rendimiento del ataque en P₂O₅ es de 89 %. Como se puede constatar, a pesar de la utilización de ácido sulfúrico poco concentrado al 2% y de las condiciones de ataque sub-estequiométricas para un tiempo total de ataque de solamente 30 minutos, el rendimiento del ataque en P₂O₅ es significativamente elevado.

Ejemplo 2: ataque de una fuente de fosfato a escala de laboratorio.

Se ponen en contacto 150 g de una fuente de fosfato (roca) que contiene 15,8 g de P₂O₅, 27,6 % de equivalente de CaO, 2,2 % de flúor, 2,37 % de equivalente de Fe₂O₃, 2,88 % de equivalente de Al₂O₃ y 0,416 % de equivalente MgO, en peso respecto del peso de la fuente de fosfato, con ácido sulfúrico diluido a una concentración de 5 % durante un tiempo de ataque de 30 minutos, a una temperatura de ataque de 40 °C y según la relación molar SO₄/Ca de 0,8 según el protocolo del ejemplo 1.

La cantidad de ácido sulfúrico diluido añadida es de 1131 g para un contenido de SO₄ de 61,0 g. La relación SO₄/Ca es de 0,8, debido al contenido de calcio de la fuente de fosfato.

35 La fase líquida recuperada presenta un volumen de 0,955 litros para una masa de 976 g, con un pH de 1,8. El contenido de P₂O₅ en la fase líquida es de 1,97 % y el contenido de SO₃ es de 0,27 % en peso respecto del peso de la fase líquida. La masa de P₂O₅ en el líquido de impregnación es de 3,24 g.

La relación molar CaO/P₂O₅ en la primera disolución es de 0,43, mientras que el contenido de CaO residual en la fase líquida es de 0,33 % en peso respecto del peso de la fase líquida.

40 El rendimiento del ataque en P₂O₅ es de 95 %. Como se puede constatar, a pesar de la utilización de ácido sulfúrico poco concentrado al 5% y de una fuente de fosfato que contiene muy pocos fosfatos, en las condiciones de ataque sub-estequiométricas para un tiempo total de ataque de solamente 30 minutos, el rendimiento del ataque en P₂O₅ es significativamente elevado.

Ejemplo 3: ataque de una fuente de fosfato a escala de laboratorio.

45 Se ponen en contacto 100 g de una fuente de fosfato (roca fosfatada) que contiene 30,5 g de P₂O₅, 49,5 % de equivalente de CaO, 3,95 % de flúor, 0,308 % de equivalente de Fe₂O₃, 0,547 % de equivalente de Al₂O₃ y 0,303 % de equivalente MgO, en peso respecto del peso de la fuente de fosfato, con ácido sulfúrico diluido a una concentración

de 5 % durante un tiempo de ataque de 30 minutos, a una temperatura de ataque de 60 °C y según la relación molar SO₄/Ca de 0,8 según el protocolo del ejemplo 1.

La cantidad de ácido sulfúrico diluido añadida es de 1398 g para un contenido de SO₄ de 70,1 g. La relación SO₄/Ca es de 0,8, debido al contenido de calcio de la fuente de fosfato.

5 La fase líquida recuperada presenta un volumen de 1,13 litros para una masa de 1161 g, con un pH de 2,2. El contenido de P₂O₅ en la fase líquida es de 2 % y el contenido de SO₃ es de 0,20 % en peso respecto del peso de la fase líquida. La masa de P₂O₅ en el líquido de impregnación es de 2,6 g.

La relación molar CaO/P₂O₅ en la primera disolución es de 0,38, mientras que el contenido de CaO residual en la fase líquida es de 0,30 % en peso respecto del peso de la fase líquida.

10 El rendimiento del ataque en P₂O₅ es de 85 %. Como se puede constatar, a pesar de la utilización de ácido sulfúrico poco concentrado al 5% y de condiciones de ataque sub-estequiométricas para un tiempo total de ataque de solamente 30 minutos, el rendimiento del ataque en P₂O₅ es significativamente elevado.

Ejemplo de comparación 1: ataque de una fuente de fosfato a escala de laboratorio

Se ponen en contacto 100 g de una fuente de fosfato (roca fosfatada) que contiene 30,5 g de P₂O₅, 49,5 % de equivalente de CaO, 3,95 % de flúor, 0,308 % de equivalente de Fe₂O₃, 0,547 % de equivalente de Al₂O₃ y 0,303 % de equivalente MgO, en peso respecto del peso de la fuente de fosfato, con ácido sulfúrico diluido a una concentración de 5 % durante un tiempo de ataque de 30 minutos, a una temperatura de ataque de 60 °C, pero esta vez según la relación molar SO₄/Ca de 1 según el protocolo del ejemplo 1.

20 La cantidad de ácido sulfúrico diluido añadida es de 1747 g para un contenido de SO₄ de 87,2 g. La relación SO₄/Ca es de 1, debido al contenido de calcio de la fuente de fosfato.

La fase líquida recuperada presenta un volumen de 1,4 litros para una masa de 1429 g, con un pH de 2,1. El contenido de P₂O₅ en la fase líquida es de 1,63 % y el contenido de SO₃ es de 0,61 % en peso respecto del peso de la fase líquida. La masa de P₂O₅ en el líquido de impregnación es de 3,5 g.

25 La relación molar CaO/P₂O₅ en la primera disolución es de 0,26, mientras que el contenido de CaO residual en la fase líquida es de 0,17 % en peso respecto del peso de la fase líquida.

El rendimiento del ataque en P₂O₅ es de 88 %. Como se puede constatar, en el ejemplo de comparación en condiciones estequiométricas, el consumo específico de ácido sulfúrico es mayor para un rendimiento de ataque del mismo orden. Asimismo, el consumo de fuente de calcio necesario para la neutralización será mayor.

Ejemplo 4: ataque sub-estequiométrico de roca fosfatada a escala piloto

30 El piloto comprende 3 depósitos agitados y termostatizados con ayuda de dobles camisas calentadas mediante aceite. Los depósitos se siguen por desbordamiento; los dos primeros tienen una capacidad de 20 litros y el tercero tiene una capacidad de 30 litros y sirve solamente como tampón antes de la filtración.

En el primer depósito se vierten 10 litros de agua y se calientan hasta la temperatura de trabajo. Se alimentan al primer reactor tanto la fuente fosfatada como el ácido sulfúrico diluido con caudales correspondientes a las condiciones de ataque deseadas (relación molar SO₄/CaO, tiempo de ataque, concentración del H₂SO₄ para el ataque de la fuente fosfatada, contenido de P₂O₅ en el depósito de ataque).

La suspensión producida desborda al segundo reactor. El segundo reactor está previsto para efectuar la neutralización antes de la filtración. La neutralización antes de la filtración no se realiza de manera sistemática.

Por último, la suspensión se desborda hacia el tercer reactor que sirve para alimentar la célula de filtración.

40 Cada 30 minutos se filtra una cantidad de suspensión. Se realizan dos tipos de filtración de manera alternativa:

- **La filtración para reciclado en el reactor de ataque:** la torta de filtración no se lava y se recicla al primer reactor (de ataque) para aumentar la tasa de sólidos en el medio de reacción. La fase líquida (filtrado) se vierte en un bidón y se conserva para la etapa de neutralización y de producción del DCP. Desde luego, esta etapa de filtración no se requiere a escala industrial. Naturalmente, se puede realizar, pero no es necesaria. A escala piloto, es ventajoso realizar esta etapa dado que es preferible aumentar el contenido de materia sólida en el reactor de ataque.

- **La filtración de producción del sulfato de calcio:** en este caso, la torta de sulfato de calcio se lava con una cantidad de agua predeterminada para recuperar el P₂O₅ contenido en el líquido de impregnación. Tanto la fase líquida

como el filtrado de lavado se vierten en el bidón de recuperación de los filtrados. Se descarga el sulfato de calcio, para retirarlo.

5 Cuando la instalación está en régimen estable, se toman muestras de sulfato de calcio y de fase líquida (filtrados) para analizarlas y se analizan también los diferentes productos.

El rendimiento se calcula como sigue: masa de P_2O_5 en la fase líquida (g/h) / masa de P_2O_5 en la fuente de fosfato (g/h).

10 Se añade al depósito de ataque una fuente de fosfato en forma de roca que contiene 30,3 % de P_2O_5 , 47,6 % de equivalente de CaO , 3,68 % de flúor, 0,144 % de equivalente de Fe_2O_3 , 0,18 % de equivalente de Al_2O_3 y 0,542 % de equivalente MgO , en peso respecto del peso de la fuente de fosfato, en presencia de ácido sulfúrico diluido a 10 % en peso respecto del peso del ácido diluido, según una relación molar SO_4/Ca de 0,8. La temperatura de ataque es de 60 °C y la duración del ataque es de aproximadamente 1 hora. El pH en el depósito de ataque es de 2,04. El caudal de roca es de 2,67 kg/h y el caudal de ácido es de 17,5 litros/h. El contenido de P_2O_5 en la suspensión de ataque es de 4,5 % en peso respecto del peso total de la suspensión.

15 Durante la filtración, el caudal de fase líquida recuperada es de 16,13 kg/h.

El rendimiento de ataque es del 93 %.

20 Como se puede constatar, los ensayos realizados en el laboratorio se confirman en el piloto, el rendimiento de ataque de la roca fosfatada en presencia de un ácido sulfúrico diluido y en condiciones de bajo contenido de P_2O_5 en el depósito de ataque (< 6 %) y de tiempo de ataque corto es particularmente elevado, aunque se trabaje en condiciones sub-estequiométricas.

Ejemplo 5: Ataque sub-estequiométrico de roca fosfatada a escala piloto

El piloto utilizado es el del ejemplo 4; se pone en práctica el mismo procedimiento que en el ejemplo 4.

25 Se añade al depósito de ataque la misma fuente de fosfato que en el ejemplo 4, en presencia de ácido sulfúrico diluido al 5 % en peso respecto del peso del ácido diluido, según una relación molar SO_4/Ca de 0,7, debido al contenido de calcio de la fuente de fosfato. La temperatura de ataque es de 60 °C y la duración del ataque es de aproximadamente 1 hora. El pH en el depósito de ataque es de 2,5. El caudal de roca es de 3 kg/h y el caudal de ácido es de 35,6 litros/h. El contenido de P_2O_5 en la suspensión de ataque es de 2,32 % en peso respecto del peso total de la suspensión.

Durante la filtración, el caudal de fase líquida recuperada es de 35,44 kg/h.

El rendimiento de ataque es del 94 %.

30 Como se puede constatar, respecto del ejemplo 4, a pesar de la presencia de un ácido sulfúrico dos veces más diluido, el rendimiento de P_2O_5 es incluso más elevado.

Ejemplo 6: Ataque sub-estequiométrico de roca fosfatada a escala piloto

El piloto utilizado es el del ejemplo 4; se pone en práctica el mismo procedimiento que en el ejemplo 4, con la excepción del hecho de que, en el segundo reactor, es decir, en el reactor de neutralización antes de la filtración, el pH se ha ajustado a 2,48 mediante adición de lechada de cal $Ca(OH)_2$.

40 Se añade al depósito de ataque una fuente de fosfato en forma de roca que contiene 34,9 % en peso de P_2O_5 , 49,8 % de equivalente de CaO , 3,78 % de flúor, 0,136 % de equivalente de Fe_2O_3 , 0,386 % de equivalente de Al_2O_3 y 0,156 % de equivalente MgO , en peso respecto del peso de la fuente fosfatada, en presencia de ácido sulfúrico diluido a 5 % en peso respecto del peso del ácido diluido, según una relación SO_4/Ca de 0,8, debido al contenido en calcio de la fuente de fosfato. La temperatura de ataque es de 60 °C y la duración del ataque es de aproximadamente 1 hora. El pH en el depósito de ataque es de 2. El caudal de roca es de 2,6 kg/h y el caudal de ácido es de 35,7 litros/h. El contenido de P_2O_5 en la suspensión de ataque es de 2,10 % en peso respecto del peso total de la suspensión.

Durante la filtración, el caudal de fase líquida recuperada es de 38,22 kg/h.

El rendimiento de ataque es del 92 %.

Ejemplo 7: Ataque sub-estequiométrico de roca fosfatada a escala piloto

El piloto utilizado es el del ejemplo 4; se pone en práctica el mismo procedimiento que en el ejemplo 4.

Se añade al depósito de ataque una fuente de fosfato en forma de roca que contiene 24,90 % en peso de P₂O₅, 40,5 % de equivalente de CaO, 2,54 % de flúor, 3,97 % de equivalente de Fe₂O₃, 1,13 % de equivalente de Al₂O₃ y 1,88 % de equivalente MgO, en peso respecto del peso de la fuente de fosfato, en presencia de ácido sulfúrico diluido a 5 % en peso respecto del peso del ácido diluido, según una relación SO₄/Ca de 0,8, debido al contenido en calcio de la fuente de fosfato. La temperatura de ataque es de 60 °C y la duración del ataque es de aproximadamente 1 hora. El pH en el depósito de ataque es de 1,95. El caudal de roca es de 3,19 kg/h y el caudal de ácido es de 34,5 litros/h. El contenido de P₂O₅ en la suspensión de ataque es de 1,82 % en peso respecto del peso total de la suspensión.

Durante la filtración, el caudal de fase líquida recuperada es de 37,91 kg/h.

El rendimiento de ataque es del 90 %.

10 Ejemplo 8: producción de DCP a partir de roca fosfatada a escala piloto

Para la producción de DCP, el piloto puesto en práctica para realizar el ataque de la roca se utiliza de manera desacoplada de este primer ataque. Por lo tanto, los equipos se utilizan de manera secuencial.

El piloto utilizado era el del ejemplo 4. En este ejemplo, la fase líquida recuperada de la filtración del ejemplo 7 se trata para precipitar el DCP por neutralización de la forma siguiente:

15 Se añade cal viva (o caliza) al caudal nominal en el reactor en el cual se introduce también la fase líquida recuperada del ejemplo 7; se controla el pH de manera regular.

Cuando el pH es igual a 5,5 / 6, se arranca la bomba de alimentación del filtrado. El pH se controla regularmente y se adapta el caudal de alimentación de caliza o cal para mantener un pH comprendido entre 5,5 y 6.

20 Todas las medias horas, se realiza la filtración a partir del reactor tampón. Una de cada dos veces, se recicla la torta de filtración que contiene el sulfato de calcio al primer reactor de ataque para aumentar la tasa de sólidos del medio de reacción.

La torta de producción que contiene el DCP precipitado se recupera y se almacenan las aguas madres en un bidón. Se toman muestras de los productos (DCP y aguas madres), para analizarlas.

25 La temperatura para la neutralización es de 60 °C. El pH en el primer depósito es de 4,4, mientras que aumenta a 5,55 en el segundo depósito. El caudal de cal viva es de 1,05 kg/h.

El rendimiento de precipitación del DCP se calcula mediante la fórmula (contenido de P₂O₅ en el DCP / contenido de P₂O₅ inicialmente presente en la disolución de MCP y ácido). El balance de P₂O₅ de la operación es de 92 %.

Ejemplo de comparación 2: ataque sub-estequiométrico de roca fosfatada a escala piloto.

El piloto utilizado es el del ejemplo 4; se pone en práctica el mismo procedimiento que en el ejemplo 4.

30 Se añade al depósito de ataque la misma fuente de fosfato que en el ejemplo 4, en presencia de ácido sulfúrico diluido al 20 % en peso respecto del peso del ácido, según una relación molar SO₄/Ca de 0,8, debido al contenido de calcio de la fuente de fosfato. La temperatura de ataque es de 60 °C y la duración del ataque es de aproximadamente 1 hora. El pH en el depósito de ataque es de 1,73. El caudal de roca es de 5 kg/h y el caudal de ácido es de 15,6 litros/h. El contenido de P₂O₅ en la suspensión de ataque es de 7,10 % en peso respecto del peso total de la suspensión.

35 Durante la filtración, el caudal de fase líquida recuperada es de 13,3 kg/h.

El rendimiento de ataque es del 65 %.

Como se puede constatar, respecto del ejemplo 4, la presencia de un ácido sulfúrico más concentrado y de un contenido de P₂O₅ superior a 6 % hace caer el rendimiento al 65 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de ataque ácido de una fuente de fosfato que comprende calcio para la producción de un compuesto purificado a base de fosfato que comprende las etapas de:

- 5 a) un ataque ácido de dicha fuente de fosfato con ayuda de ácido sulfúrico, durante un período de tiempo predeterminado comprendido entre 20 y 180 minutos con formación de una primera suspensión que contiene una primera materia sólida y una primera fase líquida en la cual la primera materia sólida está en suspensión, comprendiendo dicha primera materia sólida al menos sulfato de calcio y sus impurezas, comprendiendo dicha primera fase líquida ácido fosfórico y fosfato monocálcico disuelto, siendo realizado dicho ataque en condiciones de entrada según las cuales la relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio está comprendida entre 0,6 y 0,8 y el contenido de P_2O_5 es inferior a 6 %;
- 10 b) una primera filtración de dicha primera pasta con una separación de dicha primera materia sólida de dicha primera fase líquida;
- 15 c) una recuperación a partir de dicha primera fase líquida de un compuesto purificado a base de fosfato.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho ataque ácido tiene lugar en 1, 2 o varios depósitos de ataque.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el cual el período de tiempo predeterminado es inferior a 120 minutos.

4. Procedimiento según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el cual el contenido de P_2O_5 en la fase líquida en el o los depósitos de ataque es inferior a 5 %.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el cual dicho ataque se realiza a una temperatura en el o los depósitos de ataque inferior o igual a 90 °C.

25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el cual el ácido sulfúrico es un ácido sulfúrico diluido, en particular antes de añadirlo al o a los depósitos de ataque.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el cual dicho ácido sulfúrico diluido presenta una concentración de H_2SO_4 inferior o igual a 13 % en peso.

30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual dicha relación molar sulfato que proviene del ácido sulfúrico, así como eventualmente de la fuente de fosfato al calcio presente en la fuente de fosfato está comprendida entre 0,68 y 0,78.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además, una adición de una base a dicha primera suspensión, antes de la filtración.

35 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende, además, antes de dicha etapa de recuperación a partir de dicha primera fase líquida de dicho compuesto purificado a base de fosfato, una adición de una base a dicha primera fase líquida después de la filtración con formación de una segunda suspensión que comprende una segunda materia sólida en suspensión en una segunda fase líquida y una filtración de dicha segunda suspensión para separar dicha segunda materia sólida en suspensión de dicha segunda fase líquida, siendo así recuperado dicho compuesto purificado a base de fosfato de dicha segunda fase líquida, que proviene de la primera fase líquida empobrecida en dicha segunda materia sólida.

40 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha primera materia sólida separada de dicha primera fase líquida se recicla introduciéndola en la primera suspensión.

45 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha fuente de fosfato que contiene calcio se escoge en el grupo constituido por rocas de fosfato convencionales, rocas de fosfato de bajo contenido en P_2O_5 , cenizas, lodos de depuradoras, cenizas de huesos, purines de cerdo, purines de pollos, cenizas de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales, lodos de estaciones de depuración, y cualquier materia prima que presenta un contenido de fosfato inferior a 30 % en peso de P_2O_5 respecto del peso total de la materia prima.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho compuesto purificado a base de fosfato es un fosfato monocálcico MCP, un fosfato bicálcico DCP, más particularmente un fosfato bicálcico

DCP de calidad alimentaria, un ácido fosfórico, como, por ejemplo, resultante directamente de dicha primera fase líquida o un ácido fosfórico producido a partir de dicho DCP.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que dicha segunda fase líquida se recicla introduciéndola en dicho o dichos depósitos de ataque.