

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 993**

51 Int. Cl.:

C01B 25/22 (2006.01)

C01B 25/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2004** **E 04805024 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016** **EP 1704114**

54 Título: **Procedimiento de ataque del mineral de fosfato**

30 Prioridad:

24.12.2003 BE 200300683

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

08.04.2016

73 Titular/es:

**ECOPHOS (100.0%)
Centre Monnet Avenue Jean Monnet 1
1348 Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

TAKHIM, MOHAMED

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 565 993 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 del mineral de fosfato

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de ataque del mineral de fosfato, que comprende:

- una digestión del mineral de fosfato por una solución acuosa de ácido clorhídrico, con formación de un licor de ataque constituido de una fase acuosa, en la que el fosfato de calcio está en disolución, y de una fase sólida insoluble, que contiene impurezas,

10 - una primera separación entre la fase sólida insoluble y la fase acuosa de licores de ataque,
 - una neutralización previa de un medio acuoso que contiene fosfato de calcio en solución a un primer pH inferior al pH al que una parte significativa de este fosfato de calcio en disolución precipita en forma de monohidrogenofosfato de calcio (DCP), con precipitación de impurezas,

15 - un aislamiento de las impurezas precipitadas a partir del medio acuoso previamente neutralizado,
 - una neutralización ulterior de dicho medio acuoso previamente neutralizado a un segundo pH superior a dicho primer pH, con precipitación de DCP, y

20 - una segunda separación entre el medio acuoso ulteriormente neutralizado, que es una solución acuosa de cloruro de calcio, y DCP precipitado.

25 Se conocen desde hace mucho tiempo unos procedimientos que prevén un ataque clorhídrico de mineral de fosfato (véanse por ejemplo las patentes US-3304157, GB-1051521, ES-2013211 y SU-A-1470663).

30 Estos procedimientos presentan el inconveniente de utilizar generalmente, para el ataque, una solución concentrada de HCl, que puede alcanzar el 20% e incluso el 30% en peso. El mineral a utilizar debe ser de buena calidad, es decir con un contenido en P_2O_5 elevado, y se requiere generalmente una trituración final del mineral, lo que aumenta los costes. Se obtiene durante el ataque un choque térmico, que se debe no sólo a la exotermia de la reacción, sino también a la energía de disolución liberada, y las materias insolubles son por lo tanto difíciles de separar, ya que el licor obtenido es viscoso y cargado de materias orgánicas originarias del mineral. Dada la alta temperatura y la concentración de la disolución de HCl, aparecen problemas de corrosión importantes.

35 Se conoce también un procedimiento de ataque clorhídrico en el que el mineral es sometido a un primer ataque, limitado por ácido clorhídrico diluido (véase el documento US-A-3.988.420). Este procedimiento tiene como objetivo únicamente disolver en la roca, mediante este ácido diluido, una parte sustancial de carbonato de calcio, pero lo menos posible de fosfato, lo que da una fase sólida enriquecida en P_2O_5 para la continuación del tratamiento.

40 Por otro lado, se conoce un procedimiento de ataque clorhídrico, tal como se ha indicado al principio (véase el documento FR-A-2115244). Este procedimiento consiste en tratar unos minerales muy pobres en fosfato, en un proceso en contracorriente, mediante varias concentraciones de ácido clorhídrico sucesivas. Este proceso necesita un equipamiento complejo y costoso, para librarse de grandes cantidades de arena y otros insolubles que contaminan este mineral. Esto da como resultado una pérdida de P_2O_5 en el tratamiento de los insolubles, que debe ser recuperada tanto como sea posible mediante unas etapas de lavado.

45 Cuando un mineral de fosfato es digerido en HCl diluido, dos resultados determinan la viabilidad del ataque:

50 - el rendimiento de P_2O_5 solubilizado en la fase líquida. Cualquier P_2O_5 que permanece de residuo sólido es una pérdida y reduce el rendimiento. Este rendimiento se expresa en % del P_2O_5 presente en el mineral tratado.

55 - el nivel de pureza del producto final, que aumenta cuando el porcentaje de impurezas disueltas en la fase líquida del líquido del ataque disminuye. Las impurezas, en el sentido de la invención, son todos los componentes (aniones, cationes y metales pesados, etc.) que no son agua, P_2O_5 e iones calcio y cloro. A continuación de la descripción, dos elementos se seleccionarán como estándares representativos del grado de pureza del producto final, a saber el flúor y el hierro. El producto final será, a continuación, el monohidrogenofosfato de calcio (DCP) en el que el contenido máximo previsto será del 0,2% para F y del 0,05% para Fe.

60 Se señala que cuanto mayor sea el rendimiento de P_2O_5 solubilizado, más bajo será el grado de pureza, ya que cuando todo el P_2O_5 está disuelto, generalmente la mayoría de las impurezas también lo están. Por lo tanto, se necesita un término medio entre el grado de pureza deseado para la calidad del producto final y el valor mínimo del rendimiento de P_2O_5 solubilizado que puede ser admitido para que el procedimiento siga siendo rentable, lo que está en principio determinado por el coste de la materia prima.

65 Cuando el mineral de partida es de calidad conveniente, ya se ha previsto aplicar un procedimiento que comprende

una digestión del mineral de fosfato por una disolución acuosa de HCl al 10% en peso al máximo, una separación entre los insolubles y una fase acuosa que contiene unos iones fosfato, unos iones cloruro y unos iones calcio, y una neutralización de la fase acuosa para hacer precipitar DCP (véase la solicitud de patente internacional nº PCT/BE03/00111, todavía no disponible al público, en la fecha de prioridad de la presente solicitud de patente).

De hecho, si se prevén unas condiciones según las cuales el rendimiento mínimo de P_2O_5 solubilizado por HCl diluido debe ser del 75% y en las que el grado mínimo de pureza del producto final sea del 40%, se puede determinar, en función de una variable del procedimiento, las condiciones en las que el procedimiento puede ser realizado. Tal ejemplo está representado en el gráfico de la figura 1, en referencia a un mineral de fosfato dado. Los porcentajes en las ordenadas representan o bien el grado de pureza del producto final (curva en línea continua), o bien el rendimiento de P_2O_5 solubilizado (curva en líneas discontinua), y la graduación en las abscisas es la de una variable cualquiera del procedimiento. En la zona grisácea, entre los dos puntos límites A y B, se sitúan unas condiciones convenientes para obtener los valores mínimos citados anteriormente, conforme a la enseñanza de la solicitud PCT/BE03/00111.

En la figura 2, se realiza un gráfico parecido, pero con un mineral de fosfato diferente. Se puede observar que, para este mineral, no es posible alcanzar unas condiciones en las que se puedan encontrar al mismo tiempo el rendimiento mínimo de P_2O_5 (punto A) y el grado de pureza mínimo (punto B).

La presente invención tiene por lo tanto como objetivo realizar un procedimiento de ataque clorhídrico en el que la relación entre el rendimiento de P_2O_5 solubilizado y el grado de pureza del producto final estén optimizados a fin de permitir un ataque económico rentable del mineral, efectuando al mismo tiempo este proceso en un equipamiento corriente, sencillo y de un coste económicamente defendible.

Se ha resuelto este problema, según la invención, mediante un procedimiento tal como se describe al principio, que comprende una digestión, en una etapa y en sentido paralelo, de mineral de fosfato que presenta un contenido de P_2O_5 superior al 20% en peso por una solución acuosa de ácido clorhídrico que presenta una concentración de HCl inferior al 10% en peso y en el que, para alcanzar dicho primer pH, dicha neutralización previa se efectúa antes de dicha primera separación en dicho licor de ataque, como medio acuoso que contiene fosfato de calcio en solución, teniendo lugar el aislamiento de las impurezas precipitadas durante dicha primera separación de dicha fase sólida insoluble, y siendo dicho medio acuoso previamente neutralizado y sometido a dicha neutralización ulterior formado de la fase acuosa separada, procedente de la primera separación.

Como el ataque clorhídrico se pasa en un medio diluido, y por lo tanto no viscoso, la separación de las materias insolubles se realiza mejor y más rápidamente, no hay liberación de calor durante el ataque que se lleva ventajosamente a la temperatura ambiente, y se evitan en gran medida los problemas de corrosión por el ácido clorhídrico.

Un simple reactor provisto de un agitador, que funciona a temperatura y a presión ambientes, puede por lo tanto ser suficiente para el tratamiento del mineral de fosfato, lo que representa un equipamiento de un coste particularmente favorable.

La neutralización previa tiene por efecto favorecer una precipitación previa de metales pesados, en particular el Fe y el Mg y otras impurezas tales como el flúor, para un rendimiento admisible de P_2O_5 solubilizado durante el ataque. El DCP así obtenido es particularmente puro, lo que no se podía esperar mediante un ataque con ácido clorhídrico diluido.

Por parte significativa de los iones fosfato, es necesario entender que precipita más del 10% del P_2O_5 solubilizado.

La neutralización previa antes citada puede tener lugar, por ejemplo, en una cuba separada, dispuesta inmediatamente aguas abajo de la de la digestión. Ventajosamente, el pH debe ser ajustado a un valor comprendido entre 0,8 y 4, preferentemente entre 1,3 y 1,5, para evitar al máximo cualquier precipitación inoportuna de DCP. Los metales pesados precipitados son así ventajosamente separados en una sola etapa de separación con los componentes insolubles procedentes del ataque.

El agente neutralizante según la invención para la neutralización previa es preferentemente una base fuerte seleccionada entre el grupo constituido por el hidróxido, el óxido y sales solubles en agua de calcio, de sodio, de potasio y/o de amonio.

La digestión en particular, y todo el proceso del ataque clorhídrico, pueden ser efectuados preferentemente a temperatura ambiente. Se pueden aplicar también unas temperaturas de 20 a 80°C.

Finalmente, la concentración de la solución acuosa de HCl que sirve para el ataque es ventajosamente del 3 al 8%, preferiblemente del 5 al 7,4%.

El ácido clorhídrico diluido que sirve para el procedimiento según la invención puede provenir de cualquier fuente.

Por ejemplo, se puede conseguir tales soluciones acuosas diluidas de HCl en el mercado o como efluente de otro procedimiento. Se puede también diluir en una fase acuosa el ácido clorhídrico concentrado, tal como está disponible habitualmente en el mercado. Se puede tratar también, por ácido sulfúrico, una solución acuosa de cloruro de calcio a fin de precipitar el sulfato de calcio y aislar una solución acuosa de HCl. Tal solución acuosa de cloruro de calcio se puede obtener, por ejemplo, como efluente de otros procedimientos, por ejemplo de algunos procedimientos de fabricación de carbonato de sodio.

En el procedimiento según la invención, el fosfato insoluble procedente de la neutralización ulterior, es el monohidrogenofosfato de calcio (DCP) con un grado de pureza muy elevado y simultáneamente rico en P_2O_5 . Su contenido en P_2O_5 puede ser, por ejemplo, del 40 al 50% en peso, sea cual sea al principio el mineral con contenido en P_2O_5 superior al 20% en peso. El mineral de fosfato puede presentar ventajosamente un contenido en P_2O_5 del 25 al 35% en peso.

Durante la neutralización ulterior, el pH se ajusta ventajosamente a un valor de al menos 4,5, preferentemente de al menos 5. A este pH, la totalidad de los iones fosfato en solución en la fase acuosa, en forma de dihidrogenofosfato de calcio (MCP), pasa al estado de DCP insoluble. Esta neutralización es preferentemente efectuada por una base fuerte seleccionada entre el grupo constituido de hidróxido, óxido y de sales solubles en agua de calcio, de sodio, de potasio y/o de amonio.

Según una forma de realización particular de la invención, el procedimiento comprende un tratamiento de dicha solución acuosa de cloruro de calcio por una solución acuosa de ácido sulfúrico con formación de sulfato de calcio insoluble, que precipita, y de una fase acuosa a base de ácido clorhídrico, un aislamiento del precipitado de sulfato de calcio y un reciclaje al menos parcial, hacia la etapa de digestión, de la fase acuosa a base de ácido clorhídrico, para formar dicha solución acuosa de ácido clorhídrico.

Según una forma de realización perfeccionada de la invención, el procedimiento comprende además una neutralización suplementaria de dicha solución acuosa de cloruro de calcio, por una adición de un agente neutralizante, a fin de ajustar, en esta solución acuosa, un pH superior al pH de la neutralización ulterior, y de precipitar unas impurezas residuales, y una eliminación de estas impurezas a partir de dicha solución acuosa, un tratamiento de ésta por una solución acuosa de ácido sulfúrico con formación de sulfato de calcio insoluble, que precipita, y de una fase acuosa a base de ácido clorhídrico, un aislamiento del precipitado de sulfato de calcio y un reciclaje, hacia la etapa de digestión, de la fase acuosa a base de ácido clorhídrico, para formar dicha solución acuosa de ácido clorhídrico. Mediante esta etapa del procedimiento, se pueden hacer precipitar todas las impurezas no deseadas, por ejemplo metales anfóteros, y realizar un sistema reciclado cerrado, sin aumento progresivo de la cantidad de estas impurezas en el ciclo.

Otras indicaciones a propósito del procedimiento de ataque según la invención son dadas en las reivindicaciones anexas.

Otros detalles y particularidades de este procedimiento destacarán también a partir de la descripción dada a continuación de ejemplos no limitativos, con referencia a los dibujos anexos.

Las figuras 1 y 2 representan unos gráficos ya descritos anteriormente.

La figura 3 representa, en forma de diagrama de flujo, un ejemplo de realización de módulo de producción de DCP, en el que se realiza un procedimiento de ataque del mineral de fosfato según la invención.

Así como se ilustra en la figura 3, un mineral de fosfato extraído que presenta un contenido en P_2O_5 del 28 al 32% en peso es alimentado en 1 en una cuba de digestión 2 en el que se somete, en una sola etapa, a un ataque en sentido paralelo por una solución de ácido clorhídrico del orden del 5% en peso, llevada en esta cuba por un conducto 3. Por mineral de fosfato tal como el extraído, se entiende que no es sometido ni a una calcinación, ni a una trituración final, en particular en las minas en las que el mineral extraído se presenta en forma de polvo. Si se trata de mineral de origen volcánico, se puede prever un simple triturado con un tamaño de grano del orden de 150 a 500 μm .

En la cuba de digestión 2, la disolución de fosfato de calcio se efectúa a temperatura ambiente y es rápida e intensa, en forma de H_3PO_4 y de MCP soluble.

Se puede prever entonces introducir un agente neutralizante, tal como, por ejemplo, cal hidratada, en una cuba de neutralización previa 9 que está dispuesta aguas abajo de la cuba de digestión 2 y a la que está unida por el conducto 8. Esta introducción de agente neutralizante se lleva a cabo por un conducto 10, y tiene por efecto mantener en la cuba 9 un pH que estará, por ejemplo, comprendido entre 1,3 y 1,5. A este pH elevado, los metales pesados, tales como Fe, y otras impurezas, tales como F, disueltas a partir del mineral por el ataque clorhídrico, son precipitados y se obtiene una suspensión de partículas sólidas. El líquido turbio así obtenido se envía por el conducto 11 a un dispositivo de separación 6, por ejemplo un filtro-prensa, en el que los sólidos, es decir los insolubles procedentes del ataque clorhídrico y las sustancias precipitadas en la cuba 9, son separados juntos en 7,

después de la adición ventajosa de un adyuvante de filtración apropiado, en sí mismo conocido, y eliminados.

La fase líquida procedente de la separación contiene, en forma disuelta, ácido fosfórico, fosfato monocálcico MCP, cloruro de calcio y algunas impurezas residuales.

5 La fase acuosa separada que contiene iones fosfato, calcio y cloruro que provienen del dispositivo de separación 6 por el conducto 12 es entonces transferida en una cuba de neutralización ulterior 13, en la que se precipita el fosfato dicálcico DCP por introducción en la fase líquida, en 14, de un agente neutralizante, del mismo tipo que el descrito anteriormente, por ejemplo carbonato de calcio o leche de cal. Aquí, ventajosamente, el pH alcanzará un valor del
10 orden de 5, en el que todo el MCP es convertido en DCP insoluble en agua.

15 Para separar el precipitado, se puede evacuar por ejemplo en 15 el medio neutralizado y hacerlo pasar en particular en un filtro de banda 16 en el que se separa la materia sólida, es decir una pasta húmeda de DCP 17, que contiene aproximadamente el 40-50% en peso de P_2O_5 , analizado sobre producto seco, el 25-28% de Ca y trazas de impurezas. El filtrado se evacúa en 18. Consiste en una solución acuosa de $CaCl_2$, fácilmente eliminable, ya que es poco contaminante, e incluso fácilmente revalorizable. El cloruro de calcio se puede utilizar por ejemplo como producto anti-hielo en las calzadas.

20 Durante este ataque clorhídrico, se puede obtener un rendimiento de P_2O_5 solubilizado superior al 75%, preferentemente al 90% y muy ventajosamente al 95% en peso. Incluso a un rendimiento de ataque tan elevado, se obtiene en el DCP, obtenido en 17, unos grados de pureza superiores a los valores mínimos habitualmente requeridos, como por ejemplo un contenido máximo en F del 0,2% y en Fe del 0,05%.

25 En lugar de evacuar la solución acuosa de $CaCl_2$, procedente del filtro de banda 16, se puede también prever dirigirla, por unos conductos 19 y 20, hacia un reactor 21 que está alimentado por el conducto 22 en una solución acuosa de ácido sulfúrico. En este reactor, agitado a una temperatura de aproximadamente 60°C, durante una hora, se forma sulfato de calcio insoluble, que precipita en una forma muy pura. Por el conducto 23, el licor resultante del ataque sulfúrico es sometida a una etapa de separación, por ejemplo por filtración en 24. La fase sólida formada del sulfato de calcio se evacua en 25 y la fase líquida formada de una solución acuosa de HCl muy pura es reenviada,
30 por el conducto 26, al conducto de alimentación de ácido clorhídrico diluido 3.

35 Como el ácido sulfúrico es más frecuente y está más disponible en grandes cantidades que el ácido clorhídrico, este reciclaje permite mejorar también el rendimiento del ataque clorhídrico e incluso prever ésta en sitios en los que el HCl es difícil de obtenerse.

De manera alternativa, se puede, previamente al reactor de ataque sulfúrico, hacer pasar la solución acuosa de $CaCl_2$ procedente del filtro de banda 16 en una cuba de neutralización suplementaria 27, pasando por el conducto 28.

40 En esta cuba 27 se introduce de nuevo un agente neutralizante, en 29, preferentemente cal hidratada o carbonato de calcio, a fin de alcanzar un pH del orden de 9-10, lo que tiene por efecto hacer precipitar todas las impurezas residuales, tales como los metales anfóteros, etc. La suspensión obtenida se transfiere por el conducto 30 a un separador 31. La pasta separada se evacua en 32 y el filtrado muy puro formado de $CaCl_2$ en solución acuosa se lleva, por medio de los conductos 33 y 20, al reactor de ataque sulfúrico 21.

45 Por supuesto, se puede considerar también alimentar la fuente de ácido clorhídrico diluido por una solución acuosa de $CaCl_2$ procedente de otro procedimiento, tratando de forma eventual previamente esta solución acuosa por un ataque sulfúrico, como en el reactor 21, después de una eventual neutralización, como en el dispositivo de neutralización 27.

50 La invención se describirá ahora de manera más detallada con la ayuda de un ejemplo de realización, dado a título no limitativo.

Ejemplo

55 a. Se utiliza un mineral de fosfato de origen sirio que presenta un contenido de P_2O_5 del 30% en peso.

60 El ataque del mineral se efectúa de manera discontinua con la ayuda de una solución acuosa que presenta un contenido ponderal en HCl del 7,4%, a la temperatura de 25°C. En este ejemplo, la digestión se efectúa en sentido paralelo en un reactor provisto de un agitador y dura aproximadamente 30 minutos por lote.

65 La cantidad de HCl añadida se determina con una relación molar entre el HCl añadido al mineral y el Ca presente en éste (estando la relación HCl/Ca = 1 definida como una adición de HCl tal que todo el Ca del mineral esté disuelto en forma de $CaCl_2$ en la fase acuosa). El ataque del mineral se realiza, en este ejemplo, a varias relaciones HCl/Ca que varían de 0,6 a 0,9.

Después de la digestión, la suspensión se filtra y el filtrado se somete a una neutralización por cal hidratada a fin de obtener una pasta de DCP precipitado.

5 Se ha efectuado entonces un análisis del rendimiento de P_2O_5 solubilizado y de los contenidos de F^- y de Fe^{++} en el DCP, lo que da los resultados siguientes:

Relación HCl/Ca	Rendimiento en P_2O_5 solubilizado % en peso	Fracción de mineral en forma de residuo % en peso	Flúor en DCP % en peso	Hierro en DCP % en peso
0,6	80	55	0,41	0,06
0,7	92	52	0,48	0,064
0,8	95	48	0,65	0,096
0,9	96	47	0,78	0,12

10 Como se puede observar, a pesar de que el rendimiento de P_2O_5 solubilizado sea muy aceptable, las cantidades de Fe y F en el DCP final son demasiado elevadas ($F > 0,2\%$ en peso y $Fe > 0,05\%$ en peso).

b. Se efectúa un ataque del mismo mineral. El ataque del mineral tiene lugar de manera discontinua con la ayuda de una solución acuosa que presenta un contenido ponderal de HCl del 7,4%, a la temperatura de 25°C. En este ejemplo, la digestión dura aproximadamente 30 minutos por lote y la relación molar HCl/Ca se ajusta a 0,9.

15 Antes de la primera separación líquido/sólido, se efectúa un control del pH por cal hidratada, y esto para ajustar diferentes valores, después se filtra y se neutraliza de nuevo para hacer precipitar el DCP que se separa en forma de pasta.

20 El resultado de los análisis da los valores siguientes:

pH	Rendimiento de P_2O_5 solubilizado % en peso	Flúor en DCP % en peso	Fe en DCP % en peso
0,6	95	0,79	0,12
1,3	78	0,25	0,05
1,5	77	0,074	0,04
1,7	67	0,047	0,036
1,9	54	0,055	0,036

25 Como se puede ver, ajustando el pH en el intervalo de 1,3 a 1,5 antes de la filtración de la primera separación líquido/sólido, se hace perfectamente explotable un mineral que, sin neutralización previa, no lo era, al menos por un ataque con ácido clorhídrico diluido. Los rendimientos de P_2O_5 solubilizado son todavía aceptables y el grado de pureza del producto final obtenido es excelente. Para ello, es necesaria una sola etapa de separación de impurezas.

Se debe entender que la presente invención no está de ninguna manera limitada a este ejemplo de realización.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de ataque del mineral de fosfato, que comprende:

- 5 - una digestión del mineral de fosfato por una solución acuosa de ácido clorhídrico, con formación de un licor de ataque constituida de una fase acuosa, en la que el fosfato de calcio está en disolución, y de una fase sólida insoluble, que contiene impurezas,
- 10 - una primera separación entre la fase sólida insoluble y la fase acuosa del licor de ataque,
- una neutralización previa de un medio acuoso que contiene fosfato de calcio en solución a un primer pH inferior al pH al que una parte significativa de este fosfato de calcio en disolución precipita en forma de monohidrogenofosfato de calcio (DCP), con precipitación de impurezas,
- 15 - un aislamiento de las impurezas precipitadas a partir del medio acuoso previamente neutralizado,
- una neutralización ulterior de dicho medio acuoso previamente neutralizado a un segundo pH superior a dicho primer pH, con precipitación de DCP, y
- 20 - una segunda separación entre el medio acuoso ulteriormente neutralizado, que es una solución acuosa de cloruro de calcio, y DCP precipitado.

25 caracterizado por que comprende una digestión, en una etapa y en sentido paralelo, de mineral de fosfato que presenta un contenido en P_2O_5 superior al 20% en peso por una solución acuosa de ácido clorhídrico que presenta una concentración de HCl inferior al 10% en peso y por que, para alcanzar dicho primer pH, dicha neutralización previa se efectúa antes de dicha primera separación en dicho licor de ataque como medio acuoso que contiene fosfato de calcio en solución, teniendo lugar el aislamiento de las impurezas precipitadas durante dicha primera separación de dicha fase sólida insoluble, y siendo dicho medio acuoso previamente neutralizado y sometido a dicha neutralización ulterior formado de la fase acuosa separada, procedente de la primera separación.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho primer pH del licor de ataque se ajusta mediante dicha neutralización previa, a un valor comprendido entre 0,8 y 4, preferentemente entre 1,3 y 1,5.

35 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que dicho segundo pH de dicha fase acuosa separada procedente de la primera separación se ajusta mediante dicha neutralización ulterior a un valor de por lo menos 4,5, preferentemente de al menos 5.

40 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dichas neutralizaciones previa y ulterior se realizan con la ayuda de una base fuerte, seleccionada entre el grupo constituido de hidróxido, de óxido y de sales solubles en agua de calcio, de sodio, de potasio y/o de amonio.

45 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la digestión se efectúa a temperatura ambiente.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende una etapa previa de formación de dicha solución acuosa de ácido clorhídrico, por dilución de ácido clorhídrico concentrado en agua.

50 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende una etapa previa de formación de dicha solución acuosa de ácido clorhídrico, por tratamiento mediante ácido sulfúrico de una solución acuosa de cloruro de calcio y eliminación a partir de ésta de un precipitado de sulfato de calcio.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el mineral de fosfato presenta un contenido en P_2O_5 del 25 al 35% en peso.

55 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicha solución acuosa de ácido clorhídrico utilizada en la digestión presenta una concentración de HCl del orden del 3 al 8%, preferentemente del 5 al 7,4% en peso.

60 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que comprende un tratamiento de dicha solución acuosa de cloruro de calcio por una solución acuosa de ácido sulfúrico con formación de sulfato de calcio insoluble, que precipita, y de una fase acuosa a base de ácido clorhídrico, un aislamiento del precipitado de sulfato de calcio y un reciclado al menos parcial, hacia la etapa de digestión, de la fase acuosa a base de ácido clorhídrico, para formar dicha solución acuosa de ácido clorhídrico.

65 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que comprende además una neutralización suplementaria de dicha solución acuosa de cloruro de calcio, a fin de ajustar, en esta solución acuosa,

- 5 un pH superior al pH de la neutralización ulterior, y en precipitar unas impurezas residuales, y una eliminación de estas impurezas a partir de dicha solución acuosa, un tratamiento de ésta por una solución acuosa de ácido sulfúrico con formación de sulfato de calcio insoluble, que precipita, y de una fase acuosa a base de ácido clorhídrico, un aislamiento del precipitado de sulfato de calcio y un reciclado, hacia la etapa de digestión, de la fase acuosa a base de ácido clorhídrico, para formar dicha solución acuosa de ácido clorhídrico.
- 10 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el pH de dicha solución acuosa de cloruro de calcio se ajusta mediante dicha neutralización suplementaria a un valor de al menos 8,5, preferentemente de al menos 9.
- 15 13. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado por que la neutralización suplementaria se realiza con la ayuda de una base fuerte seleccionada entre el grupo constituido de hidróxido, de óxido y de sales solubles en agua de calcio, de sodio, de potasio y/o de amonio.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que la digestión tiene lugar en un reactor provisto de un agitador.

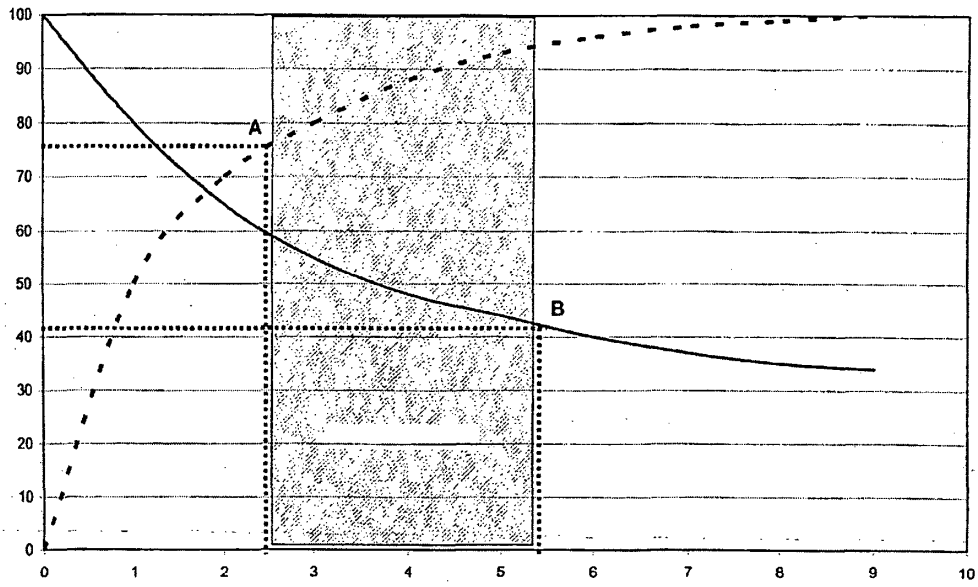


Fig. 1

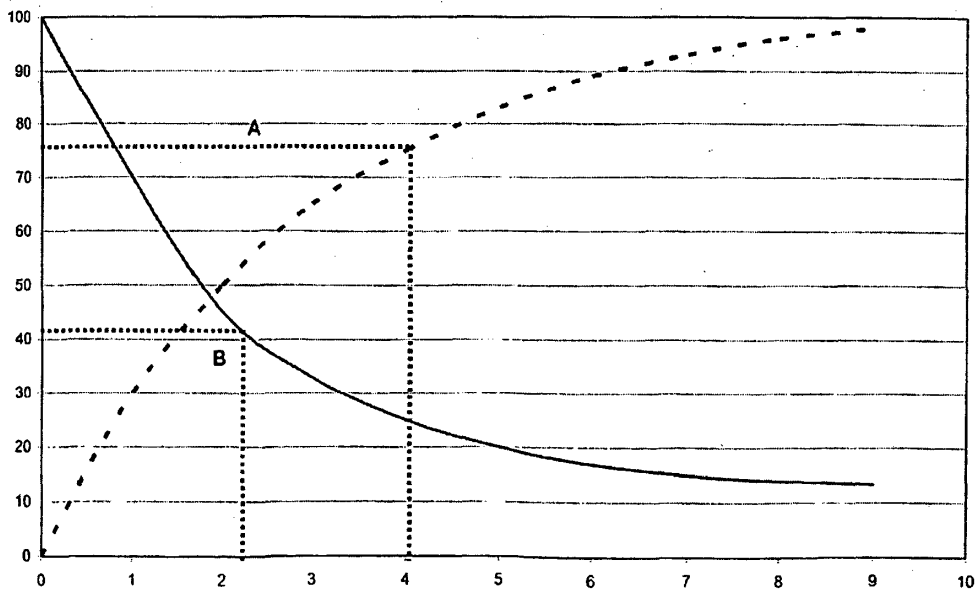


Fig. 2

