



156845

**PATENTE DE INVENCION**

por 20 años

para "Procedimiento para la preparación de fosfato de cal" - - - - -

a favor de: DE DIRECTIE VAN DE STAATSMIJNEN IN LIMBURG  
(actuando para y a nombre del Estado de Holanda), de  
nacionalidad y residencia holandesas.

- - - - -

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

5 Es conocido hacer precipitar fosfato tricálcico mezclado con carbonato de calcio por tratamiento, con amoníaco y bióxido de carbono, de las soluciones obtenidas tratando los fosfatos brutos por un ácido. La presente invención tiene por objeto unos perfeccionamientos introducidos en este procedimiento y gracias a los cuales se obtiene un producto que presenta propiedades considerablemente mejores.

10 Conforme a la invención se prepara una solución de reacción ácida en la cual la proporción molecular del Ca O en solución con relación al P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> en solución es superior a 3, 3 y, preferentemente comprendida entre 3,6 y 4,0. Esta solución se trata con amoníaco y bióxido de carbono, con un carbonato, por ejemplo carbonato de amonio o de potasio, o con un bicarbonato, de tal modo que el valor del pH quede siempre comprendido entre 6 y 8 y  
15 sea, preferentemente, igual a 7. Con este objeto, la solución de reacción ácida se mezcla, preferentemente de un modo continuo, con los reactivos que deben añadirse en un

15 6845



medio cuyo valor del pH quede fijado al valor indicado.

Procediendo de este modo, se obtiene un precipitado prácticamente soluble por completo en soluciones de ácido cítrico o de citrato. Este producto parece ser una combinación  $Ca_{10} (P O_4)_6 C O_3$  que, en el caso de encontrarse un exceso de sal en la solución, puede ser mezclada con algún exceso de carbonato de calcio. Como se desprende de la fórmula, la composición de esta combinación corresponde a la de las apatitas; el producto obtenido según la invención se diferencia, sin embargo, de un modo sorprendente, de estas apatitas por su solubilidad prácticamente completa en soluciones de ácido cítrico y de citrato. Comparado con el fosfato tricálcico y con las mezclas de fosfato tricálcico y de carbonato de calcio, el producto así obtenido presenta también una mejora sorprendente de sus propiedades. Experimentos comparativos de la solubilidad en soluciones de citrato han demostrado que esta solubilidad se presenta como sigue:

20	fosfato tricálcico técnico.....	60 - 70 %
	fosfato tricálcico precipitado en frío a partir de primeras materias puras.....	76 %
25	mezclas de fosfato tricálcico precipitado últimamente mencionado con carbonato de calcio en una proporción tal que la proporción $Ca O ; P_2 O_5$ sea la misma que en la combinación $Ca_{10} (P O_4)_6 C O_3$	79 %
	el producto $Ca_{10} (P O_4)_6 C O_3$ según la invención.....	100 %

30 Ensayos de abono con el producto nuevo han dado resultados muy satisfactorios, principalmente en terrenos ácidos. Los ensayos han sido ejecutados en terrenos turbosos, arenosos y arenos-arcillosos. Las grandes diferencias obtenidas con respecto a los ensayos de cultivo efectuados con fosfato tricálcico o con hidroxapatita han sido, sobretodo, notables.

35 Para obtener el precipitado en una forma favorable, es preciso vigilar que, en la solución, la proporción  $Ca O : P_2 O_5$  no sea inferior a 3,3. Con este objeto, se puede partir de un fosfato bruto o de una mezcla de fosfatos en la que la proporción  $Ca O : P_2 O_5$  tenga ya el valor deseado, o bien se puede mejorar la solución por adición de una sal de calcio, por ejemplo nitrato de calcio. Se puede, también, hacer precipitar fosfato monocálcico e bicálcico en la solución por neutralización parcial. Debido al hecho de que la proporción  $Ca O : P_2 O_5$  en el fosfato monocálcico y bicálcico es inferior a la de la solución,

1568



5 la proporción  $\text{Ca O} : \text{P}_2 \text{O}_5$  en la solución se hace más elevada por la precipitación de estas combinaciones. Eventualmente, se puede eliminar el fosfato monocálcico y bicálcico por filtración, antes de tratar la solución con amoníaco y bióxido de carbono.

10 Cuando, durante la mezcla de la solución con el amoníaco y el bióxido de carbono, con un carbonato o con un bicarbonato, el valor del pH disminuye hasta ser inferior a 6, se obtiene un producto considerablemente menos soluble. Esto se explica por la formación de hidroxapatita. A un valor del pH superior a 8, se obtiene un precipitado en el cual la proporción  $\text{Ca O} : \text{P}_2 \text{O}_5$  es mucho más elevada que en el apatita-carbonato, porque para este valor del pH una parte del  $\text{P}_2 \text{O}_5$  no es precipitada.

20 Después de la precipitación del producto según la invención, se pueden filtrar y tratar separadamente las aguas madres para obtener la sal de amonio del ácido con el cual se ha descompuesto el fosfato bruto. Es también posible evaporar las aguas madres sin eliminar previamente el precipitado. De este modo, se obtienen abonos compuestos concentrados que contienen, además del fosfato, igualmente una sal de amonio, por ejemplo nitrato de amonio. Se puede también todavía añadir sales de potasio.

25 Para la evaporación, se puede utilizar el calor desprendido por la neutralización del ácido.

30 Es conveniente gobernar el valor del pH durante la evaporación, y añadir todavía amoníaco cuando este valor se hace inferior a 6.

Se ha comprobado, de diferentes maneras, que en el producto según la invención, en efecto, están combinados fosfato y carbonato en una sola combinación.

35 Cuando el precipitado se calienta dos horas a  $900^\circ \text{C}$ . y después se lava con agua, se obtiene un residuo en el cual la proporción  $\text{Ca O} : \text{P}_2 \text{O}_5 = 3,33$ , lo que sucede también cuando en el producto esta proporción era más elevada antes de la calefacción. El residuo es la combinación  $\text{Ca}_{10} (\text{P O}_4)_6 (\text{O H})_2$ . Cuando se hace el mismo experimento con mezclas de fosfato tricálcico con carbonato de calcio que tienen la misma composición bruta que el precipitado, la proporción  $\text{Ca O} : \text{P}_2 \text{O}_5$  en el residuo se aproxima a 3,0.

45 Por el calentamiento se desprende  $\text{CO}_2$ , y por el lavado subsiguiente el  $\text{Ca O}$  libre desaparece.

Se confirma pues que el carbonato de calcio puede ser eliminado por calefacción y lavado de una mezcla de fos-

15 6840



fato tricálcico con carbonato de calcio. Esto solamente es posible con el producto según la invención mientras la cantidad de  $Ca C O_3$  presente sea superior a la que corresponda a una proporción  $Ca O : P_2 O_5 = 3,33$ .

5 Por estos fenómenos, se demuestra que existe, en este producto, una combinación entre fosfato y carbonato. Al mismo tiempo, se manifiesta plausible que la proporción  $Ca O : P_2 O_5$ , en esta combinación, es 3,33, como en  $Ca_{10} (P O_4)_6 C O_3$ . Este último hecho queda todavía más  
10 ampliamente comprobado por experimentos de absorción con materias colorantes.

15 Cuando se precipita  $Ca C O_3$  en una solución que contiene por ejemplo verde Java, está materia colorante es absorbida por el precipitado, mientras que el fosfato tricálcico no presenta esta propiedad. Ahora bien, se ha visto que el fosfato precipitado por el amoníaco y el  
20 bióxido de carbono absorbe el verde Java cuando la proporción  $Ca O : P_2 O_5$ , en el precipitado, es superior a 3,33. Cuando esta proporción es inferior a 3,33, dicha absorción no se efectúa.

25 De este se desprende que, en la presente combinación, solamente el  $Ca C O_3$  libre posee la facultad de absorber el verde Java. El  $Ca C O_3$  es solamente libre mientras el contenido es superior al que corresponde a la proporción  $Ca O : P_2 O_5 = 3,33$ , el resto del  $Ca C O_3$  está combinado con el fosfato. La combinación del fosfato y del carbonato puede pues representarse por la fórmula  $Ca_{10} (P O_4)_6 C O_3$ .

E J E M P L O

30 Se trata una solución de reacción ácida obtenida por reacción del fosfato de Florida que contiene 46 % de  $Ca O$  y 38 % de  $P_2 O_5$  con ácido nítrico. La proporción  $Ca O : P_2 O_5$  en la solución es pues  $46/56 : 38/142 = 3,07$ .

35 En esta solución, es preciso elevar la proporción  $Ca O : P_2 O_5$ . Con tal fin se hace precipitar una cantidad de fosfato bicálcico por neutralización previa parcial.

Para la descomposición de 1000 Kgs. de fosfato, se han utilizado 1100 Kgs. de ácido nítrico (1555 litros o 2075 Kgs. de ácido nítrico de 53 %).

40 Para esta cantidad, se introducen entonces, a una temperatura de  $80^{\circ} C.$ , aproximadamente 75 Kgs. de  $N H_3$ ; con ello precipitan 241 Kgs. de fosfato bicálcico, eliminando 99 Kgs. de  $Ca O$  y 126 Kgs. de  $P_2 O_5$  de la solución. Para cada fracción de 1000 Kgs. de fosfato descompuesto,  
45 quedan en la solución 361 Kgs. de  $Ca O$  y 254 Kgs. de  $P_2 O_5$ .

15 6845



- 5 -

de modo que la proporción  $\text{Ca O} : \text{P}_2 \text{O}_5$  resulta 361/56 : 254/142 = 3,6.

5 El fosfato bicálcico se elimina por filtración y, después de esto, se hace colar la solución gradualmente en una cantidad de solución ya neutralizada, cuyo valor de pH es elevado a 7. Al mismo tiempo se introducen, en esta solución ya neutralizada, 222 Kgs. de  $\text{N H}_3$  y 47 Kgs. de  $\text{C O}_2$ , de tal modo que el valor del pH permanezca igual. La temperatura es de 80° C.

10 Para cada fracción de 1000 Kgs. del fosfato de Florida, se forman 662 Kgs. de precipitado que contienen 38,4 % de  $\text{P}_2 \text{O}_5$  (es decir pues 92,8 % de  $\text{Ca}_{10} (\text{P O}_4)_6 \text{C O}_3$ ). Por evaporación de la solución y desecación del residuo hasta un grado de humedad de 1 %, se obtiene un abono compuesto que tiene un contenido en nitrógeno de 23,5 % y un contenido en  $\text{P}_2 \text{O}_5$  de 12,2 %.

#### NOTA

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA:

20 1.- La propiedad y la explotación exclusiva de un procedimiento para la preparación de fosfato de cal insoluble en el agua y bien soluble en una solución de citrato, o de abonos compuestos que contienen este fosfato, por tratamiento, con amoníaco y bióxido de carbono, con un carbonato o con un bicarbonato, de una solución obtenida tratando fosfatos brutos por un ácido, caracterizado esencialmente por el hecho de que se tiene cuidado que, en la solución de que se parte, la proporción molecular del  $\text{Ca O}$  en solución con relación al  $\text{P}_2 \text{O}_5$  en solución sea superior a 3,3, y preferentemente esté comprendida entre 3,6 y 4,0, y se mezcla, preferentemente de modo continuo, la solución de reacción ácida y los reactivos que deben añadirse en un medio cuyo valor del pH quede comprendido entre 6 y 8 y, preferentemente, sea igual a 7.

35 2.- La propiedad y la explotación exclusiva, en el procedimiento consignado en la reivindicación 1, del hecho de que la proporción de la cal con relación al ácido fosfórico en la solución se regula preferentemente por precipitación y, eventualmente, separación de fosfato mono- y (o) bicálcico en la solución, y ello durante o después de la descomposición del fosfato bruto por neutralización parcial.

40 3.- La propiedad y la explotación exclusiva, en el procedimiento consignado en las reivindicaciones 1 y 2,

15 6840



- 6 -

del hecho de que preferentemente el calor de neutralización se utiliza para la evaporación de la mezcla de la reacción.

- 5 4.- La propiedad y la explotación exclusiva del objeto de la patente, sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

"Procedimiento para la preparación de fosfato de cal".

Consta la presente memoria de seis hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 31 de Marzo de 1942.

P. p. de: DE DIRECTIE VAN DE STAATSMIJNEN IN  
LIMBURG,