

523858



323858

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

por "PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACIÓN DE ABONOS COMPLEJOS",
a favor de la firma francesa POTASSE ET ENGRAIS CHIMIQUES, S.A. do
miciliada en el "10, Avenue George V", PARIS (8^e) .- Francia.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de abonos complejos binarios NP o ternarios NPK del tipo nitrosulfúrico en los cuales una fracción del contenido en P O es soluble en agua.

- 2 5
5. Es sabido que los abonos complejos del tipo nitrosulfúrico están obtenidos por ataque de un fosfato natural por el ácido nítrico seguido de una amonización, estando efectuados este ataque y/o la amonización en presencia de iones sulfúricos que provienen bien del ácido sulfúrico, bien de un sulfato soluble que contiene preferentemente un elemento fertilizante tal como el sulfato
- 10.

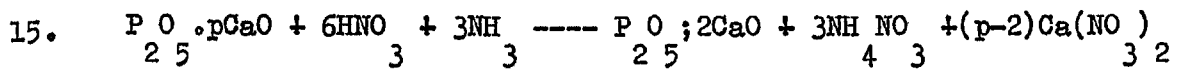


323858

de amonio o el sulfato de potasio.

Los procedimientos del tipo nitrosulfúrico son muy conocidos y utilizados para la fabricación de abonos complejos en los cuales, prácticamente la totalidad del P₂O₅ asimilable está bajo la forma de fosfato bicálcico insoluble en agua, pero soluble en el citrato de amonio.

5. Por ataque nítrico de un fosfato natural, se obtiene una masa fuertemente ácido constituida esencialmente por una mezcla de nitrato de calcio y de ácido fosfórico y/o de fosfato monocálcico; la amonización ulterior de esta mezcla provoca la precipitación del fosfato bicálcico y la transformación parcial del nitrato de calcio en nitrato de amonio. La ecuación que sigue representa globalmente un ejemplo de las reacciones de ataque y de amonización de un fosfato natural:



en la cual p representa la cantidad molar de CaO por mol de P₂O₅ ligado, en un fosfato natural, al ácido fosfórico, al ácido carbónico, y a la fracción de ácidos volátiles que se desprenden del medio reaccional durante el ataque del mineral por los ácidos

20. (por ejemplo débiles cantidades de FH o de sus productos de reacción secundaria: SiF₄ y SiF₆H₂). Esta cantidad p, sin embargo, no comprende la fracción de CaO ligada a los ácidos distintos que el ácido fosfórico que, puesto en libertad durante el ataque, quedan disueltos en la masa reaccional, y se recombinan, durante la

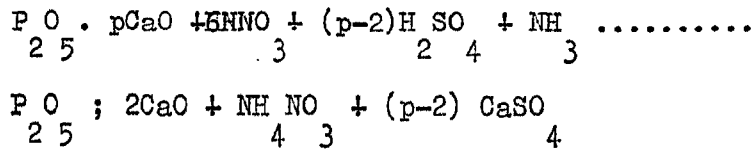
25. amonización, con el nitrato de calcio, para dar de nuevo sales de calcio insolubles. En los fosfatos naturales corrientemente usados en la industria de los abonos, p varia en los límites en general comprendidos entre 3,3 y 4,25 e incluso más para los fosfatos naturales de débil contenido en P₂O₅.



323858

La presencia de nitrato de calcio en los abonos terminados es particularmente molesta como consecuencia de la gran higroscopicidad de esta sal, por lo que la adición de iones sulfúricos a lo largo de las reacciones de ataque y/o de amonización tiene por fin eliminar el nitrato de calcio y reemplazarlo en el producto final por el sulfato de calcio no higroscópico, como lo muestra, por ejemplo, la ecuación siguiente:

5.



10.

El producto final está constituido por una mezcla de fosfato bicalcico, nitrato de amonio y sulfato de calcio. Se puede añadir a esta mezcla una sal de potasio si se desea obtener un abono ternario.

15.

La solicitante propuso recientemente un procedimiento del tipo nitrosulfúrico para la fabricación de abonos complejos cuyo contenido en P_2O_5 asimilable está, en parte, bajo forma soluble en el agua y en parte bajo forma de fosfato bicálcico soluble en el citrato de amonio, quedando, estas dos formas de P_2O_5 , estables durante el almacenado. Según este procedimiento, se debe

20.

añadir iones metálicos estabilizantes (Mg, Fe o Mn) a la masa reaccional antes de que el pH de la misma alcance el valor 5 con el fin de evitar la transformación del P_2O_5 soluble en agua, en fosfato bicálcico y obtener así un abono cuyos contenidos en P_2O_5 soluble en agua y P_2O_5 soluble en citrato no varien practicamente durante el secado y el almacenaje. Según otra característica

25.

del procedimiento, la cantidad de iones sulfúricos necesarios está ajustado bien al curso del ataque ácido, bien progresivamente al curso de la amonización, bien durante estas dos fases operatorias pero en todo caso cuando el pH de la mezcla reaccional es

323858



inferior a 5 y, de preferencia, inferior a 3,5. En estas condiciones la amonización se conduce de manera de obtener una elevación progresiva del pH de la masa reaccional evitando las bruscas variaciones de este pH.

5. La cantidad de ácido sulfúrico introducido en la masa reaccional depende a la vez de la composición del fosfato natural utilizado como primera materia y la proporción de P_2O_5 soluble en agua deseado en el abono final. Llamando n a la relación de la cantidad de P_2O_5 soluble en agua deseado en el abono final
10. con la cantidad total de P_2O_5 contenido en el fosfato inicial, la cantidad molar de ácido sulfúrico utilizado por mol de P_2O_5 total debe ser de $(p-2 + 2n)$, teniendo p la definición anteriormente indicada. Así pues para la preparación de un abono que no contenga fosfato bicálcico y nada de P_2O_5 soluble en agua, es
15. decir cuando $n=0$, la cantidad de ácido sulfúrico necesario es igual a $(p-2)$. A partir de este valor $(p-2)$ la cantidad de ácido sulfúrico a añadir $(p-2 + 2n)$ es tanto más elevado cuanto la proporción de P_2O_5 soluble en agua deseado en el abono final es más importante.
20. Con el fin de simplificar la descripción que sigue, se designará a continuación, la cantidad $(p-2 + 2n)$ por la expresión "cantidad necesaria" de ácido sulfúrico.
Según los métodos actualmente utilizados, la adición de ácido sulfúrico en cantidad relativamente elevada necesaria para la
25. obtención de una parte de P_2O_5 bajo forma soluble en agua presenta, sin embargo, un inconveniente: ella ocasiona, a lo largo de la fabricación del abono, un espesamiento notable de la masa reaccional que toma entonces el aspecto de una pasta más o menos consistente. Sin embargo el mantenimiento de una fluidez
30. suficiente de las pastas de abono durante la fabricación es esen



3-23858

5 MAR.

5. cial para permitir operar en buenas condiciones: es preciso, en efecto, que las pastas puedan ser facilmente transportadas de un aparato a otro y agitadas convenientemente para facilitar la mezcla de los reactivos y, en particular, la absorción del amoniac. Diferentes métodos de granulación de los abonos exigen, asi mismo, que las pastas puedan ser pulverizadas y por consiguiente mantenidas fluidas hasta el fin de la amonización.
10. Evidentemente es siempre posible mejorar la fluidez de las pastas por dilución en agua, pero tal método no es económico ya que aumenta enormemente los gastos de secado, asi como el número y volumen de los secadores.
15. Se ha encontrado ahora un procedimiento economico que permite obtener pastas de abono complejas del tipo nitrosulfúrico suficientemente fluidas para ser transportadas y pulverizadas aunque ellas contengan una muy fuerte proporción de $P O_{25}$ soluble en agua; obteniendose este resultado sin aumentar el contenido de agua en las pastas. Este procedimiento, muy simple, puede ser realizado en las instalaciones existentes de fabricación de abonos complejos sin que sea necesario aportar modificaciones en las mismas e incluso simplificándolas eventualmente.
20. , Otras ventajas del nuevo procedimiento apareceran todavia más claramente a lo largo de la descripción que sigue.
25. Según el procedimiento de la invención, se efectúa, eventualmente, en presencia de una parte de la cantidad necesaria de ácido sulfúrico, el ataque nitrico del fosfato natural y la amonización de la masa de ataque, estando este procedimiento caracterizado por el hecho de que la amonización se prosigue hasta que la masa reaccional tenga un pH superior a 4,5 y que se introduce en tonces en esta masa una cantidad de ácido sulfúrico, al menos,
30. suficiente para bajar el pH de la masa por debajo de 3 pero in-

323858



suficiente para bajarlo por debajo de 2, amonizándola de nuevo hasta un pH superior a 4,5; pudiéndose repetir estas dos fases de la operación varias veces hasta que la cantidad necesaria de ácido sulfúrico haya sido añadido en su totalidad.

5. Según los procedimientos conocidos, la totalidad de la cantidad necesaria de ácido sulfúrico debe ser añadida durante el ataque y/o progresivamente durante la amonización de suerte que la adición del ácido se termine antes de la terminación de la amonización o, de preferencia, antes de que el pH de la masa reaccional alcance 3,5. En todos estos procedimientos la amonización de la masa reaccional debe ser conducida de manera que no sufra bruscas variaciones de pH sino una elevación lenta y progresiva con el fin de evitar la precipitación de fosfatos de cal insolubles en el citrato de amonio. Por el contrario, la principal característica del procedimiento de la invención reside en el hecho que se efectúa una readificación de la masa reaccional cuando la amonización está prácticamente terminada, lo que provoca un fuerte descenso del pH y la redisolución de los fosfatos precipitados. Merced a esta redisolución, el presente procedimiento
10. presenta la ventaja de permitir una amonización mucho más rápida de la masa reaccional, no siendo necesaria ninguna precaución particular para evitar la formación de fosfato insoluble en el citrato de amonio antes del descenso del valor del pH.
- 15.
- 20.

25. Para la aplicación del procedimiento de la invención, se puede introducir una fracción de la cantidad necesaria de ácido sulfúrico a lo largo del ataque y/o de la amonización a condición de que la fracción de ácido restante sea suficiente para permitir el descenso consecutivo a un valor comprendido entre 3 y 2 del pH de la masa reaccional, previamente amonizada por encima
30. de un pH de 4,5. Se puede igualmente reservar la totalidad del



323858

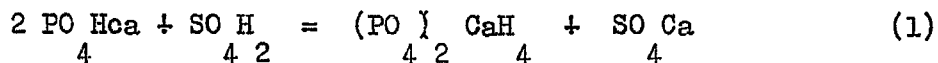
ácido sulfúrico para introducirla en la masa previamente amonizada hasta un pH superior a 4,5. La elección entre estos modos operatorios depende a la vez de la fórmula de abono que se quiere fabricar y del fosfato natural utilizado como materia prima.

5. Como hemos visto anteriormente, la cantidad necesaria de ácido sulfúrico es tanto más elevada cuanto mayor sea el contenido en P_2O_5 soluble en agua que se desee obtener en el abono final. Si se quiere pués preparar un abono que contiene una relativamente grande proporción de P_2O_5 , soluble en agua, por ejemplo de aproximadamente el 50%, es ventajoso repartir la adición del ácido sulfúrico sobre las diferentes fases operatorias (ataque y/o amonización y reacidificación). De la misma forma cuando la fórmula del abono preparado no permite introducir una cantidad de ácido nítrico, suficiente para obtener una buena solubilidad del P_2O_5 del mineral, es entonces necesario poner una parte del ácido sulfúrico en el ataque para completar la acción del ácido nítrico. Pero queda bién entendido que es indispensable reservar una cantidad suficiente para la reacidificación después de la amonización.
10. La amonización de la mezcla de ataque se efectúa rapidamente hasta que el pH alcanza, al menos, 4,5, es decir, hasta que la precipitación del fosfato bicálcico sea prácticamente completa. Es, sin embargo, ventajoso impulsar esta amonización al máximo, es decir, hasta la vecindad del punto en el cual la masa reaccional no absorbe, prácticamente, más amoníaco y que, por consiguiente, son de temer pérdidas de nitrógeno. Este punto depende evidentemente de la fórmula del abono a preparar pero, en la mayoría de los casos, corresponde a un valor del pH comprendido entre alrededor de 5 y 7.
15. Cuando se ha alcanzado el grado de amonización conveniente,
- 20.
- 25.
- 30.



323858

5. se efectúa la reacidificación de la masa por adición de todo o parte del ácido sulfúrico restante de manera de redissolver el fosfato bicálcico y otros fosfatos eventualmente co-precipitados formando sulfato de calcio y fosfato monocálcico soluble en el medio reaccional. La reacción principal tiene lugar según la ecuación:



10. Se sabe que independientemente de la concentración en insolubles, la viscosidad o el espesor de una suspensión depende esencialmente de las características físicas de los productos insolubles en suspensión. Se ha comprobado que si el sulfato de calcio está obtenido, en las condiciones descritas anteriormente, a partir del fosfato bicálcico según la reacción (1) y a partir de otros fosfatos precipitados, se obtienen pastas de abono

15. mucho más fluidas que si el sulfato de calcio está precipitado antes de la formación del fosfato bicálcico, siendo idénticas todas las demás condiciones, y en particular el contenido de agua.

La reacidificación de la masa reaccional puede ser efectuada en una o en varias veces. No hay ningún inconveniente de operar en una sola vez si la cantidad de ácido sulfúrico a introducir es relativamente pequeña y no se corre peligro de provocar un descenso del pH de la masa por debajo del 2; es sin embargo preferible que el pH final de la mezcla reaccional no descienda por debajo de 2,5 con el fin de evitar a lo largo de la operación

20. todo riesgo de suracidificación local que provoque, en un punto, una caída del pH por debajo del 2.

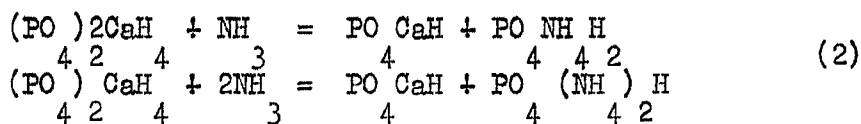
Después de la disolución de los fosfatos precipitados presentes en la masa reaccional, se amoniza nuevamente la mezcla. El fosfato monocálcico formado en la reacción (1) reacciona con el

30. amoníaco para dar de nuevo, fosfato bicálcico con formación de

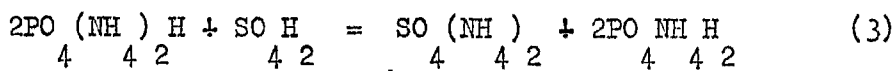
323858



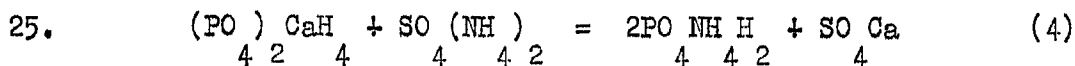
fosfato de amonio soluble en agua según las reacciones siguientes:



5. Cuando la reacidificación está efectuada en una sola vez, se prosigue la amonización de la masa hasta que su pH esté comprendido entre 5 y 7, aproximadamente, estando el pH final determinado por la fórmula de abono deseado. Si por el contrario la cantidad de ácido sulfúrico a introducir para la reacidificación es demasiado grande para poder ser añadida de una sola vez sin rebejar el pH de la masa a valores inadmisibles, se efectúa la adición del ácido en dos veces o en más. En este caso, después de cada adición de ácido, la masa es reamonizada de manera de llevar su pH por encima de 4,5 antes de efectuar la adición siguiente. Las reacciones puestas en juego por la segunda adición de ácido o las siguientes son más complejas que para la primera adición. En efecto, mientras que esta no da lugar más que a la reacción del ácido sulfúrico sobre los fosfatos precipitados, las adiciones siguientes conducen también a esta reacción pero además a la formación de sulfato de amonio, según la ecuación:



El sulfato de amonio así formado reacciona entonces sobre el fosfato monocálcico que proviene de la reacción (1) para dar sulfato de calcio y fosfato de amonio, soluble en agua:



25. Se ha comprobado que la reacidificación de la masa reaccional a base de varias adiciones sucesivas de ácido sulfúrico produce pastas de abono fluidas en mayor proporción que la adición en una sola vez. Cualquiera que sea la manera en que se haya realizado la reacidificación, es necesario que la amonización final
- 30.

323858

5 11



5. sea efectuada tomando las precauciones habituales para evitar variaciones bruscas del pH que provocan la formación de fosfatos insolubles en el citrato de amonio. La ventaja del presente procedimiento es evidente puesto que solo la última amonización, es decir la introducción de una pequeña parte del amoniaco total, debe ser efectuada lentamente y progresivamente mientras que en los procedimientos conocidos hasta ahora, todo el amoniaco debía ser añadido con precauciones particulares.

10. Se dan, a continuación, a título no limitativo, algunos ejemplos de realización del procedimiento de la invención que ponen en evidencia las ventajas de este procedimiento con relación a los métodos utilizados hasta aquí.

EJEMPLO 1

15. Se han efectuado dos ensayos comparativos en condiciones idénticas a excepción de los puntos de introducción del ácido sulfúrico: en el ensayo A1 se opera según el método corriente-mente utilizado hasta aquí y en el ensayo B1 se opera conforme al procedimiento de la invención.

a).-Ensayo A1.

20. Se efectúa el ataque ácido de 30,5 kg. de un fosfato de Marruecos que contiene el 33,5% de P_2O_5 a base de 52 kg. de ácido nítrico al 40% de NO_3H y de 7,95 kg. de ácido sulfúrico al 98% de SO_3H_2 . En la cuba de ataque mantenida bajo agitación se introduce igualmente 7,5 kg. de sulfato de magnesio ($SO_4Mg.7H_2O$).

25. Al terminar el ataque ácido, se añaden 10 kg. de agua y a continuación se introduce el amoniaco hasta que el pH de la masa reaccional alcance 2,8. Se añade entonces, al mismo tiempo que el amoniaco, 7,95 kg. de ácido sulfúrico al 98% de manera que el pH de la masa de eleve muy progresivamente. Se prosigue la amonización hasta que el pH de la masa alcance aproximadamente 5,2,

30.

323858



siendo la cantidad de amoníaco introducida de 6,8 kg. en total. Se añade a continuación, a la pasta obtenida, 17 kg. de cloruro de potasio al 60% de K O.

5. Se obtiene de esta forma una pasta de abono pulverizable pero conteniendo el 31% de agua.

10. Un ensayo efectuado en las mismas condiciones que las descritas anteriormente, pero utilizando un ácido nítrico más concentrado (41,6 kg. de ácido al 50% de NO H) y sin añadir agua a la terminación del ataque ácido proporciona una masa reaccional no transportable y cuya amonización es prácticamente imposible.

b).-Ensayo B1.

Se efectúa el ataque ácido en las mismas condiciones que en el ensayo A1, pero utilizando un ácido nítrico mas concentrado, sean 41,6 kg. de ácido al 50% de NO H.

15. Se efectúa a continuación la amonización remitiendo rápidamente el amoníaco en la mezcla reaccional hasta que su pH alcance 5,6. Se añade entonces 7,95 kg. de ácido sulfúrico al 98% agitando de manera que se obtenga una mezcla homogénea. Después de esta adición de ácido el pH de la masa reaccional es de 2,6.

20. A continuación se efectúa la amonización final hasta que el pH de la pasta alcance 5,2, y se añaden después 17 kg. de cloruro de potasio al 60% de K O.

De esta manera se obtiene una pasta fluida pulverizable que tiene un contenido de agua del 23%.

25. Se puede calcular, después de los resultados de los ensayos anteriores, que la cantidad de agua a evaporar para obtener una tonelada de producto comercial a partir de las pastas fluidas es de:

423 kg, para el ensayo A1

30. 275 kg. para el ensayo B1

323858



El procedimiento según la invención permite pues realizar una economía de evaporación de 148 kg. de agua por tonelada de producto terminado, y por tanto una economía del 35% con relación al procedimiento clásico.

5. El abono comercial obtenido a partir de las pastas de los ensayos A1 y B1 contienen un 10% de nitrógeno, un 10,1 de P_2O_5 asimilable, de los cuales un 3,7% es soluble en agua y un 10% de K_2O . El contenido de agua en el abono comercial es de un 1,9%.

2

EJEMPLO 2

10. Como en el ejemplo 1 se han efectuado dos ensayos comparativos.

a).- Ensayo A2.

15. Se atacan 39,5 kg. de un fosfato de Marruecos que tiene la misma composición que en el ejemplo 1, con 58,8 kg. de ácido nítrico al 41,5% de NO_3H y con 10,2 kg. de ácido sulfúrico al 98%. Este ataque está efectuado en presencia de 2 kg. de sulfato de magnesio ($SO_4Mg \cdot 7H_2O$). Se añaden 12 kg. de agua a la mezcla de ataque, se introduce amoníaco hasta que el pH de la masa reaccional alcance 2,6 y a continuación y simultáneamente, amoníaco y ácido sulfúrico de manera que el pH de la masa se eleve progresivamente: se añade así 13,7 kg. de ácido antes de que el pH de la masa alcance 3,5. Se prosigue enseguida la amonización hasta un pH de 5,1.

25. La pasta de abono obtenida tiene una fluidez conveniente pero contiene un 35% de agua.

b).- Ensayo B2.

30. El ataque ácido está realizado en las mismas condiciones que en el ensayo A2, pero utilizando 48,8 kg. de ácido nítrico al 50%, es decir introduciendo 10 kg. de agua menos en la mezcla de ataque.

323858

5



5. Se introduce a continuación amoníaco en esta mezcla hasta que su pH alcance 2,6. Se continúa y aumenta la introducción de amoníaco y se añade simultáneamente ácido sulfúrico de suerte que el pH se eleve hasta un 3,5: se han introducido, así, 2,45 kg. de ácido al 98%. Se continúa la introducción de amoníaco solo hasta que el pH de la masa alcance 5.

10. Se añaden, entonces, a la masa reaccional, 5 kg. de ácido sulfúrico al 98% lo que baja su pH a 3. Se envía de nuevo y rápidamente, amoníaco en la mezcla hasta que el pH de la misma alcance un valor de 5 y después se añaden 6,4 kg. de ácido sulfúrico, lo que baja el pH hasta 2,8 y por último se amoniza muy progresivamente hasta un pH de 5,1.

Se obtiene una pasta fluida pulverizable y que tiene un contenido de agua del 22%.

15. Las cantidades de agua a evaporar para la fabricación de una tonelada de abono comercial con el 2% de agua son pues de:

500 kg. para el ensayo A2

255 kg. para el ensayo B2

20. o sea unos 245 kg. de agua menos utilizando el procedimiento según la invención: se realiza así una economía del 49% sobre los gastos de evaporación.

25. Después del secado de las pastas de los ensayos A2 y B2, el abono comercial obtenido contiene 13,3% de nitrógeno, 13,4% de P O_{2 5} asimilable de los cuales un 6,6% es soluble en agua. El contenido en agua en el abono comercial es de un 2%.

30. Es preciso hacer notar que los valores de pH indicados en el presente texto están determinados convencionalmente de la manera siguiente: a 10 gr. de pasta de abono se añade 100 gr. de agua destilada y se agita durante 10 minutos, después de lo cual se filtra y se mide el pH sobre lo filtrado.



323858

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de Patente francesa nº P V 8968, depositada el día 12 de Marzo de 1965 y que se declaran como nuevas y de propia invención lo que

5. comprenden las reivindicaciones siguientes:

1.- Perfeccionamientos en la fabricación de abonos complejos, del tipo nitrosulfúrico, en los cuales una fracción del contenido en P O ^{2 5} es soluble en agua y según el cual se efectúa, eventualmente en presencia de una parte de la cantidad necesaria de ácido sulfúrico, el ataque nítrico del fosfato natural y la amonización de la masa de ataque, c a r a c t e r i z a d o s por el hecho de que la amonización se prosigue hasta que la masa reaccional tenga un pH superior a 4,5 introduciéndose entonces en esta masa una cantidad de ácido sulfúrico, por lo menos suficiente para hacer descender el pH de la masa por debajo de 3, pero insuficiente para hacerlo descender por debajo de 2 y que se

10. amoniza de nuevo hasta un pH superior a 4,5.

15.

2.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o s por el hecho de que las dos últimas fases de la operación son repetidas varias veces hasta que la cantidad necesaria de ácido sulfúrico haya sido introducida en su totalidad.

20.

3.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o s por el hecho de que la cantidad necesaria de ácido sulfúrico está introducida, en su totalidad, luego que la masa reaccional haya sido amonizada más allá de un pH de 4,5.

25.

4.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o s por el hecho de que la cantidad necesaria de ácido sulfúrico está añadida, en parte, durante el ataque nítrico, y el resto introducida luego que la masa reaccional haya si-

323858



do amonizada más allá de un pH de 4,5.

5. 5.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, c a r a c-
t e r i z a d o s por el hecho de que la cantidad necesaria de
ácido sulfúrico está añadida, en parte, durante el ataque nítri-
co y/o durante la amonización, estando el resto introducido lue-
go que la masa reaccional haya sido amonizada más allá de un pH
de 4,5.

10. 6.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, c a r a c-
t e r i z a d o s por el hecho de que la amonización se prosigue
hasta que el pH de la masa reaccional esté comprendido entre 5 y
7, antes de la reacidificación por el ácido sulfúrico.

7.- Perfeccionamientos en la fabricación de abonos comple-
jos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que
consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola
cara.

Madrid, a 5 de Marzo de 1966

POTASSE et ENGRAIS CHIMIQUES S.A.

P. a.

JAIMÉ INIESTA

A. P.

Enclosed: LICIA RIV PABILLA