

P - 13.416

No. 30210
Ser No. 437.858 - Case 5.105
Le Baron

222473

17 JUN 1955

222473



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
por VEINTE años

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 AGLOMERADO"

- 0 - 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
a un método de tratamiento de polvo de fosfato dicálcico
que se destina a la alimentación del ganado, a fin de eli-
5 minar la formación de polvo.



222473

El presente invento proporciona un método de producir fosfato dicálcico aglomerado no higroscópico que comprende la adición a fosfato dicálcico que tiene un tamaño de partícula de menos de unas 32 mallas por cm. de soluciones de ácidos libres, en proporciones para producir una relación molar $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en el producto final del orden de aproximadamente 1,55:1 y aproximadamente 1,95:1, y secado de la mezcla.

La materia suplementaria de la alimentación del ganado, es decir, el fosfato dicálcico, se precipita de solución fosfática libre de flúor, por reacción con cal o con carbonato cálcico. Este fosfato dicálcico se precipita en forma de finos cristalitos que con cualquier trituración durante el secado se reducen a un polvo de baja densidad volumétrica, la mayor parte de cuyas partículas son de tamaño de partícula menor de 40 mallas. Este polvo de baja densidad volumétrica plantea un importante problema de tratamiento, tanto en las instalaciones de fabricación como en las de manipulación de alimentos para el ganado.

Un objeto primordial de este invento es superar o vencer las dificultades y desventajas de los productos fosfáticos fabricados hasta ahora y utilizados como suplemento alimenticio para los animales.

Otro objeto de este invento es proporcionar un fosfato dicálcico granular o aglomerado, destinado a la alimentación del ganado.



222473

Otro objeto más de este invento es proporcionar un producto que contenga componentes de fosfato cálcico, solubles saturados y solubles en agua, que no formen polvo.

5 Otro objeto de este invento es proporcionar un método de tratamiento de fosfato dicálcico con soluciones ácidas para producir un fosfato predominantemente dicálcico denso y aglomerado.

10 Estos y otros objetos del presente invento se pondrán de manifiesto a los técnicos mediante la siguiente descripción.

Al elaborar los productos de fosfato aglomerados no higroscópicos del presente invento, el fosfato dicálcico de calidad de pienso se hace reaccionar con soluciones acuosas predominantemente ácidas, siendo tales 15 las proporciones de los reactivos que conviertan la mezcla en una masa aglomerada de relación molar $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de entre aproximadamente 1,55:1 y aproximadamente 1,95:1, siendo esta gama exclusiva de cualquier contenido de CaO englobado como 20 la sal cálcica del ácido usado, tal como sulfato cálcico. La masa de aglomeración, después de la mezcla y reacción, se seca en condiciones de temperatura bastante bajas para mantener el fosfato en estado de orto-fosfato.

Las típicas soluciones acuosas de ácido que 25 entran en una reacción con fosfato dicálcico son ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido tartárico, y similares, o mezclas de ellos. La reacción de



17

222473

los ácidos, con excepción del ácido ortofosfórico simple, con fosfato dicálcico, se traduce en la formación de un agente aglutinante in situ a causa de la producción de ácido fosfórico, por ejemplo por reacción entre el fosfato dicálcico y el ácido, o por la reacción entre la solución añadida de fosfato monocálcico y un ácido, que a su vez reacciona para formar fosfato cálcico. El ácido fosfórico tiene la ventaja de que necesita menos adición de ácido, ya que el ácido fosfórico está presente para reacción inmediata para formar fosfato cálcico, en lugar de tener que formar ácido fosfórico como producto intermedio. Las mezclas de otras materias ácidas, tales como $H_3 PO_4$ con ácido sulfúrico, tiene la ventaja de que da control sobre el contenido de P_2O_5 del producto final.

Los productos aglomerados fosfáticos del presente invento consisten predominantemente en cristales de fosfato dicálcico unidos con una pequeña cantidad de fosfato monocálcico predominantemente soluble en agua.

En la producción de estos materiales, la relación de fosfato dicálcico a la solución del agente aglutinante debe ser mantenida dentro de límites específicos. Una cantidad demasiado pequeña de aglutinante fosfático es casi tan ineficaz para la aglomeración del fosfato dicálcico como el agua. Esta última materia produce aglomerados en forma húmeda, pero al secar, los aglomerados se pulverizan y desmoronan a las primitivas partículas de grano pequeño, bajo tratamiento normal y en condiciones



17

2473

de transporte. Por otra parte, si se añade una cantidad demasiado grande de agente aglutinante fosfático, o se produce, los aglomerados se convertirán, además del recubrimiento de fosfático dicálcico con aglutinante, en masas exteriormente recubiertas con fosfato monocálcico higroscópico y plantearán un problema de tratamiento de naturaleza enteramente diferente, es decir, de higroscopicidad de los productos. Los aglomerados, para mostrar el carácter cohesivo conveniente, deben tener una relación molar de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 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 productos granulados consiste en la mezcla y puesta en relación de fosfato dicálcico cuyo tamaño de partícula es generalmente tal que puede pasar a través de un tamiz normal de 32 mallas, y de una porción principal que pasará a través de un tamiz normal de 40 mallas, con una solución acuosa de ácido libre. Estos reactivos son completamente mezclados en proporciones que dan 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 preferiblemente del orden de 1,75/1 aproximadamente y 1,9/1 aproximadamente, y la mezcla reaccionada se seca en un horno giratorio a temperaturas del orden de unos 90° C a unos 120° C. aproximadamente.



222473

La reacción entre el ácido y el fosfato
dicálcico forma fosfato monocálcico, directamente o a
través de la formación del ácido fosfórico libre, como
producto intermedio. Las soluciones ácidas reaccionan
5 con el fosfato dicálcico en presencia de un poco de hume-
dad. En consecuencia, si la mezcla es suficientemente com-
pleta, se pueden mezclar las soluciones ácidas con fosfato
dicálcico húmedo en la forma en que se separa del filtro,
como se describe luego. Sin embargo, es preferible, mez-
clar las soluciones ácidas con fosfato dicálcico humedecido
10 en agua, porque este da manifiestamente una reacción más
completa.

Los siguientes ejemplos se dan como expli-
caciones del invento, pero el invento no debe entenderse
limitado a los detalles que se exponen en ellos.

15 Ejemplo I.

Unas 60 toneladas por hora de roca de fos-
fato de Florida se trituran para dar un tamaño de partícu-
la, de forma que aproximadamente el 52% del material pueda
pasar a través de un tamiz normal de 80 mallas. El análi-
20 sis de esta roca dió aproximadamente el 68% de fosfato
cálcico de huesos. La roca triturada fué mezclada con
unas 36 toneladas por hora de ácido sulfúrico aproxima-
damente del 98%, añadido como solución acuosa de 53° Bé.
aproximadamente. La mezcla fué completamente agitada du-
25 rante aproximadamente un minuto, después del cual fué
separada en una correa de transmisión continua dotada de
medios de escape para gases, tales como dióxido de azufre,



222473

tetrafluoruro de silicio, y similares. La descarga de la
correa fué almacenada en una pila durante unos 30 días.

El material almacenado fué luego retirado
del almacén, triturado, y añadida suficiente agua para
5 dar una pasta de aproximadamente un 35% de sólidos no di-
sueltos. La pasta fué sometida continuamente a lixivia-
ción en contracorriente y filtrado, siendo el producto
del filtrado final una solución lixiviada que contiene
aproximadamente un 30% de sólidos disueltos y de una den-
10 sidad de unos 32° Bé. aproximadamente. Los estériles sepa-
rados contenían aproximadamente 2,5% del 30% total de
 P_2O_5 de la roca original. El filtrado de la operación
de lixiviación fué luego tratado por adición de 4,7 to-
neladas aproximadamente por hora de piedra caliza. Des-
15 pués de la formación de la pasta durante 30 minutos apro-
ximadamente, la pasta fué filtrada en un filtro de tam-
bor para separar los sólidos precipitados, tales como
fluoruro de calcio, fosfato de aluminio, fosfato de hierro,
así como algo de piedra caliza sin reaccionar.

20 El extracto desfluorado, con un total de
136 toneladas aproximadamente por hora, se hizo reaccionar
con 14,7 toneladas adicionales, aproximadamente, por hora,
de carbonato cálcico para precipitar fosfato dicálcico.
La pasta resultante fué filtrada y los sólidos se secaron
25 en un horno de pisos múltiples de Nichols-Herreschoff a
una temperatura de unos 110° C. El fosfato dicálcico seco
era un polvo fino, del que prácticamente el 100% podía pa-



222473

ser por un tamiz normal de tipo de 32 mallas.

Ejemplo II.

Cinco porciones del fosfato dicálcico
preparado en la forma descrita en el Ejemplo I fueron
segregados y tratados como sigue:

5

A cada muestra fué añadido, a base ponde-
ral unitaria de cien partes en peso de fosfato dicálcico
5%, 7.5%, 10%, 12.5%, y 17%, en peso, respectivamente,
de ácido sulfúrico, calculado a base de ácido sulfúrico

10

del 98%. Cada una de estas muestras fué alimentada a una
mezcladora de mortero y la mezcla se continuó durante

unos 10 minutos aproximadamente. El material de la mez-
cladora se dejó secar en un horno mantenido a una tempe-
ratura de unos 110° C durante dos horas. Cada una de las

15

muestras secadas fué luego introducida en un molino de
bolas y los materiales se sometieron a la acción de bo-
las de pedernal de 12,7 mm aproximadamente de diámetro
durante 10 minutos. El material se separó luego del mo-

lino y se pasó por un tamiz normal de 32 mallas para de-

20

terminar la proporción de la muestra que pasaría a través
del tamiz. Los resultados fueron los siguientes:

| <u>% de ácido sulfúrico</u> | <u>% que pasó a través del tamiz de 32 mallas.</u> |
|-----------------------------|--|
|-----------------------------|--|

25

| | |
|------|---------------------|
| 5 | 42 |
| 7,5 | 29 |
| 10 | 7 |
| 12,5 | 2,5 |
| 17 | Prácticamente nada. |



222473

Ejemplo III

Cinco porciones de fosfato dicálcico preparado de la manera descrita en el Ejemplo I fueron separadas y tratadas como sigue:

5 A cada muestra fué añadido, sobre base ponderal unitaria de cien partes en peso de fosfato dicálcico, 8,5%, 12,7%, 17% y 21% en peso, respectivamente, de ácido ortofosfórico, calculado a base de ácido fosfórico del 98%. Cada una de estas muestras fué alimentada a una mezcladora de mortero y la mezcla se continuó durante 10 minutos aproximadamente. El material de la mezcladora se dejó secar en un horno mantenido a una temperatura de 110° C aproximadamente, durante 2 horas. Cada una de las muestras secadas fué luego introducida en un molino de bolas y los materiales se sometieron a la acción de bolas de pedernal durante 10 minutos. El material se sacó luego del molino y se hizo pasar por un tamiz normal de 32 mallas para determinar el porcentaje de la muestra que pasaría a través del tamiz. Los resultados fueron los siguientes:

| | <u>% de ácido fosfórico</u> | <u>% que pasó a través del tamiz de 32 mallas</u> |
|----|-----------------------------|---|
| | 8,5 | 12 |
| | 12,7 | 6 |
| 25 | 12,7 (mezclado doble) | 2 (') |
| | 17 | 2,5 |
| | 21 | 0,1 |

(') La mezcla prolongada mejora los resultados



222473

Ejemplo IV

Cinco porciones de fosfato dicálcico preparado de la manera descrita en el Ejemplo I fueron separadas y tratadas como sigue:

5 A cada muestra fué añadido sobre base ponderal unitaria de cien partes en peso de fosfato dicálcico, 10 partes en peso, 12,5 partes en peso, y 17 partes en peso, respectivamente, de una mezcla de ácidos compuesta de 10 partes en peso de ácido fosfórico y 7 partes en peso de ácido sulfúrico; siendo calculado cada uno de los ácidos sobre una base de pureza del 98%. Cada una de estas muestras fué alimentada a una mezcladora de mortero y la mezcla se continuó durante 10 minutos aproximadamente. El material de la mezcladora se dejó luego secar en un horno mantenido a una temperatura de unos 110° C. aproximadamente durante unas dos horas. Cada una de las muestras secadas fué a su vez introducida en un saco dentro de un molino de bolas de 147 mm. de diámetro y el material se sometió a la acción del molino durante 10 minutos. Luego se sacó el material del molino y se hizo pasar por un tamiz normal de 32 mallas para determinar la proporción de la muestra que pasaría a través del tamiz. Los resultados fueron los siguientes:

| | <u>% en peso de mezcla ácida</u> | <u>% que pasó a través del tamiz de 32 mallas.</u> |
|----|----------------------------------|--|
| 25 | 10 | 8 |
| | 12,5 | 4 |
| | 17 | 0,5 |



222473

Ejemplo V.

El fosfato dicálcico preparado en la forma descrita en el Ejemplo I fué tratado como sigue: El extracto desfluorado preparado en la forma descrita en el Ejemplo I (una mezcla de fosfato monocálcico y ácido fosfórico) se calentó a 93,3° C durante una hora y los sólidos precipitados se separaron por filtración. El extracto libre de sólidos fué concentrado desde un contenido de P_2O_5 del 11% aproximadamente a una concentración de P_2O_5 del 20,8% aproximadamente.

A cada 4,4 unidades en peso, aproximadamente, del fosfato dicálcico antedicho, de un contenido de P_2O_5 del 47,1% que se agitaba en una mezcladora de mortero, fué añadido 0,25 unidades aproximadamente, en peso, del extracto concentrado del 20,8% de P_2O_5 ; 0,21 unidades en peso de ácido sulfúrico del 93% y 0,4 unidades en peso del producto fino devuelto al ciclo del tamiz de -32 mallas. La mezcla húmeda de la mezcladora de mortero se dejó secar en un horno giratorio a una temperatura de unos 110° C, donde se aglomera. El material descargado seco del horno se hizo pasar a través de un tamiz de $\frac{1}{2}$ 6 mallas y -14 mallas. El material de tamaño de $\frac{1}{2}$ 6 mallas fué pulverizado en un molino de martillos y se hizo pasar por un tamiz de de 14 mallas, siendo transportado el material de tamaño de $\frac{1}{2}$ 14 mallas a un almacén del producto. El material de tamaño de -14 mallas se mezcló con el material de tamaño de -32 mallas del tamizado del pro-



222473

ducto original y se devolvió al ciclo a la mezcladora de mortero para adición en las proporciones descritas. Esta fracción de -16 a 32 mallas del material es el producto aglomerado duro que se expende en el comercio.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 18 de Junio de 1954, bajo el No. 437.858, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º. - Un método de producir fosfato dicálcico aglomerado no higroscópico, que comprende mezclar fosfato dicálcico que tiene un tamaño de partícula de menos de unas 32 mallas por cm., con soluciones de ácidos libres en proporciones para producir una relación molar $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en el producto final del orden
20 de entre aproximadamente 1,55/1 y aproximadamente 1,95/1,



222473

y secar la mezcla.

2º. - Un método según la reivindicación
1, que comprende mezclar fosfato dicálcico con las so-
luciones de ácidos libres en proporciones para producir
5 una relación molar $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ en el producto final del
orden de entre 1,75/1 aproximadamente y 1,9/1 aproxima-
damente.

3º. - Un método, según la reivindicación
1, en el que dicha solución de ácido libre es elegida
10 entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico o una mezcla de
ácidos sulfúrico y fosfórico.

4º. - Un método, según cualquiera de las
reivindicaciones precedentes, que comprende el secado de
la mezcla a una temperatura del orden de entre unos 90º C
15 y unos 120º C.

5º. - Un método de producir fosfato dicál-
cico aglomerado no higroscópico, que comprende mezclar
sobre una base ponderal unitaria de 100 partes en peso
de fosfato dicálcico que tenga un tamaño de partícula
20 menor de 32 mallas y entre aproximadamente 12-1/2% y
aproximadamente 17% en peso de ácido sulfúrico calcula-
do como ácido sulfúrico del 98%, y secar la mezcla a
una temperatura de aproximadamente 110º C durante dos
horas aproximadamente.

6º. - Un método de producir fosfato dicál-
cico aglomerado no higroscópico, que comprende mezclar
sobre una base ponderal unitaria de 100 partes en peso



222473

de fosfato dicálcico que tenga un tamaño de partícula menor de 32 mallas y entre unos 12,7% aproximadamente y 21% aproximadamente, en peso, de ácido sulfúrico calculado sobre una base de ácido sulfúrico del 98%, y secar la
5 mezcla a una temperatura de unos 110° C aproximadamente, durante unas dos horas.

7º. - Un método de producir fosfato dicálcico aglomerado no higroscópico que comprende mezclar sobre una base ponderal unitaria de 100 partes en peso
10 de fosfato dicálcico que tenga un tamaño de partícula de menos de 32 mallas con entre aproximadamente 12-1/2% y aproximadamente 17%, en peso, de una mezcla de ácidos compuesta de 10 partes, en peso, de ácido fosfórico y 7 partes, en peso, de ácido sulfúrico, siendo calculado
15 cada uno de los ácidos a base de una pureza de ácido del 98%, y secar la mezcla a una temperatura de unos 110° C aproximadamente, durante unas dos horas.

8º. - Un método de producir fosfato dicálcico aglomerado no higroscópico que comprende mezclar
20 sobre una base ponderal unitaria, de 4,4 unidades, en peso, de fosfato dicálcico de un contenido de 47,1% de P_2O_5 y que tiene un tamaño de partícula de menos de 32 mallas, con 0,25 unidades aproximadamente, en peso, de una mezcla de fosfato monocálcico y ácido fosfórico de
25 20,8% de contenido de P_2O_5 , 0,21 unidades, en peso de ácido sulfúrico al 98% y 0,4 unidades, en peso, de producto fino devuelto al ciclo de tamaño de tamiz de -14



222473

5 mallas, secar la mezcla húmeda a una temperatura de 110° C aproximadamente, tamizar el material seco para separar el material de tamaño de $\frac{1}{2}$ 16 mallas, pulverizar el material de tamaño de $\frac{1}{2}$ 16 mallas, devolver el material pulverizado al tamiz, recuperar una fracción de mallas -16 $\frac{1}{2}$ 14 mallas como producto y devolver al ciclo el material de tamaño de -14 mallas para mezcla con el fosfato dicálcico de tamaño de -32 mallas.

10 9a. - Un método de producir fosfato aglomerado.

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

Esta Memoria consta de quince hojas, escritas por una sola cara.

Madrid, 17 JUN 1955

P. A.
Secretaría de Estado
[Signature]