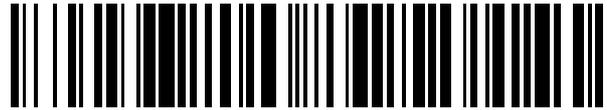


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 034**

51 Int. Cl.:

C01B 25/231 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2011 E 11723949 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015 EP 2714589**

54 Título: **Procedimiento de producción de ácido fosfórico de tipo dihidrato/hemihidrato**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.03.2016

73 Titular/es:

**PRAYON TECHNOLOGIES (100.0%)
Rue Joseph Wauters 144
4480 Engis, BE**

72 Inventor/es:

**HOXHA, ANTOINE y
FATI, DORINA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 562 034 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 producción de ácido fosfórico de tipo dihidrato/hemihidrato

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de ácido fosfórico por ataque a una roca fosfatada mediante ácido sulfúrico.

5 El procedimiento clásico de este tipo consiste en hacer reaccionar la roca fosfatada con el ácido sulfúrico en condiciones que dan lugar a una cristalización de sulfato de calcio dihidrato o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La suspensión de yeso obtenida en un primer reactor se puede someter a continuación, en un segundo reactor, a una maduración que permite un engrosamiento de los granos de sulfato formados, y aumentar así la filtrabilidad. La suspensión
10 madurada se filtra a continuación con obtención de un ácido fosfórico que presenta un contenido en P_2O_5 libre del orden de 25 a 35 % en peso. El yeso obtenido contiene todavía bastante P_2O_5 que no ha sido atacado o que está co-cristalizado, es decir, fijado en la red cristalina del yeso. Esto limita el rendimiento de la extracción del P_2O_5 contenido en el fosfato y hace al yeso inadecuado para ciertas aplicaciones.

También se conocen procedimientos de producción de ácido fosfórico mediante el ataque con ácido sulfúrico que dan, a temperaturas y concentraciones de P_2O_5 y/o de SO_3 más elevadas, una suspensión de sulfato de calcio en
15 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 fácilmente filtrable, pero el rendimiento de extracción del P_2O_5 de estos procedimientos es inferior al procedimiento clásico. En ciertos casos, se procede igualmente, después de este ataque, a una conversión del sulfato de calcio hemihidrato obtenido en sulfato de calcio dihidrato (véase Schrodter et al., Phosphoric Acid and Phosphates, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2008, páginas 8 y 9).

20 Se conocen también procedimientos que comprenden una triple cristalización de sulfato de calcio en primer lugar como hemihidrato, después como dihidrato y finalmente, de nuevo como hemihidrato (véase el documento US-A-4588570).

A fin de mejorar los resultados del procedimiento clásico, se ha previsto, después de la separación del ácido fosfórico de producción a partir de la suspensión de yeso, mezclar el resto de ésta con ácido sulfúrico concentrado y
25 eventualmente calentar todo para convertir el yeso en sulfato de calcio hemihidrato. La segunda suspensión así formada se filtra a su vez y el filtrado ácido se recicla en la etapa de ataque químico (véase el documento FR 1485940). Este procedimiento mejora claramente el rendimiento de extracción en P_2O_5 . En efecto, el P_2O_5 co-cristalizado en el yeso a lo largo del ataque se libera durante la solubilización de los cristales de yeso, mientras que el sulfato de calcio, recristalizado como hemihidrato, es muy puro y extremadamente fácil de filtrar. Sin embargo, este procedimiento necesita dos filtraciones, es decir, dos filtros, por lo que se produce una enorme sobrecarga de la
30 instalación a escala industrial.

Según una variante de este procedimiento, se ha previsto, después de haber aplicado las condiciones del procedimiento clásico de formación de una suspensión de yeso, someter directamente ésta a una mezcla con ácido sulfúrico y eventualmente a un calentamiento, sin separar previamente el ácido fosfórico de producción. La
35 suspensión de hemihidrato obtenida se filtra dando una torta de hemihidrato muy puro, pero un filtrado formado por una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico. Para obtener un ácido fosfórico de producción de calidad, es preciso entonces someter esta mezcla a una instalación de desulfatación, lo que no resuelve los problemas de sobrecarga. Se conocen también otros procedimientos de producción de ácido fosfórico muy semejantes al precedente que comprenden una conversión de dihidrato en hemihidrato y que presentan estos mismos inconvenientes (documentos
40 GB-1164836, US-A-3984525).

Por último, se conoce un procedimiento en el que se somete de nuevo la roca fosfatada a las condiciones de ataque del procedimiento clásico de manera que se obtenga una primera suspensión en la que el yeso formado presenta un tamaño de granos que permite una buena filtración. Una parte de esta primera suspensión se extrae entonces y se
45 somete a condiciones en las que el yeso se convierte en hemihidrato, formando así una segunda suspensión. El resto de la primera suspensión se mezcla entonces con la segunda y se filtra el total (véase el documento 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 han sido explotados. Ahora es preciso recurrir a minerales cuya concentración en P_2O_5 se considera pobre, por ejemplo, contenidos de P_2O_5 de 30 % en peso o menos con
50 respecto a la roca fosfatada, y en algunos casos de 20 % o menos.

Un procedimiento que permite explotar tales minerales y extraer de ellos un ácido fosfórico de producción de alta calidad ha sido descrito en la solicitud de patente internacional aún sin publicar PCT/EP2010/068709. Las condiciones de ataque de este procedimiento prevén una reacción sustancialmente 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
55 suspensión de cristalización se mantiene elevado entre 38 y 50 % en peso y la temperatura entre 70 y 90 °C. De una

manera sorprendente, estas condiciones dan lugar a cristales muy finos de dihidrato estable. Esta suspensión se somete entonces a un aumento de temperatura durante el cual los granos de dihidrato se solubilizan y liberan el P_2O_5 no atacado o co-cristalizado, mientras que se obtiene una cristalización de sulfato de calcio hemihidrato fácilmente filtrable y un ácido fosfórico de producción con muy bajo contenido de SO_3 libre.

5 Se debe observar que estos minerales pobres en P_2O_5 presentan frecuentemente además, contenidos cada vez más elevados de impurezas. El contenido de impurezas se expresa comúnmente por la relación $(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO)/P_2O_5 \times 100$, señalada también como MER (relación de elemento menor). Los fosfatos denominados clásicos se caracterizan por una relación MER de aproximadamente 5 hasta 8. Más allá de 10, el contenido de impurezas es tan importante que comienza a influir negativamente en la cristalización del sulfato de calcio bajo la forma de yeso
10 después del ataque del mineral con ácido sulfúrico. Con estos contenidos de impurezas, la producción de ácido fosfórico se convierte en problemática, especialmente a causa de las dificultades de cristalización del sulfato de calcio dihidrato y de filtración del mismo. Esto presenta por lo tanto, un gran inconveniente en todos los procedimientos en los que tiene lugar una filtración directamente después del ataque de la roca fosfatada.

15 En un procedimiento tal como el descrito en la solicitud de patente no publicada PCT/EP2010/068709, la cristalización en yeso se ve igualmente afectada por las impurezas, pero dado que este yeso no se destina a ser filtrado, esto no tiene consecuencias.

20 Sin embargo, la etapa de conversión de la suspensión de dihidrato en suspensión de hemihidrato se presenta laboriosa en el caso de un mineral de fosfato con alto contenido en impurezas, especialmente en el caso de relaciones MER superiores a 10, y en particular superiores a 20 o incluso a 30. La cristalización del hemihidrato se va haciendo de calidad cada vez más mediocre, lo que necesita un aumento de la acidez total ($P_2O_5 + SO_3$) en la suspensión de conversión para remediar esta mala cristalización. Esto supone fatalmente un contenido cada vez más elevado de SO_3 libre en la suspensión y la formación de un ácido fosfórico de producción cada vez más fuertemente contaminado con ácido sulfúrico.

25 La presente invención tiene como objetivo poner a punto un procedimiento de producción de ácido fosfórico por el ataque de roca fosfatada de pobre 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. Este procedimiento también debe poder ser aplicado fácilmente en una instalación clásica existente y por lo tanto no necesitar de transformaciones costosas e indefendibles desde el punto de vista económico.

30 Para resolver estos problemas, se prevé según la invención un procedimiento de producción de ácido fosfórico, que comprende

- un ataque en medio acuoso de una roca fosfatada con ácido sulfúrico a una primera temperatura comprendida entre 70 y 90 °C, con formación de una primera suspensión de cristales de sulfato de calcio dihidrato en suspensión en una fase acuosa ácida, presentando la fase acuosa ácida de esta suspensión un contenido de P_2O_5 libre comprendido entre 38 y 50 % en peso y un contenido de SO_3 libre inferior a 0,5 % y superior a 0,05 %
35 en peso,
- una conversión de esta primera suspensión por calentamiento a una temperatura superior a 90 °C, con solubilización de los cristales de sulfato de calcio dihidrato y recristalización del sulfato de calcio solubilizado que da lugar a una segunda suspensión formada de cristales de calcio hemihidrato en suspensión en un fase acuosa a base de ácido fosfórico, y
- 40 - una separación en la segunda suspensión entre un ácido fosfórico de producción que presenta un contenido de SO_3 libre inferior a 2 % y superior a 0,05 % en peso, y una torta de separación a base de sulfato de calcio hemihidrato,

comprendiendo además este procedimiento, durante el ataque, una adición de una fuente de flúor en la primera suspensión con un contenido en F de 1 % a 5 % en peso con respecto al P_2O_5 contenido en la roca fosfatada.

45 En la presente solicitud de patente, se debe entender que los contenidos de ácido fosfórico libre y ácido sulfúrico libre se expresan en P_2O_5 libre y SO_3 libre.

50 De una manera totalmente inesperada, tal como se explicará a continuación, el procedimiento según la invención da lugar durante la etapa de ataque en las condiciones precisadas a una suspensión de cristales de dihidrato, aunque los expertos en la técnica debían esperar la formación de hemihidrato. La cristalización en dihidrato no es óptima, los cristales son pequeños, presentan un tamaño de granos que tiene un d_{50} inferior a 20 μm . En presencia de una roca fosfatada que presenta una relación $(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO)/P_2O_5 \times 100$ superior a 10, en particular superior a 20, especialmente del orden de 30, se observa que la cristalización del yeso se hace problemática. Se observa además que después de la adición de la fuente de flúor, preferiblemente directamente en la cuba de ataque de la roca fosfatada, se ve afectada la cristalización del dihidrato, los cristales no sólo se hacen más pequeños, sino que

además son heterogéneos. Una suspensión de este tipo presentaría un coeficiente de filtración muy bajo y por lo tanto no podría ser explotada industrialmente en un proceso que necesita su filtración. Este aspecto sin embargo, no tiene importancia según la invención puesto que esta primera suspensión no está destinada a ser filtrada.

5 Las condiciones de ataque son tales que prevén una reacción sustancialmente estequiométrica entre el ácido sulfúrico introducido y el calcio contenido en la roca fosfatada, principalmente bajo la forma de carbonato y de fosfato de calcio. La fase acuosa ácida de la primera suspensión resultante del ataque no contiene o contiene extremadamente poco ácido sulfúrico libre y su contenido de P_2O_5 libre es bastante elevado.

Ventajosamente, la temperatura de ataque puede estar comprendida entre 70 y 80 °C.

10 De una manera preferible, la concentración de P_2O_5 libre resultante de la etapa de ataque puede ser de 40 a 45 % en peso.

La concentración de SO_3 libre de la fase acuosa ácida de la primera suspensión puede ser de 0,1 a 0,4 % en peso.

15 Esta primera suspensión se somete entonces directamente en su totalidad, a una etapa de conversión que consiste en calentarla a una temperatura superior a 90 °C, con preferencia comprendida entre 90 y 105 °C. Este calentamiento ocasiona de manera conocida una solubilización de los cristales de yeso, una liberación del P_2O_5 cocrystalizado en el yeso durante la etapa de ataque y una recrystalización del sulfato de calcio en la forma de hemihidrato.

Se hace notar que después de la adición de una fuente de flúor, de forma ventajosa directamente a la cuba de ataque de la roca fosfatada, la conversión posterior de la primera suspensión de dihidrato en hemihidrato se hace más fácil, lo que se traduce en una disminución de la acidez necesaria para esta conversión.

20 Se obtiene así de una manera simple y fácil una segunda suspensión en la que los cristales de hemihidrato tienen una forma esférica y son de tamaño corriente, presentando por ejemplo un d_{50} de 60 μm , lo que da una torta de filtración que presenta un excelente coeficiente de filtración.

25 La adición de una fuente de flúor permite, incluso en las condiciones de una roca fosfatada con una tasa elevada de impurezas, la obtención de una cristalización correcta del hemihidrato sin tener que añadir necesariamente ácido sulfúrico.

El ácido de producción tiene un contenido de SO_3 libre extremadamente bajo ventajosamente del orden de 0,05 % a menos del 1 % en peso, lo que resulta en un ácido fosfórico de calidad. Se puede obtener ventajosamente un ácido fosfórico de producción que presenta un contenido de P_2O_5 libre de 35 a 45 % en peso.

30 Según una forma de realización de la invención, la etapa de conversión de la primera suspensión no comprende ninguna adición de ácido sulfúrico. Sin embargo, se puede considerar que el procedimiento comprende, durante la etapa de conversión de la primera suspensión, una introducción de ácido sulfúrico en la misma. La cantidad añadida de ácido sulfúrico, sin embargo, debe ser dosificada de manera precisa para que, después de la filtración de la segunda suspensión, el ácido fosfórico de producción contenga un contenido de SO_3 libre inferior a 2 % en peso, preferiblemente del orden de 0,05 a 1,5 % en peso, en particular del orden de 0,05 a menos de 1 % en peso. Es importante no exceder este contenido con el fin de no contaminar el ácido fosfórico con ácido sulfúrico lo que lo haría inadecuado para la utilización como ácido fosfórico y necesitaría una etapa de desulfatación.

40 Por fuente de flúor, se debe entender según la invención toda composición susceptible de liberar flúor en la suspensión de ataque. Se puede considerar, por ejemplo el CaF_2 o incluso un producto de recuperación de efluente fluorado. Se puede considerar la adición dosificada de un compuesto obtenido como producto de neutralización de efluentes fluorados que ha sido precipitado por un compuesto cálcico tal como carbonato u óxido de calcio. La materia sólida decantada y separada del efluente se puede introducir directamente en la cuba de ataque.

45 Según una forma preferida de realización de la invención, el procedimiento comprende la etapa de ataque en un primer reactor, y una transferencia de la primera suspensión del primer reactor a un segundo reactor, en el cual se efectúa la etapa de conversión con formación de la segunda suspensión, siendo efectuada la etapa de separación sobre un filtro. Este procedimiento tiene la ventaja de poder ser utilizado en una instalación existente de producción de ácido fosfórico por el ataque clásico con ácido sulfúrico. El primer reactor es el reactor de ataque de la instalación clásica, en el cual se aplican condiciones de ataque diferentes. El segundo reactor es el reactor de maduración de la instalación clásica. Como según la invención no es necesario un engrosamiento de los granos de yeso que resultan del ataque, se puede utilizar este reactor de maduración como reactor de conversión. Finalmente el filtro de la instalación clásica se puede utilizar para filtrar el hemihidrato en lugar de yeso. Este filtro puede ser cualquier dispositivo de filtración conocido, apropiado, por ejemplo un filtro de bandas, un dispositivo con células filtrantes dispuestas en carrusel, entre otros.

50

El procedimiento según la invención se lleva a cabo ventajosamente de forma continua. Con preferencia, el tiempo de residencia en el primer reactor es de 2 a 4 horas y el tiempo de residencia en el segundo reactor de 0,5 a 1,5 horas. Los tiempos de residencia se corresponden con los tiempos de residencia en los reactores de ataque y de maduración de una instalación clásica.

5 Otros modos de realización de la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

Otros detalles y particularidades de la invención se desprenderán de la descripción dada a continuación, a título no limitativo, y con referencia a los dibujos adjuntos.

La figura 1 representa en forma de diagrama de flujo un ejemplo de una instalación que lleva a cabo un procedimiento según la invención.

10 La figura 2 es un gráfico que ilustra las regiones de formación de dihidrato y de hemihidrato en función de la temperatura, de la concentración de P_2O_5 y de la concentración de SO_3 .

La figura 3 es un gráfico que ilustra los diferentes procedimientos aplicados para la producción de ácido fosfórico por ataque sulfúrico.

15 La instalación ilustrada en la figura 1 comprende un reactor de ataque 1 en el que se introduce en 2 la roca fosfatada molida que presenta una relación MER del orden de 20-32 y en 3 el ácido sulfúrico, por ejemplo el ácido sulfúrico concentrado a 98-99 % en peso. Una composición que comprende 52 % en peso de CaO y 21 % de F, por ejemplo, se introduce ventajosamente en 17 en el reactor 1.

Las condiciones operatorias aplicadas en este reactor son las siguientes:

20	Temperatura:	70-80 °C
	% de P_2O_5 libre:	38-50 % en peso
	% de SO_3 libre:	0,05 % - < 0,5 % en peso
	Tiempo de residencia:	2-4 h.

Contrariamente a lo que esperan los expertos en la técnica, se obtienen cristales muy finos de dihidrato, heterogéneos, pero estables.

25 En efecto, se puede consultar ahora la figura 2. El gráfico representado se ha extraído de A.V. Slack, Phosphoric Acid, Vol. 1, Part L, Ed. Marcel Dekker Inc., 1968 New York. La temperatura se indica en °C en el eje de ordenadas, las concentraciones de P_2O_5 y de SO_3 en el eje de abscisas. Las curvas representan el equilibrio entre dihidrato y hemihidrato. La región del gráfico situada por debajo de estas curvas corresponde a las condiciones de formación de dihidrato, la situada por encima de estas curvas a las de formación de hemihidrato. La elipse rayada representa la zona que responde a las condiciones preferentes del ataque según la presente invención. Al contrario de lo que se prevé en el examen de este gráfico, se obtiene según la invención una suspensión estable de cristales de dihidrato y no de hemihidrato.

35 Se puede sacar la misma conclusión del examen del gráfico de la figura 3 extraído de P. Becker, Phosphates and Phosphoric Acid. 2nd. ed., Marcel Dekker Inc. 1989 New York - Basilea. En este gráfico la temperatura está indicada en el eje de ordenadas y la concentración de P_2O_5 en el eje de abscisas. En la esquina inferior izquierda del gráfico se encuentra la región de formación del dihidrato, en la esquina superior derecha la región de formación de la anhidrita y entre las dos la región de formación del hemihidrato. La zona A corresponde a las condiciones del procedimiento clásico con formación del yeso. Las zonas B y C, conectadas por una flecha, y D y E conectadas por una flecha corresponden a las condiciones de dos procedimientos que forman en primer lugar el hemihidrato y que lo convierten a continuación en dihidrato. Las zonas F y G conectadas por una flecha representan las condiciones de un procedimiento que forma en primer lugar el dihidrato y que lo convierte a continuación en hemihidrato.

La elipse marcada por un asterisco responde a las condiciones de ataque según la invención y la elipse marcada por dos asteriscos, conectada a la primera por una flecha, responde a las condiciones de la conversión según la invención.

45 Según los conocimientos generales de los expertos en la técnica, se podría esperar por lo tanto la formación de hemihidrato en las dos zonas que corresponden a estas dos elipses, lo que no es el caso y es ya sorprendente de por sí.

La totalidad de la suspensión de yeso obtenida en el reactor 1 se transfiere entonces por el conducto 6, provisto de medios de transferencia conocidos por sí mismos, a un reactor de conversión 7. En este reactor, se aplican las siguientes condiciones operatorias:

Temperatura: 90 a 105 °C
 5 % de P₂O₅ 35-45 % en peso
 % de SO₃: 0,1 % - <1,0 % en peso
 Tiempo de residencia: 0,5-1,5 h.

10 Para calentar este reactor, se pueden aplicar los medios habituales, por ejemplo un calentamiento directo, una inyección de vapor de agua en el medio de conversión o una combinación de los dos. Por supuesto, cualquier otra fuente de calor apropiada puede ser utilizada a este efecto. Bajo el efecto del aumento de calor, los cristales de yeso se solubilizan, el P₂O₅ cocristalizado se libera y el sulfato de calcio recristaliza en forma de cristales de hemihidrato relativamente puros.

15 Según una variante de procedimiento, es posible para mejorar aún más la conversión del yeso en hemihidrato, añadir en el reactor de conversión 7 una pequeña cantidad dosificada de ácido sulfúrico. Esta cantidad, sin embargo, debe ser tal que el contenido de SO₃ libre en el ácido de producción sea inferior a 2 % en peso, preferiblemente a 1 %. El ácido de producción no puede ser contaminado por esta adición de ácido sulfúrico.

El procedimiento ilustrado incluye una transferencia de la suspensión del reactor 7 por el conducto 9 hacia un filtro 10 de tipo común.

20 En una primera sección del filtro se obtiene un filtrado en 11 que es el ácido fosfórico de producción y una torta de filtración.

El procedimiento ilustrado incluye dos etapas de lavado de la torta. El segundo lavado se efectúa con ayuda de un líquido de lavado que es preferiblemente agua, alimentada en 12.

25 El producto de este lavado obtenido en 13 es una solución acuosa con bajo contenido en ácido fosfórico que sirve como líquido de lavado alimentado en 14 en la primera etapa de lavado. El producto de este primer lavado, obtenido en 15, es una solución acuosa de ácido fosfórico que puede ser reciclada en 4 al reactor de ataque 1, por intermedio de un conducto de reciclaje 16.

30 Con respecto al procedimiento denominado clásico, el procedimiento según la invención tiene la ventaja de un mejor rendimiento de extracción, en vista de la recristalización, y de la producción de un ácido de contenido elevado en P₂O₅, con un contenido de más de 35 % en peso, en lugar de los 25 a 30 % obtenidos por el procedimiento clásico, y esto a pesar del elevado contenido en impurezas de la roca de partida. La torta de hemihidrato seca es muy valorada en la industria. Sus propiedades de almacenamiento son excelentes, ya que en presencia de agua o de humedad el hemihidrato se reconvierte en yeso. Estas mejoras se consiguen de una manera sencilla en una instalación existente sin aumentar la sobrecarga. El procedimiento permite además reciclar un rechazo industrial, el efluente industrial fluorado, pero también sacar una función beneficiosa para el procedimiento.

35 El procedimiento según la invención se describirá a continuación de manera más detallada con ayuda de ejemplos de realización no limitativos.

Ejemplo 1

Se ha realizado un ensayo piloto con un fosfato sedimentario procedente de Asia Central que contenía 17 % de P₂O₅, 29 % de CaO, 2 % de F, 34,7 % de SiO₂, y una MER de 32.

40 La distribución granulométrica de la roca molida era próxima a la utilizada generalmente en las instalaciones de ácido fosfórico (99,8 % pasa por 500 µm, 60 % pasa por 150 µm y 40 % pasa por 75 µm).

Se distinguen dos casos:

a) en la cuba de ataque se introduce el fosfato sin fuente externa de flúor.

45 b) en la cuba de ataque se introduce una mezcla de fosfato con una fuente externa de flúor (ventajosamente un producto de recuperación de efluentes industriales fluorados) con el fin de facilitar la conversión dihidrato-hemihidrato.

a) Se introduce el fosfato en el reactor de ataque de un volumen de 30 litros mediante un tornillo de alimentación y el caudal (3,2 kg/h) se controla por un sistema de pérdida de peso. Dos bombas dosificadoras inyectan el ácido sulfúrico (1,1 kg/h) y el ácido reciclado procedente del lavado de la torta de filtración de la suspensión de hemihidrato (12 kg/h).

5 El ataque del fosfato por el ácido sulfúrico ha sido realizado en las siguientes condiciones:

Contenido en P_2O_5 : 39,1 % en peso

Exceso de SO_3 : 0,46 % en peso

Temperatura: 80 °C

Contenido en sólidos: 32 % en peso

10 El caudal de salida de la pulpa de ataque es de aproximadamente 11 l/h. El tiempo de residencia media en el reactor de ataque (calculado como la relación entre el volumen del reactor y el caudal de salida de la suspensión de dihidrato) es por lo tanto de aproximadamente $30 \text{ l} / 11 \text{ l/h} = 2,7$ horas. En estas condiciones, se obtiene una suspensión estable de cristales de dihidrato de pequeño tamaño (d_{50} inferior a 20 μm) con una distribución de tamaño monomodal. Se trata principalmente de cristales aislados, pero se observan también cristales en cruz y en estrellas. Estos cristales, que tendrán una filtrabilidad muy mala, no se filtran en el procedimiento en cuestión.

15 La suspensión de yeso obtenida durante esta primera etapa se calienta de nuevo entonces a 101 °C en un segundo reactor de 15 litros. Se lleva a cabo una segunda adición de ácido sulfúrico (alrededor de 892 g/h) con el fin de poder obtener, en presencia de altas tasas de impurezas en la suspensión de ataque, la conversión de los cristales de yeso en hemihidrato. El contenido de SO_3 libre necesario para esta conversión es del 7 % en peso. Solamente en estas condiciones extremas de SO_3 , caracterizadas por una "acidez total" (% de P_2O_5 + % de SO_3) de 45 % en peso, es donde se ha podido obtener la recristalización del yeso en hemihidrato.

Se han obtenido cristales de forma esférica y caracterizada por $d_{50} = 42 \mu\text{m}$.

20 El ácido fosfórico así producido contiene 38 % en peso de P_2O_5 y 7 % en peso de SO_3 libre. Si se utilizara un modo operatorio de este tipo, sería necesaria una etapa de desulfatación del ácido, lo que se debe evitar según la invención.

25 b) En el segundo caso, los parámetros de funcionamiento son similares al caso anterior, pero se introduce en la cuba de ataque una mezcla del fosfato con 10 % en peso (con respecto al P_2O_5) de producto de recuperación de efluentes industriales fluorados (equivalente a 5 % en peso de F). La conversión de dihidrato - hemihidrato es claramente más fácil y, a la misma temperatura de 101 °C, se alcanza para un "acidez total" (% de P_2O_5 + % de SO_3) de 38 % en peso, lo que permite respetar un contenido de SO_3 en el ácido fosfórico de producción inferior a 2 % en peso. En estas condiciones el procedimiento de esta invención es aplicable.

30 El ácido fosfórico producido contiene 36,2 % en peso de P_2O_5 y 1,8 % en peso de SO_3 libre. La torta de filtración de hemihidrato obtenida contiene un contenido total de P_2O_5 de 0,54 % en peso lo que corresponde a un rendimiento total de extracción del P_2O_5 (ataque y filtración) de 97,8 % en peso. El contenido en agua libre de la torta de hemihidrato es de 22,9 %. El agua de cristalización es de 6,4 %, lo que es típico del hemihidrato, y la difracción por rayos X confirma sin duda que se trata de hemihidrato.

Ejemplo 2

Una suspensión formada de sulfato de calcio y de ácido fosfórico que contiene en peso 41,6 % de P_2O_5 , 0,4 % de SO_3 , 0,24 % de Al_2O_3 , y 0,99 % de F se obtiene por ataque de un fosfato del norte de África.

40 Dicha suspensión es estable al menos durante un tiempo de 8 horas, bajo la forma de dihidrato cuando la temperatura es de 78 °C.

45 A continuación se somete a una adición de ácido sulfúrico, en incrementos de 0,2 %. Cuando el contenido de SO_3 en la fase líquida es de 0,6 % las dos fases (dihidrato y hemihidrato) son estables y coexisten. Cuando el contenido de SO_3 en la fase líquida es de 0,8 % de SO_3 la conversión en hemihidrato es completa, la fase hemihidrato es a partir de ahora la forma estable. La conversión se confirma por la observación al microscopio de los cristales, la medida del agua de cristalización (6,18 %) y la difracción por rayos X (DRX).

Se debe entender que la presente invención no se limita de ninguna manera a los modos de realización descritos anteriormente y que se pueden realizar muchas modificaciones en el marco de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de ácido fosfórico, que comprende
 - un ataque en medio acuoso de una roca fosfatada con ácido sulfúrico a una primera temperatura comprendida entre 70 y 90 °C, con formación de una primera suspensión de cristales de sulfato de calcio dihidrato en suspensión en una fase acuosa ácida, presentando la fase acuosa ácida de esta suspensión un contenido de P_2O_5 libre comprendido entre 38 y 50 % en peso y un contenido de SO_3 libre inferior a 0,5 % y superior a 0,05 % en peso,
 - una conversión de esta primera suspensión por calentamiento a una temperatura superior a 90 °C, con solubilización de los cristales de sulfato de calcio dihidrato y recristalización del sulfato de calcio solubilizado que da lugar a una segunda suspensión formada de cristales de calcio hemihidrato en suspensión en un fase acuosa a base de ácido fosfórico, y
 - una separación en la segunda suspensión entre un ácido fosfórico de producción que presenta un contenido de SO_3 libre inferior a 2 % y superior a 0,05 % en peso, y una torta de separación a base de sulfato de calcio hemihidrato,
- caracterizado por que comprende además, durante el ataque, una adición de una fuente de flúor en la primera suspensión con un contenido de F de 1 % a 5 % en peso con respecto al P_2O_5 contenido en la roca fosfatada.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la roca fosfatada presenta una relación en peso $(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO)/P_2O_5 \times 100$ superior a 10.
3. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que la fuente de flúor es un compuesto fluorado capaz de liberar flúor en la suspensión de ataque.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que dicha fuente de flúor es un producto de recuperación de un efluente fluorado obtenido por neutralización y precipitación de éste por un compuesto cálcico, siendo introducida esta composición precipitada en dicha primera suspensión.
5. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que comprende, durante la etapa de conversión de la primera suspensión, una introducción en ésta de ácido sulfúrico.
6. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la etapa de conversión de la primera suspensión no incluye ninguna adición de ácido sulfúrico.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende la etapa de ataque en un primer reactor y una transferencia de la primera suspensión del primer reactor a un segundo reactor en el que se lleva a cabo la etapa de conversión, con la formación de la segunda suspensión, siendo efectuada la etapa de separación sobre un filtro.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el calentamiento tiene lugar por calentamiento del segundo reactor mediante inyección de vapor de agua en la segunda suspensión, o por estos dos procesos simultáneamente.
9. El procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado por que el tiempo de residencia en el primer reactor es de 2 a 4 horas y el tiempo de residencia en el segundo reactor de 0,5 a 1,5 h..
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el ácido fosfórico de producción presenta un contenido de P_2O_5 de 35 a 45 % en peso.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que se lleva a cabo de forma continua.

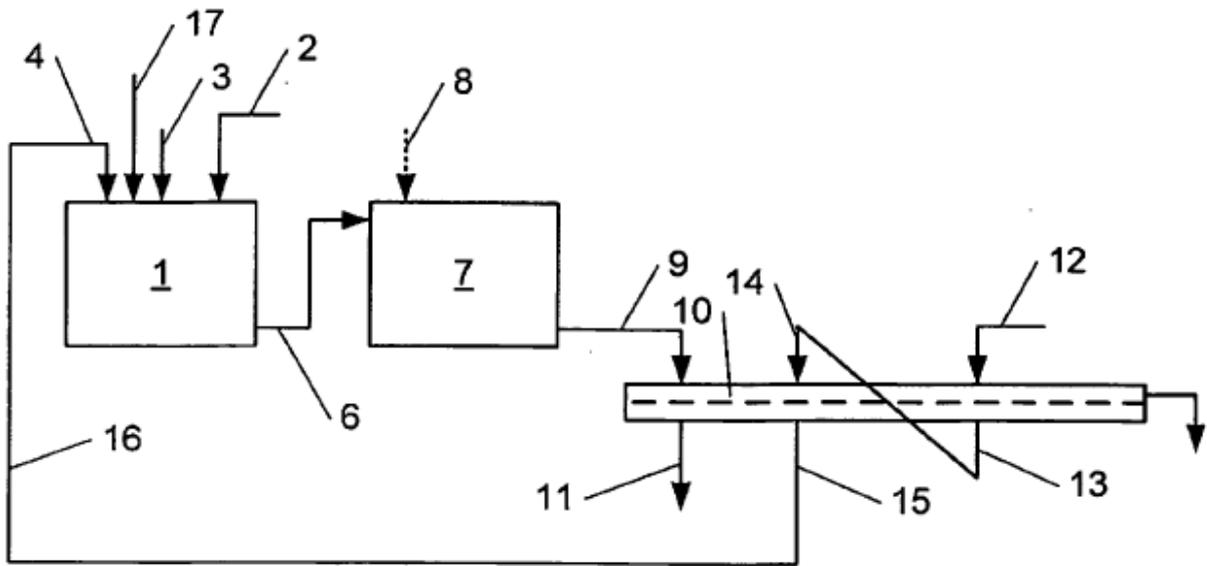


Fig. 1

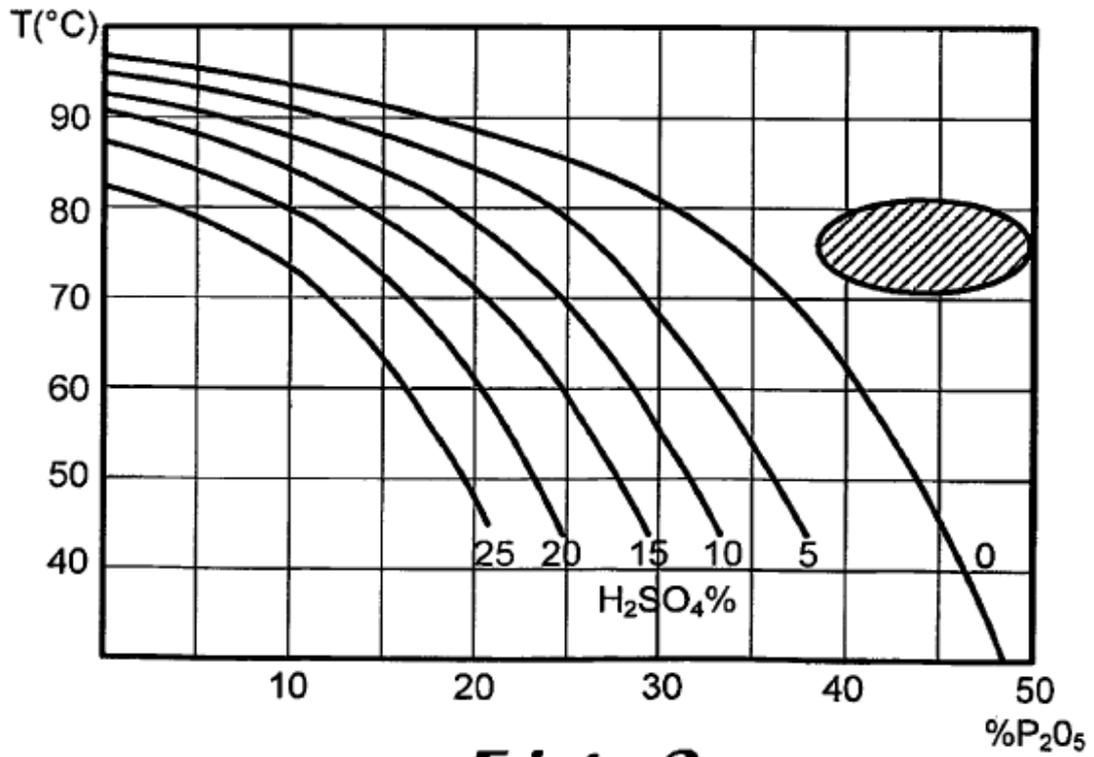


Fig. 2

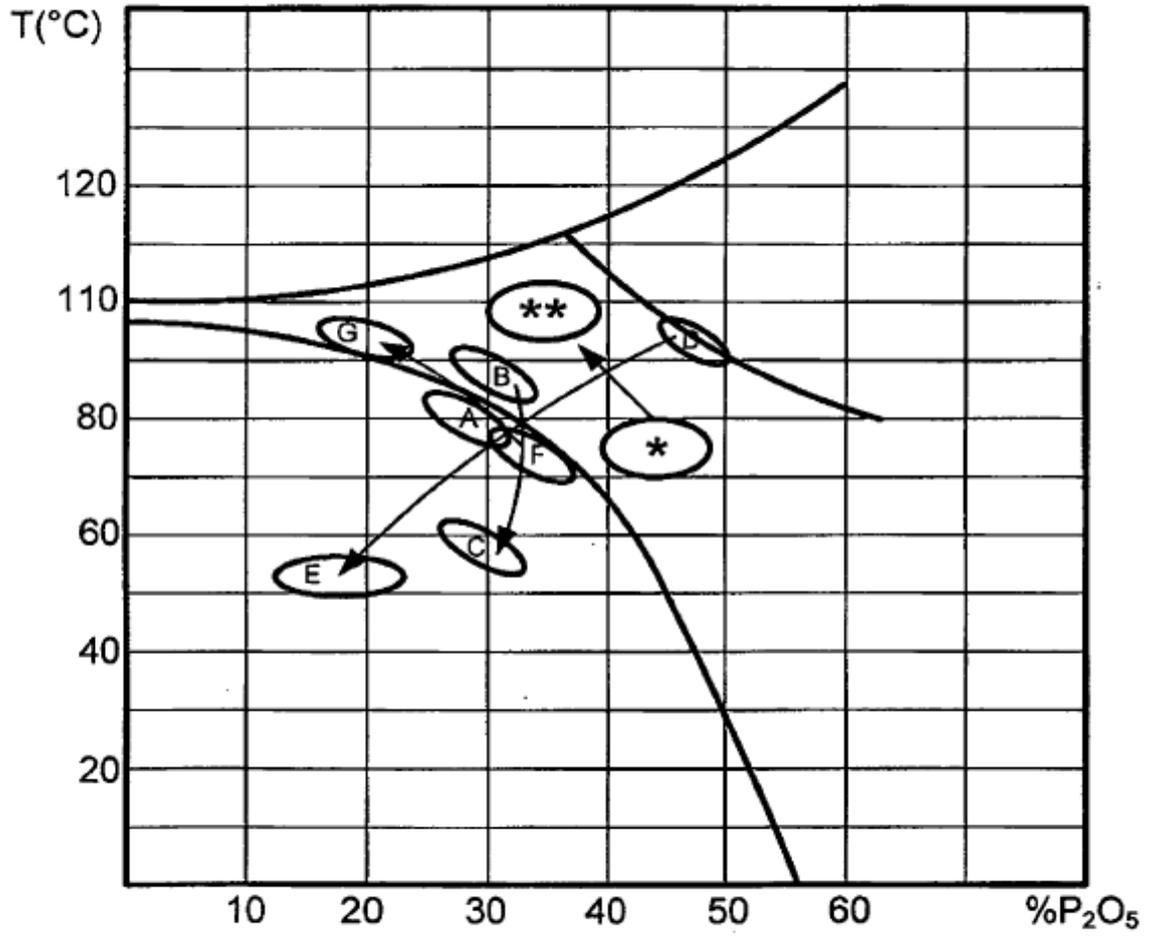


Fig. 3