



338874



molida, contiene, además, huellas de otros elementos, tales como manganeso, cobre, cobalto etc. A pesar de que en todo el mundo se produce mucho más acero por el proceso Siemens - Martin, que por el proceso Thomas, el uso de la escoria del alto horno Siemens - Martin, para la producción de fertilizantes, no es conocido, y esta escoria, como residuo, representa un gran problema para factorias de acero.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para posibilitar la utilización de la escoria de los hornos Siemens - Martin, para la producción de fertilizantes. Mediante el proceso, según la invención, esto se consigue lixiviando parte de escoria, de alto horno Siemens - Martin, de la cual han sido separadas las partículas de hierro, con 1,5 a 8 partes de al menos, un ácido sulfúrico al 10%, como mínimo durante 15 minutos, a una temperatura de hasta 100°C., filtrando, entonces, la mezcla obtenida, mezclando homogéneamente el material remanente, insoluble, conteniendo hasta 20% de solución disolvente, con una cantidad de fosfato crudo molido, por medio del cual se alcanza el contenido fosforoso deseado en el fertilizante acabado, y mediante molturación después del secado.

En este procedimiento la concentración del ácido sulfurico alcanza, preferiblemente, a 20 - 35% y para lixiviación de 1 parte de escoria de horno Siemens - Martin, se usan preferiblemente, entre 4 a 6 partes de ácido sulfúrico.



338874

35 El procedimiento se realiza de tal manera que la escoria del horno Siemens-Martin es primeramente mo-  
lida a un tamaño de partícula, menor de 1 mm., y después se separa el hierro, por ejemplo, mediante un separador magnético. Seguidamente la escoria es lixiviada con áci-  
40 do sulfúrico en cualquier aparato conveniente, en el cual debido a la reacción exotérmica, la temperatura de la mezcla de reacción aumenta hasta el grado deseado, o bien se incrementa más la temperatura de la reacción, mediante aplicación externa de calor.

45 Para el procedimiento según la invención, la concentración del ácido sulfúrico no es crítica, pero debe alcanzar al menos, el 10%. La relación entre temperatura de lixiviación y concentración de ácido, con el que la lixiviación es llevada a efecto, es representada en la  
50 siguiente tabla, en la cual se indican porcentajes, como resultados, de la escoria disuelta y sustancias solubles en ácido sulfúrico:

Temperatura de lixiviación °C	Concentración ácida en %					
	5	10	20	30	40	50
55 20		49,1 %	70,6 %	75,9 %	61,3%	60,2%
30		54,2 %	71,3 %	75,8 %	62,0%	61,2%
40		54,4 %	71,6%	76,2 %	62,1%	62,1%
50		55,2 %	71,2%	78,0 %	64,0%	67,1%
60		57,0 %	75,1%	80,2%	68,4%	68,9%
60 70 á 80	7,5%	63,8 %	84,6%	90,1%	81,2%	88,0%

La temperatura de 70 a 80 °C se alcanza por reac-

338874



ción exotermica en la lixiviación, lo cual es muy importante para fines prácticos. En la tabla puede verse que la concentración óptima de ácido sulfúrico es entre 20 y 35%.

65                    Para el procedimiento de acuerdo con la invención, el tiempo de lixiviación no es crítico. Así al lixiviar 10 Kg. de escoria, con 20 Kg. de un ácido sulfúrico a 98% y 49 litros de agua a la temperatura de 100 °C, en 30 minutos se obtienen 75,2% de manganeso lixiviado y en  
70 60 minutos                    83,7% de manganeso lixiviado.

Para el procedimiento según la invención, la relación de escoria: ácido, no es crítica, pero a la relación 1 : 1 se obtiene una masa pulposa que no es apropiada para  
75 ulterior tratamiento. Relaciones por debajo de 1 : 8 no son apropiadas tampoco, ya que la solución lixiviante está demasiado diluida y la explotación ulterior de la misma se hace onerosa.

Lixiviando la escoria con ácido sulfúrico acabado, la mezcla es filtrada, preferiblemente mediante una centrífuga. El filtrado no debe ser demasiado fuerte con el fin de  
80 que, después del filtrado, queden en la escoria lixiviada hasta el 20% de las sales disueltas, contenidas en la solución lixiviante, principalmente sulfatos de manganeso y magnesio, y ácido sulfúrico que no ha reaccionado con los  
85 dientes de la escoria.

Después de filtrar la solución lixiviante, es utilizada para la recuperación de sales de manganeso, por cualquiera de los procesos conocidos.

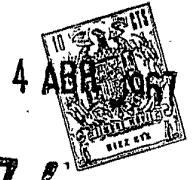
La escoria lixiviada conteniendo hasta 20% de solución lixiviante, se mezcla homogéneamente con fosfato crudo,  
90

338874



bien molido, que no contenga partículas mayores de 1 mm. si es posible, La cantidad de fosfato añadido se determina, por una parte, por el contenido de fósforo en el fosfato en bruto añadido y, por otra parte, mediante la consideración del contenido deseado de fósforo, en el fertilizante preparado. A la proporción de 40 partes de escoria lixiviada ( como substancia seca) a 60 partes de fosfato en bruto, conteniendo alrededor del 30% de  $P_2O_5$ , se obtiene, por ejemplo un fertilizante con el 18% de  $P_2O_5$  habitual.

Al mezclar la escoria lixiviada con el fosfato en bruto, el ácido sulfúrico contenido en la escoria, reacciona con una parte de fosfato de tricálcio del fosfato en bruto, lo que conduce a la formación de varias formas, empezando por el fosfato monocálcico, soluble al agua, hasta el fosfato dicálcico y precipitado de fosfato tricálcico con ión fosfato, apenas soluble, así como a otros componentes no identificados, similares a los de la escoria molida básica de Thomas. La ventaja del fertilizante obtenida por el proceso de la invención, reside precisamente en el hecho de que solamente una parte del fósforo hay que encontrarlo en la forma de dihidrogenfosfato ión, el cual reacciona inmediatamente en el suelo, mientras que el hidrogenfosfato y fosfato - iones, al igual que otros componentes fosforosos reaccionan gradualmente, permitiendo a las plantas la mayor explotación posible del mismo.



338874

120

En la reacción del ácido sulfúrico libre, con el fosfato tricálcico, sulfatos solubles de manganeso, - magnesio, y otros elementos, permanecen inalterables como tales en el fertilizante. Entre ellos, los de manganeso y magnesio son los mas importantes, puesto que son indis-

125

pensables para la vida de las plantas. De otros importantes micro-elementos contenidos en la escoria de hornos - Siemens-Martín, hay que mencionar tambien el cobalto, boro, molibdeno, vanadio, titanio, cromo, cobre y cinc.

130

A la reacción del ácido sulfúrico contenido en la escoria y el fosfato bruto, le acontece una reacción - exotérmica, como consecuencia de la cual la masa queda - seca generalmente y puede, entonces, ser molida al grado de finura deseado o requerido, tal como es usual para fertilizantes similares y otros.

135

Habida cuenta de lo anteriormente mencionado, resulta comprensible que la cantidad de ácido sulfúrico - remanente en material insoluble, despues del filtrado, no necesita alcanzar un grado requerido para la conversión - del fosfato tricálcico, contenido en el fosfato bruto, en fosfato monocálcico. Si esta cantidad alcanza a menos del 20%, de la cantidad teórica dicha de ácido sulfúrico, el fertilizante obtenido contiene menos sulfatos solubles, - y la acción del mismo va a ser temporalmente alargada, - lo cual es otro aspecto del proceso, según la invención.

140

145

Considerando el hecho de que la escoria de hornos Siemens-Martín, similarmente a otras escorias metalúr-



- 7 - 338874

150 gicas, contiene parte prevalente de azufre en forma de -  
sulfuro combinado, prevalentemente con manganeso, median-  
te mezcla directa de dicha escoria con el fosfato bruto,  
puede conseguirse el mismo efecto de formación de ácido  
fosfórico en compuestos de diferentes estabilidades. Por  
acción catalítica de manganeso, este azufre es gradual-  
mente oxidado y, junto con la humedad del aire y/o del -  
suelo, forma ácido sulfúrico en cantidades exactamente nece-  
sarias para la formación de una mezcla de compuestos fos-  
forosos, con diferentes solubilidades. En este caso, tam-  
bien la acción del fertilizante ajustado al contenido ha-  
bitual de pentóxido fosforoso, será temporalmente exten-  
dida, y representa otro aspecto del proceso según la in-  
vención.

160 Es comprensible que microelementos útiles en  
forma de materiales concentrados o en forma de materiales  
brutos, conteniendo dichos microelementos, pueden ser aña-  
didos a las materias brutas, a los materiales tratados, -  
o a los materiales acabados, respectivamente. En el pri-  
mer caso, los microelementos tratados arriba, indispensa-  
bles para la vida de las plantas, son los indicados; son  
añadidos teniendo en cuenta la composición particular de  
la escoria utilizada, o bien en atención a los requeri-  
mientos particulares de las plantas a ser cultivadas.

170 Además, a las materias brutas, materias tra-  
tadas, o material acabado, respectivamente, puede añadir-  
se calcio en la forma de caliza, cal, materias industria-



les de deshecho, conteniendo calcio, en forma apropiada. Esto se hace cuando la adición de calcio resulta conveniente debido a la acidez del suelo a ser fertilizado.

175

La invención es descrita ampliamente por los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1.-

180 10 kg. de escoria de horno Siemens-Martin, con un tamaño de partícula de menos de 1 mm., de la cual se ha separado el hierro, son mezclados con 50 kg. de un ácido sulfúrico al 20%. La temperatura de la mezcla aumenta a 70° C. La mezcla es mezclada durante 45 minutos y después centrifugada. El resto, conteniendo 15% de la solución de lixiviación, es mezclado con 15 kg. de fosfato bruto, conteniendo 30% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y un tamaño de partícula menor de 1 mm. La mezcla se calienta y el agua se evapora. Después de 2 horas la mezcla es molturada.

185

Ejemplo 2.-

190 10 kg. de escoria Siemens-Martin de un tamaño de partícula inferior a 1 mm., de la cual se ha separado el hierro, son mezclados con 20 kg. de un ácido sulfúrico al 40%. La temperatura de la mezcla aumenta a 85° C. La mezcla es mezclada durante 25 minutos y después centrifugada. El resto, conteniendo 10% de la solución lixivante, es mezclada con 15 kg. de fosfato bruto, conteniendo 30% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y un tamaño de partícula inferior a 1 mm. La mezcla se calienta y el agua se evapora. Después de 2 horas la mezcla es molturada.

195



338874

200

Ejemplo 3.

10 kg. de escoria Siemens-Martin de un tamaño de partícula inferior a 1 mm., de la cual se ha separado el hierro, son mezclados con 70 kg. de un ácido sulfúrico al 15%. La temperatura de la mezcla aumenta a 50° C. mediante suministro externo de calor se incrementa el calentamiento hasta 95° C. A esta temperatura la mezcla es mezclada durante una hora y entonces centrifugada. El resto conteniendo 20% de la solución de lixiviación se mezcla con 16kg. de fosfato en bruto conteniendo 30% de  $P_2O_5$  y un tamaño de partícula menor de 1 mm. Después de 3 horas la mezcla es molturada.

210

Ejemplo 4.

10 kg. de escoria Siemens-Martin, de la cual se ha separado el hierro, son mezclados con 15 kg. de fosfato bruto, conteniendo 30% de  $P_2O_5$ , y molido.

215

Con el fertilizante producido según la invención sin adición de suplemento, se efectuó el abonado experimental de trigo, cebada, avenas, soja, maíz, remolacha, patatas, y pradera. Para comparación, se usaron para los mismos cultivos, cantidades iguales de superfosfato, de escoria básica molida Thomas, y Mikrofos (fosfato en bruto finamente molido).

220

Los experimentos probaron que, con los cereales y con la soja, los resultados de abonar con fertilizantes de acuerdo con la invención, son, por lo menos, equivalentes a los del abonado con superfosfato y escoria

225



básica molida Thomas, y considerablemente mejores que -  
los obtenidos mediante Mikrofos. Con el maiz y la remola-  
cha, los resultados de abonar con fertilizante, según la  
230 invención, son algo mejores que los del abonado con super-  
fosfato y escoria básica Thomas, y considerablemente mejo-  
res que los obtenidos con Mikrofos. Con patatas y en la  
pradera, los resultados del fertilizante según la inven-  
ción, son, expresivamente mejores que los obtenidos con -  
235 el abonado de Superfosfato, escoria básica molida Thomas,  
y Mikrofos.

N O T A

En esta Patente de Invención se reivindica:

1.- Procedimiento para producir fertilizante  
240 fosforoso de la escoria de hornos Siemens-Martin, carac-  
terizado por la lixiviación de 1 parte de escoria de hor-  
nos Siemens-Martin, de la cual, el hierro metálico ha si-  
do separado, con 1,5 a 8 partes de un ácido sulfúrico de,  
al menos, 10% de concentración, durante, como mínimo, 15  
245 minutos, a una temperatura de hasta 100° C, filtrando des-  
pues la mezcla obtenida, mezclando homogéneamente el ma-  
terial remanente, insoluble, conteniendo hasta el 20% de  
la solución disolvente, con una cantidad de fosfato en -  
bruto molido, por medio de lo cual se consigue el conteni-  
250 do de azufre deseado en el fertilizante acabado y, final-  
mente, molturando despues del secado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, -  
caracterizado porque la concentración del ácido sulfúrico



alcanza preferiblemente, del 20 al 35% y que para la li-  
255 xiviación de 1 parte de escoria de horno Siemens-Martin,  
se usan, preferiblemente, de 4 a 6 partes de ácido sul-  
fúrico.

3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindi-  
caciones 1 y 2, caracterizado porque la cantidad de áci-  
260 do sulfúrico remanente en el material insoluble, después  
delfiltrado, alcanza a menos del 20% de la cantidad re-  
querida para la conversión de fosfato de tricalcio, con-  
tenido en el fosfato en bruto, en el fosfato monocálcico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
265 caracterizado porque el ácido sulfúrico necesario, es ob-  
tenido por oxidación catalítica de sulfuros contenidos  
en la escoria, por los cuales, durante la mezcla de com-  
ponentes del fertilizante y después de ello, tiene lugar  
la formación de los componentes apropiados del ácido fos-  
270 fórico.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4  
caracterizado porque los microelementos en forma de con-  
centrado o en forma de materiales brutos, conteniendo di-  
chos microelementos, son añadidos a los materiales brutos  
275 a los materiales tratados, o bien a los materiales acaba-  
dos respectivamente.

6.- Procedimiento de acuerdo con las reivindica-  
ciones 1 a 5, caracterizado porque calcio en forma de ca-  
liza, cal, o materiales industriales de deshecho, contiene  
280 do calcio, son añadidos a los materiales brutos, a los ma-  
teriales tratados, o a los materiales acabados respectiva-  
mente. Y



338874

7.- " PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR FERTILIZANTE  
FOSFOROSO DE LA ESCORIA DE LOS HORNOS SIEMENS - MARTIN "  
285 de conformidad en un todo en lo esencial y fines indus -  
triales a lo descrito en la precedente memoria descripti  
va.

Esta memoria consta de DOCE hojas escritas o  
mecanografiadas por una sola cara a doble espacio en  
287 lineas.

Madrid, 4 ABR. 1967

Por autorización del interesado