



C/L.

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de invención por veinte años, por " Metodo de lixivación de mineral de fosfato " a favor de la R. S. KUNSTDÜNGER - PATENT - VERWERTUNGS A. G. residente en Glarus (Suiza) afueras.-

==:==:==:==:==:==:==:==:==:==:==

1 Ya se ha propuesto lixiviar los minerales de fosfato por medio de ácido nítrico mientras se precipita la cal disuelta como sulfato cálcico por medio de sulfato potásico obteniéndose así una disolución que contenga una mezcla de nitrato potásico y ácido fosfórico, cuya disolución se ha tratado después de cualquier manera adecuada para recuperar los productos aptos para utilizarse como fertilizantes.

2 Al efectuar dicho proceso de lixivación surgen grandes dificultades a causa del hecho de que para el sulfato cálcico se obtiene generalmente un precipitado de una sal doble insoluble que contiene un elevado porcentaje de potasio. Se ha descubierto que dicha sal doble es muy estable y no se descompone al lavar el precipitado

3



MAR. 1930

- 2. -

por medio de agua y a causa de esto su contenido de potasa puede recuperarse solamente tratando el precipitado con disoluciones ácidas verdaderamente concentradas.

4 Ciertamente es posible evitar la formación de dicha sal doble efectuándose la reacción en una disolución muy débil, pero el proceso sería entonces económico a causa del trabajo de evaporación costoso que se requeriría para la recuperación de las sales dobles en estado sólido de la disolución débil.

5 El presente invento se refiere a un método de efectuar el proceso de lixiviación antes mencionado de tal manera que pueda producirse una disolución de sales muy concentradas sin formarse ninguna sal doble insoluble. El invento consiste principalmente en que una parte de la disolución terminada obtenida en el proceso y que contiene esencialmente nitrato potásico y ácido fosfórico se hace volver como medio diluyente al proceso de lixiviación después de una eliminación parcial de su contenido de nitrato potásico por refrigeración y cristalización.

6 Dicha cristalización es fácil de efectuar tanto más cuanto
7 que el nitrato potásico es bastante difícil de disolver en agua fría lo mismo que en ácido fosfórico débil frío. Cuando la disolución terminada de nitrato potásico y ácido fosfórico obtenida después de la operación de lixiviación se enfría hasta una temperatura convenientemente baja, una gran parte del nitrato potásico presente en la disolución se cristaliza y puede entonces separarse de la disolución de
8 cualquier manera conveniente, por ejemplo por centrifugación. Si una suficiente cantidad de la disolución remanente que esencialmente consta de ácido fosfórico débil y un pequeño porcentaje de nitrato potásico, se devuelve al proceso de lixiviación los productos de reacción
9 se diluyen por dicha disolución en un grado tan elevado que se evita la formación de sales dobles sin que sea necesaria ninguna adición de agua como medio diluyente.

Para efectuar el proceso, con preferencia se emplea el siguiente procedimiento.



10 El mineral de fosfato se disuelve primero en ácido nítrico de tal manera que se forme una disolución de ácido fosfórico libre y nitrato cálcico. La mayor parte de esta disolución se mezcla después parcialmente con una cantidad adecuada de disolución circulante previamente producida, de la que se ha separado por cristalización el nitrato potásico, parcialmente con la mayor parte de la disolución débil que se obtiene lavando el sulfato cálcico previamente precipitado. A la disolución de sulfato potásico así producida se añade, bien en estado sólido o mezclado con una pequeña cantidad de líquido de lavado en sulfato potásico reaccionante, a medida que se disuelve con el nitrato cálcico en la disolución para formar nitrato potásico y sulfato cálcico. La temperatura de la disolución de tal reacción será con preferencia tan elevada (80° C o más) que el sulfato cálcico formado se precipite como semihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$). El sulfato potásico se utilizará en esta reacción con escasez en relación al contenido de cal en la disolución de mineral de fosfato. La mezcla se enfría después, haciéndose así al semihidrato precipitado recristalizarse en dihidrato o yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dicha recristalización puede facilitarse por una adición de pequeños cristales de yeso pero si la disolución no es muy concentrada, no es necesaria dicha adición. Cuando se termina la recristalización se añade la parte remanente de la disolución obtenida al disolver el mineral de fosfato en ácido nítrico junto con sulfato potásico, usándose también en este caso el último con escasez en relación al contenido de cal de la disolución. Cuando se ha añadido toda la disolución de mineral de fosfato, se añade además sulfato potásico en tal cantidad como se requiera para precipitar la cal remanente presente en la disolución. El sulfato cálcico precipitado durante la última parte del proceso se deposita como dihidrato de yeso sobre los cristales de yeso presentes en la disolución. El yeso formado se precipita muy fácilmente y en un volumen tan pequeño que pueda separarse de la parte principal de la disolución y después lavarse fácilmente, por ejemplo en una instalación Dorr.

La disolución separada de sulfato cálcico entonces se transporta



MAR. 1930

- 4. -

o bien completamente o como se requiera con relación a dicha parte, para seguir el proceso, a un aparato cristizador en el que la diso-
17 lución se enfría hasta cristalizarse el nitrato potásico. Los cristales de nitrato potásico se separan entonces de la disolución por ejemplo por centrifugación y entonces se hace volver una cantidad adecuada de la disolución al proceso de lixiviación.

El nitrato potásico cristalizado puede privarse del ácido fosfórico adherente lavándolo con agua fría y después de secarlo se emplea directamente como fertilizante o para otros fines, o puede añadirse a la parte de la disolución terminada libre de cal que se trata ulteriormente, para la producción de fertilizadores mezclados, como se describe a continuación.

19 Dicho tratamiento ulterior de la disolución de ácido fosfórico con su contenido de nitrato potásico que no se vuelve al proceso de lixiviación puede efectuarse o bien de tal manera que la disolución se neutralice con amoníaco para la producción de un fertilizador mezclado que contenga fosfato mono o diamónico y nitrato potásico, o que
20 la disolución se prive primero de la mayor parte del nitrato potásico disuelto por una refrigeración enérgica y la disolución remanente que se compone esencialmente de ácido fosfórico, se neutralice después con amoníaco y se evapore hasta tal grado que al enfriar la disolución concentrada se cristalice solamente el fosfato amónico pero no el nitrato potásico. El licor madre separado de la sal cristalizada se vuelve entonces al proceso y puede por ejemplo añadirse a la disolución obtenida en la lixiviación después de separar el sulfato cálcico precipitado pero antes de haberse hecho al nitrato potásico cristalizar en la disolución.

22 Cristalizando una cantidad mayor o menor de nitrato potásico es así mismo posible producir o bien nitrato potásico y fosfato amónico separadamente o nitrato potásico puro y un fertilizador mezclado en el que la proporción entre el nitrato potásico y el fosfato amónico puede variarse en amplios límites.

23 El invento no se limita a un proceso en el que el mineral de fosfato se disuelve primero en ácido nítrico y después se efectue



MAR. 1930

- 5. -

una adición de disolución circulante y sulfato potásico, sino que puede variar el orden de estas operaciones. Por ejemplo puede utilizarse primero el ácido nítrico para disolver el sulfato potásico con o sin dilución con disolución circulante después de lo cual se añade el mineral de fosfato en estado seco o mezclado con una parte de disolución circulante. Tampoco es necesario efectuar la precipitación del sulfato cálcico a una temperatura tan elevada que se forme el semihidrato, sino que el sulfato cálcico puede precipitarse directamente como dihidrato. En el último caso sin embargo se añadirán cristales de yeso de un tamaño adecuado en cantidad apropiada a la mezcla de reacción, pues de otro modo el yeso no se precipitaría con tal forma de cristal que pudiera separarse fácilmente de la disolución.

Es importante para la producción de un yeso que tenga una forma cristalina apropiada que la sal amónica esté presente durante la reacción. Por una adición de una pequeña cantidad de amoníaco, por ejemplo a la disolución circulante, se forma fosfato amónico en el que más tarde se facilita la formación de los cristales de yeso fácilmente separables.

EJEMPLO. 1.5 kg. de fosfatos de Marruecos se disolvieron en 3.38 kg. de un ácido nítrico al 50 % por lo que se obtuvo una disolución que contenía esencialmente ácido fosfórico y nitrato cálcico, (disolución núm. 1). 4.5 kg de una disolución que contenía esencialmente 18.5 % de KNO_3 y 14.4 % de H_3PO_4 y obtenida de una disolución terminada producida en una operación precedente por la cristalización de una parte de su contenido de nitrato potásico por refrigeración de la disolución, se mezclaron con 345 kg de líquido de lavado obtenido lavando el precipitado de yeso en una operación precedente y que contenía asimismo esencialmente ácido fosfórico y nitrato potásico, por lo que se obtuvieron 7.95 kg. de una disolución de ácido fosfórico y nitrato potásico (disolución núm. 2). 5.95 kg. de disolución núm. 2, se neutralizaron hasta $1/4$ con amoníaco y después se mezclaron con 3.14 kg. de disolución núm. 1, por lo que se



MAR. 1930

obtuvo una disolución núm. 3 que contenía ácido fosfórico, nitrato cálcico, nitrato potásico y un pequeño porcentaje de fosfato amónico. Los 2 kg. remanentes de disolución núm. 2 se mezclaron con 2.3 kg. de sulfato potásico y 2.4 kg. de esta mezcla se añadieron a la disolución núm. 3, manteniéndose en esta fase la temperatura a unos 95° C. Después una reacción entre el nitrato cálcico y el sulfato potásico conduce a nitrato potásico y sulfato cálcico, precipitándose el último como semihidrato. En dicha reacción el sulfato potásico estuvo presente con escasez con relación a la cantidad total de cal en la disolución. La disolución de reacción se enfrió entonces hasta 60° C y después de 3 horas el semihidrato precipitado había recristalizado en yeso. Entonces se añadió el remanente de la disolución núm. 1 junto con una parte de la mezcla remanente que contenía sulfato potásico observándose que el sulfato potásico también se empleó con escasez, y finalmente se añadió el remanente de disolución de sulfato potásico siendo suficiente la potasa añadida para precipitar como yeso toda la cal presente en la disolución. Cuando se hubo depositado el yeso, la disolución concentrada y clara que contenía nitrato potásico y ácido fosfórico junto con un pequeño porcentaje de fosfato amónico, se separó por decantación.

34 N O T A.-
 =====

Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad e invención propia, son las siguientes reivindicaciones:

35 1.- Método de lixiviar mineral de fosfato por medio de ácido nítrico y sulfato potásico separando la cal de mineral de fosfato como sulfato cálcico, caracterizado porque una parte de la disolución obtenida en el proceso de lixiviación y separada del sulfato cálcico precipitado se priva parcialmente de su contenido de nitrato potásico por refrigeración y cristalización y después se utiliza como medio diluyente para seguir el proceso de lixiviación.

36



1930

- 7. -

2.- Un método según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque durante la parte principal de la reacción se añade el sulfato potásico con escasez en relación a la cal disuelta del mineral fosfato y porque el sulfato potásico requerido para la precipitación de la cal remanente en la disolución no se añade hasta el final de la reacción.

3.- Un método según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque el sulfato potásico se añade en estado sólido si se quiere mezclado con una pequeña cantidad de un líquido suficiente para formar un lodo fluido.

4.- Un método según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la disolución ácida separada del sulfato cálcico se enfría hasta que el nitrato potásico se ha separado por cristalización, neutralizándose después con amoníaco la disolución remanente, se evapore y enfrie de manera que se cristalice en fosfato amónico después de lo cual el licor madre remanente se vuelve al proceso de lixiviación.

5.- Un método según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la precipitación de sulfato cálcico como dihidrato se efectúa en presencia de una sal amónica.

6.- Método de lixiviación de mineral de fosfato.- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de siete páginas foliadas y escritas por una sola de sus caras.

Madrid, á 4 de Marzo de 1930.

Leocadio López y López.-

P.P.=