

222472

P - 13.415

Nº 30203
U.S. Serial No. 457,649-1a Baron
Case C. 5.099

222472

17 OCT. 1955

17



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

a nombre de INTERNATIONAL MINERALS & CHEMICAL CORPORATION,
entidad norteamericana, establecida en 20 North Wacker
Drive, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América,

por:

"UN METODO DE PRODUCIR FOSFATO DICÁLCICO AGLOMERADO".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a la preparación
de fosfatos aglomerados. Más particularmente, se refiere
al método de tratamiento para eliminación de polvo del
fosfato dicálcico pulverizado que se destina a la alimen-



222472

tación del ganado.

El presente invento proporciona un producto de fosfato dicálcico aglomerado no higroscópico que sirve de suplemento alimenticio para el ganado y que se compone substancialmente de fosfato dicálcico desfluorado aglomerado con suficiente material fosfático ácido para dar un producto final que tenga una relación molar $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ del orden de entre 1,55/1 aproximadamente y 1,95/1 aproximadamente.

El presente invento proporciona también un método de producir fosfato dicálcico aglomerado no higroscópico que comprende mezclar fosfato dicálcico de un tamaño de partícula de 32 mallas con solución fosfática ácida en proporciones para producir una relación molar $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en el producto final del orden de entre 1,55/1 aproximadamente y 1,95/1 aproximadamente, y secado de la mezcla.

El material suplementario para la alimentación del ganado, es decir, el fosfato dicálcico se precipita de solución de fosfato desfluorado por reacción con cal e carbonato cálcico. Este fosfato dicálcico precipita en forma de cristalitos que con cualquier rozamiento durante el secado se reducen a un polvo de baja densidad volumétrica, la mayor parte de cuyas partículas son de menos de 40 mallas de tamaño de partícula. Este polvo de baja densidad volumétrica plantea un importante problema de tratamiento, tanto en la instalación fabril como en la instalación de manipulación del alimento para animales.

17 OCT 1961
CENTRO DE INVESTIGACIONES Y ESTADÍSTICAS

222472

Un objeto principal de este invento es vencer las desventajas e inconvenientes de los productos a base de fosfato para suplemento alimenticio del ganado fabricados hasta ahora.

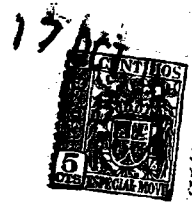
5 Otro objeto de este invento es proporcionar un fosfato dicálcico granular adecuado para la alimentación del ganado.

Otro objeto más del presente invento es proporcionar un producto que contenga componentes de fosfato
10 cálcico a la vez solubles en agua y solubles en citrato, que no forme polvo.

Otro objeto más del presente invento es proporcionar un método de tratamiento del fosfato dicálcico con soluciones fosfáticas ácidas para producir un denso
15 aglomerado en el que predomine fosfato dicálcico.

Estos y otros objetos se pondrá de manifiesto a los técnicos mediante la siguiente descripción.

Al elaborar los productos de fosfato aglomerado no higroscópico del presente invento el fosfato dicálcico se hace reaccionar con soluciones acuosas de materiales fosfáticos que contengan calcio solubles en agua, siendo tales las proporciones de los reactivos que conviertan la mezcla en una masa aglomerada de una relación molar, $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de entre 1,55/1 aproximadamente y 1,95/1, aproximadamente. La masa aglomerada después de la reacción se deja secar a una temperatura bastante baja para mantener los fosfatos en estado de orto-fosfato.
20
25



222472

En la producción de estos materiales se debe mantener la relación de fosfato dicálcico a solución fosfática dentro de límites específicos. Una cantidad demasiado pequeña de aglutinante fosfático es casi tan ineficaz para la aglomeración del fosfato dicálcico como el agua. Este último material produce aglomerados en forma húmeda, pero una vez secos los aglomerados vuelven a pulverizarse y se desmenuzan a las partículas originales de grano pequeño en condiciones de expedición y tratamiento normales. Por otra parte, si es añadida una cantidad demasiado grande de una solución acuosa fosfática, los aglomerados, además del recubrimiento del fosfato dicálcico con aglomerante se recubrirán exteriormente con fosfato monocálcico higroscópico y plantearán un problema de tratamiento de naturaleza enteramente diferente, es decir, la higroscopicidad de los productos. Los productos granulares finales, para exhibir el correspondiente carácter cohesivo, deben tener una relación molar $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ del orden de entre 1,95/1 aproximadamente y 1,55/1 aproximadamente, y con preferencia del orden de entre 1,75/1 aproximadamente y 1,9/1 aproximadamente.

En consecuencia, el método de elaborar el producto granular toma en consideración la mezcla y puesta en reacción de fosfato dicálcico de tamaño de partícula fina, cuyo tamaño de partícula es generalmente de menos de 40 mallas de tamaño de partícula y tiene una relación molar $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ del orden de entre 2,0/1 aproximadamente y



222472

2,3/1 aproximadamente, con una solución acuosa de fosfato monocálcico, y preferiblemente con solución predominantemente de fosfato monocálcico desfluorado, cuya relación molar $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ sea del orden de entre 0,20/1 aproximadamente y 1/1 aproximadamente. Estos reactivos se mezclan en proporciones para dar una relación molar de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ para el producto final del orden de entre 1,55/1 aproximadamente y 1,95/1 aproximadamente, y se agitan para efectuar una mezcla íntima. Esta mezcla reaccionada se seca luego en un horno giratorio a temperaturas del orden de unos 90° C a unos 120° C.

El fosfato monocálcico tiene la fórmula $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ y corresponde a una relación molar de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 1/1. Las soluciones en que predomina fosfato monocálcico tienen una relación molar de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ inferior a 1/1. En la lixiviación de superfosfatos, por ejemplo, se obtienen soluciones acuosas con un predominio de fosfato monocálcico y tienen una relación molar de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ generalmente del orden de 0,25/1 aproximadamente a 0,7/1, aproximadamente.

Las soluciones en que predomina fosfato monocálcico reaccionan con fosfato dicálcico en presencia de algo de humedad.

En consecuencia, si la mezcla es suficientemente completa, las soluciones fosfáticas se pueden mezclar con fosfato dicálcico húmedo de la misma forma en que se separa de los filtros. Sin embargo, es preferible que las

222472

1700



soluciones fosfáticas sean mezcladas con fosfato dicálcico humedecido en agua ya que éste se traducirá manifiestamente en una reacción más completa.

5 Los siguientes ejemplos se dan como explicativos de la forma preferible de puesta en práctica del invento, pero éste no se ha de considerar limitado a los detalles expuestos en ellos.

Ejemplo I.

10 Unas 60 toneladas por hora de roca de fosfato de Florida se trituran hasta un tamaño de partícula, tal que aproximadamente el 52% pueda pasar a través de un tamiz normal de 80 mallas. Esta roca dió un análisis de aproximadamente un 68% de fosfato cálcico de huesos. La roca triturada se mezcló con 36 toneladas aproximadamente por hora de 15 ácido sulfúrico del 98% añadido como solución acuosa de 53° B \acute{e} . aproximadamente. La mezcla fué completamente agitada durante un minuto aproximadamente, después de lo cual fué descargada en una correa sin fin, dotada de medias de escape para gases tales como dióxido de azufre, tetrafluoruro de silicio, y similares, junto al punto de descarga de la 20 pasta en la correa. La longitud de la correa y su velocidad eran tales que la mezcla permaneció en la correa aproximadamente durante 20 minutos. Lo descargado de la correa fué almacenado en una pila durante unos 30 días.

25 El material almacenado se retiró luego de almacén, se trituró y se le añadió suficiente agua para dar una pasta de aproximadamente un 35% de sólidos no disuel-



222472

tes. La pasta se sometió a cuatro etapas de con lixivia-
 ción continua en contra-corriente y filtrado, siendo el
 filtrado final una solución lixiviada con un contenido apro-
 ximado de 30% de sólidos disueltos y de una densidad de 322
 5 B_é. aproximadamente. Los estériles separados contenían apro-
 ximadamente 2 1/2% del 30% total de P₂O₅ de la roca primi-
 tiva. El filtrado de la operación de lixiviar fué tratado
 después por adición de 4,7 toneladas aproximadamente, por
 hora, de piedra caliza o su equivalente en hidróxido cálcico
 10 cido añadido en forma de cal hidratada u otro material
 adecuado suministrador de óxido cálcico. Después de la
 formación de la pasta durante 30 minutos, ésta se filtró
 en un filtro de tambor para separar los sólidos precipi-
 tados, tales como fluoruro cálcico, fosfato de aluminio,
 15 fosfato de hierro, así como cualquier resto de piedra ca-
 liza no reaccionada.

El filtrado de la pasta o producto de des-
 fluoración dió el siguiente análisis:

		<u>Partes en peso</u>
20	P ₂ O ₅	100
	Fluor	0,2
	CaO	37,5
	Sólidos	160
	Agua	750
25	Total	910

El extracto desfluorado con un total de



222472

136 toneladas aproximadamente, por hora, se dividió en dos partes, con una relación en peso del 80% al 20%.

A base de partes en peso comparable al análisis del arministro facilitado a la precipitación de fosfato dicálcico, la porción más pequeña de las dos dió el siguiente análisis.

	<u>partes en peso</u>
P ₂ O ₅	26,6
CaO	10
Sólidos	42,6
10 Agua	200
Total	242,6

Esta parte de la solución fué calentada a ebullición, es decir, hasta unos 101,6°C y mantenida a esa temperatura durante unos 10 minutos. Al calentar se formó un precipitado y fué recogido por filtración. El análisis de estos sólidos dió:

	<u>Partes en peso</u>
P ₂ O ₅	20
CaO	4,8
20 Sólidos	29,4
Agua	34,1
Total	63,5

La parte principal del extracto desflorado, en total 110 toneladas aproximadamente, por hora, de reactivo desflorado, fué tratada con aproximadamente 11,3 te-



222472

maladas, por hora, de carbonato cálcico, es decir, piedra caliza de Coala, para precipitar fosfato dicálcico. La pasta resultante fué filtrada y los sólidos se secaron en un horno de pisos múltiples de Nichols-Herreschoff a una temperatura de unos 110° C. Este fosfato dicálcico filtrado se mezcló con los sólidos precipitados de la porción del extracto tratada por el calor.

El fosfato dicálcico seco recibido del secador de Nichols-Herreschoff dió el siguiente análisis:

	<u>Partes en peso</u>
10 P ₂ O ₅	80
CaO	69
Sólidos	170
Agua	--
15 Total	170

Este producto seco se mezcló con el concentrado anteriormente descrito en una mezcladora en proporciones para dar una mezcla cuyo análisis fué el siguiente:

	<u>Partes en peso</u>
20 P ₂ O ₅	100
CaO	73,7
Sólidos	200
Agua	34
25 Total	234

Esta mezcla se secó en un secador giratorio a 100° C. El producto seco se pasó por un tamiz normal de



222472

8 mallas. El material de tamaño demasiado grande se trituró y el material triturado se volvió a pasar por el tamiz. Las partículas de tamaño de -8 mallas y de + 32 mallas fueron recogidas como producto y el análisis dió lo siguiente:

5

	<u>Partes en peso</u>
P_2O_5	100
CaO	73,7
Sólidos	200
10 Agua	--
Total	200

El fosfato dicálcico seco original suministrado por el secador de Nichols-Herreschoff era de un tamaño de partícula tal que aproximadamente el 100% podía pasar a través de un tamiz normal de 32 mallas. El producto final tiene una relación molecular CaO/P_2O_5 de 1,87 aproximadamente.

15

Ejemplo II.

Se mezclaron cantidades determinadas de antemano iguales de fosfato dicálcico seco, es decir, 150 gramos con cantidades de la solución concentrada anteriormente descrita para producir mezclas con un contenido del 21%, 25%, 28% y 31%, respectivamente, del contenido total de P_2O_5 de la mezcla como agente aglomerante de fosfato monocálcico. Cada una de las mezclas se secó en un horno a una temperatura de unos 110° C durante dos horas aproximadamente. Se sacó del horno luego una por-

25



222472

ción de 150 gramos de cada una de las mezclas y se metió en un saco dentro de un molino de bolas de 147 mm. de diámetro y la máquina se hizo girar durante diez minutos aproximadamente. Cada muestra fué luego sacada de su molino y el producto se hizo pasar por un tamiz normal de 32 mallas para determinar la cantidad de productos finos elaborados. Los resultados fueron los siguientes:

10	<u>% de P₂O₅ como aglomerante de fosfato mono-calcico.</u>	<u>% de producto que puede pasar a través de un tamiz de 32 mallas.</u>
	21	13
	25	8
	28	6
	31	3

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 18 de Junio de 1954, bajo el No. 437.649, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de In-



222472

vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1^a. - Un método de producir fosfato dicálcico aglomerado no higroscópico que comprende mezclar fosfato dicálcico con un tamaño de partícula inferior a 32 mallas aproximadamente con una solución fosfática ácida en proporciones para producir una relación molar de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en el producto final del orden de entre 1,55/1 aproximadamente y 1,95/1 aproximadamente, y secar la mezcla.

10 2^a. - Un método, según la reivindicación 1, que comprende mezclar fosfato dicálcico con solución fosfática ácida con una relación molar de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ del orden de entre 0,2/1 aproximadamente y 1/1 aproximadamente.

15 3^a. - Un método, según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, que comprende el secado de la mezcla a una temperatura del orden de entre unos 90° C y unos 120° C.

4^a. - Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que dicha solución fosfática ácida es una solución de fosfato monocálcico.

20 5^a. - Un método de producir fosfato dicálcico aglomerado no higroscópico que comprende lixiviar superfosfato con un medio acuoso, separar los sólidos no disueltos de la solución acuosa, precipitar el contenido de fluor de la solución por reacción con un reactivo portador de óxido cálcico, segregar los sólidos de precipitación, dividir el producto de la solución acuosa en una
25 porción mayor y otra porción menor, añadir un reactivo

17



222472

5 portador de óxido cálcico a la porción mayor de la solución para precipitar fosfato dicálcico, segregar el fosfato dicálcico, concentrar la porción menor de la solución acuosa, añadir al fosfato dicálcico húmedo solución concentrada en proporciones para dar una relación molar de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en el producto final del orden de entre 1,55/1 aproximadamente y 1,95/1 aproximadamente.

10 6a. - Un método de producir fosfato dicálcico aglomerado no higroscópico que comprende lixiviar un superfosfato con un medio acuoso, segregar sólidos no disueltos de la solución acuosa, precipitar el contenido de fluor de la solución por reacción con un reactivo portador de óxido cálcico, segregar los sólidos de precipitación, dividir el producto de la solución acuosa en una
15 porción mayor y otra porción menor, añadir un reactivo portador de óxido cálcico a la porción mayor de la solución para precipitar fosfato dicálcico, segregar el fosfato dicálcico, secar el fosfato dicálcico, concentrar la porción menor de la solución acuosa, añadir al fosfato
20 dicálcico seco con solución concentrada en proporciones para dar una relación molar de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en el producto final del orden de entre 1,55/1 aproximadamente y 1,95/1 aproximadamente.

25 7a. - Un método para producir fosfato dicálcico aglomerado no higroscópico que comprende lixiviar superfosfato con un medio acuoso, segregar sólidos no disueltos de la solución acuosa, precipitar el contenido



17 OCT 1955

222472

de fluor de la solución por reacción con un reactivo portador de óxido cálcico, segregar los sólidos de precipitación, dividir el producto de la solución acuosa en una porción mayor y otra porción menor, añadir un reactivo portador de óxido cálcico a la porción mayor de la solución para precipitar fosfato dicálcico, segregar el fosfato dicálcico, calentar la porción menor de la solución acuosa hasta ebullición, segregar los sólidos precipitados, mezclar los sólidos precipitados segregados con el fosfato dicálcico segregado, secar la mezcla, concentrar la porción de la solución acuosa hirviendo de la que han sido separados los sólidos y añadir la solución concentrada a la mezcla seca de los sólidos de fosfato dicálcico en proporciones para dar una relación molar de CaO/P_2O_5 del orden de entre 1,55/l aproximadamente y 1,95/l aproximadamente.

11^o. - Un método de producir fosfato dicálcico aglomerado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 17 OCT. 1955

F. A.
Alberto de Euzaburo