



P - 34.953

Pat. Dr. Ha./Nº1.

Memoria descriptiva

339549

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Hans-Böckler-Allee 20, Hannover,
República Federal Alemana.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
FERTILIZANTES DE FOSFATO CALCINADO".

(31.5.67)



Los fosfatos de calcio que aparecen en la naturaleza, los cuales consisten principalmente en fluor-apatito, pueden ser convertidos, según es conocido, en abonos de fosfato con buena actividad, mediante un procedimiento de calcinación. Como agentes de disgregación se utiliza en la técnica carbonato de sodio y determinadas cantidades - según el contenido de ganga - de dióxido de silicio. Las temperaturas de calcinación, a las que se sinterizan fuertemente las mezclas de partida, están usualmente entre 1100 y 1300°C. Los fosfatos de calcio, también denominados fosfatos brutos, son disgregados para obtener un silico-fosfato de sodio y calcio. El componente de ácido fosfórico de los productos obtenidos se encuentra en una forma bien absorbible por las plantas. Como medida o escala de valoración para la calidad del abono sirve la magnitud de la solubilidad del P_2O_5 de los mismos en una solución al 2% de ácido cítrico, en una solución de citrato de amonio y en solución amoniaca de citrato de amonio, que es denominada también solución de Petermann. Los productos finales contienen entre 27 y 30% en peso de P_2O_5 . Los abonos que contienen potasio son preparados a partir de los mismos usualmente por simple adición o mezclado de sales de potasio, tales como cloruro de potasio.

Se ha propuesto ya también emplear, en calidad de agente de disgregación, carbonato de potasio, en lugar de carbonato de sodio. Sin embargo, hasta hoy día no se ha desarrollado ningún procedimiento técnico para la fabricación de un fosfato calcinado con potasio. Las causas de esto se encuentran no solo en la parte económica, sino también en la parte técnica y de procedimiento. El procedimiento



to descrito en la patente francesa 1.189.773, según el cual se debe disgregar mediante carbonato de potasio, a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo entre 550 y 900°C, tiene, aparte del muy largo tiempo de reacción, la gran desventaja de necesitar una muy considerable cantidad de álcali. El gran exceso de álcali produce además posteriormente, en la utilización del producto, diversas dificultades.

Junto con la utilización de carbonatos alcalinos se ha propuesto también el empleo de hidróxidos alcalinos. Sin embargo no se ha hecho conocer ninguna realización técnica de una disgregación con hidróxidos alcalinos. Las investigaciones de los solicitantes han mostrado que aparecen complicaciones totalmente desusadas cuando se intenta una disgregación con hidróxidos alcalinos en el horno rotatorio técnico. La fácil volatilidad de los hidróxidos alcalinos a temperaturas superiores, especialmente la del hidróxido de potasio, y su extremada basicidad, plantean problemas de tipo técnico y de procedimiento. Aparecen considerables pérdidas de álcalis, y el material del horno es fuertemente atacado. Durante el funcionamiento del horno se forman además fuertes aglomeraciones, deposiciones y similares, que hacen imposible un funcionamiento normal del horno. Todavía más difíciles son las condiciones cuando se intenta emplear soluciones acuosas de hidróxido alcalino directamente para la disgregación por calcinación. Las mezclas de partida, fabricadas a partir de soluciones de hidróxidos alcalinos, tal como resultan por ejemplo en la electrolisis de álcalis, de fosfato bruto y de arena, poseen un estado de líquido a lodoso o, en el mejor de los casos, un



éxito especial soluciones al 45-65% en peso. Además de esto, se pueden emplear soluciones de hidróxido alcalino de menor concentración, hasta aproximadamente de 30% en peso, cuando se realiza un tratamiento correspondientemente intenso de las mismas con los gases de escape calientes del horno. Se emplearán soluciones de mas de 65% en peso de hidróxido alcalino, por ejemplo soluciones de hasta 80% en peso de hidróxido alcalino, cuando se haya previsto una acción mas corta de los gases de escape del horno. Como soluciones de hidróxido alcalino son apropiadas soluciones de hidróxido de sodio, soluciones de hidróxido de potasio y mezclas de los mismos.

También es ventajoso el hecho de que se pueden aprovechar el dióxido de carbono que se libera en el procedimiento de calcinación y el calor de los gases de escape que abandonan el horno. También es muy favorable el hecho de que mediante las soluciones de hidróxido alcalino se absorben los compuestos alcalinos, que no han reaccionado y que se encuentran en el horno, pudiéndose evitar mayores pérdidas especialmente en el caso del hidróxido de potasio fácilmente volátil. Simultáneamente tiene lugar una visible separación de las partículas de polvo y una absorción de los gases de combustión perjudiciales, de manera que eventualmente se hace superflua incluso una purificación mecánica adicional o de otro tipo de los gases de escape. Los componentes separados actúan además todavía mas favorablemente sobre la calidad de los productos que han de ser conducidos al procedimiento de calcinación.

El presente procedimiento consiste en dos etapas. En la primera etapa se preparan productos apropiados para



el procedimiento de calcinación a partir de una solución
concentrada de hidróxido alcalino, del fosfato bruto y de
la cantidad necesaria de ácido silícico haciendo actuar los
gases de escape del horno. En la segunda etapa se convier-
5 ten subsiguientemente los productos por calcinación en el
abono de fosfato calcinado. Para el procedimiento de calci-
nación se obtienen productos muy apropiados en forma de
gránulos, convirtiendo soluciones acuosas aproximadamente
al 30-60% en peso de hidróxido alcalino, antes del mezcla-
10 do con el fosfato bruto y la cantidad necesaria de ácido
silícico, con los gases de escape del horno calientes,
que contienen dióxido de carbono y que resultan en el pro-
cedimiento de calcinación, en suspensiones acuosas que con-
tienen aproximadamente 65 a 75% de carbonato alcalino, y
15 mezclando estas suspensiones, sin enfriamiento, con el fos-
fato bruto y el ácido silícico, con simultánea granulación.
La concentración de la solución de hidróxido alcalino que
se emplea no es de importancia esencial. En un aparato apro-
piado, las soluciones son carbonizadas con los gases de es-
20 cape calientes que abandonan el horno en el procedimiento
de calcinación, los cuales llevan consigo el dióxido de car-
bono que resulta en la reacción. Mediante el calor que se
libera en la reacción se verifica simultáneamente una con-
centración de la solución de carbonato alcalino, la cual es
25 mejorada aún más mediante el calor introducido simultánea-
mente con los gases de escape. Se continúa la carboniza-
ción y concentración de la lejía hasta que se obtiene una
suspensión o solución acuosa aproximadamente al 65-75% en
peso de carbonato alcalino. Generalmente, a estas concentra-
30 ciones se presentan suspensiones, ya que el límite de satu-

(1.6.67)

339549



ración de las soluciones calientes ha sido superado y una parte del carbonato alcalino precipita en forma de pequeños cristallitos. Las concentraciones finales pueden ser alcanzadas generalmente sin aportación adicional de calor, cuando las concentraciones de partida de las soluciones de hidróxido alcalino se encuentran entre 30 y 60% en peso, especialmente entre 45 y 55% en peso. Sin embargo, se pueden utilizar también concentraciones mayores y menores de hidróxido alcalino.

10 Las suspensiones de carbonato alcalino muy concentradas, todavía calientes, así obtenidas, son subsiguientemente mezcladas íntimamente sin enfriamiento, con el fosfato bruto y el ácido silícico (arena) necesario, teniendo lugar una granulación. De esta manera se logra que la carga del horno pueda ser calentada de manera uniforme. 15 La aptitud de la mezcla para ser granulada depende de la concentración de la suspensión acuosa de carbonato alcalino que se mezcla. Si la concentración de la solución o suspensión de carbonato alcalino es demasiado pequeña, se obtiene solo una mezcla pastosa, que forma en el horno grandes pellas. Entonces, pueden aparecer fácilmente perturbaciones en el funcionamiento del horno y se obstaculiza o impide la completa disgregación de la mezcla. Se obtienen buenos gránulos cuando se emplean, tal como ya se 25 ha indicado anteriormente, suspensiones de carbonato alcalino aproximadamente al 65-75% en peso. Una menor proporción de hidróxido alcalino en la suspensión acuosa de carbonato alcalino no se muestra posteriormente desventajosa en el procedimiento del horno. Se aconseja esta forma de procedimiento especialmente cuando se utiliza hidróxido de 30



potasio en calidad de agente de disgregación.

Si se parte de soluciones mas concentradas de hidróxido alcalino, por ejemplo de soluciones acuosas de hidróxido alcalino de mas de 60% en peso, se obtienen también gránulos apropiados, mezclando y granulando las soluciones acuosas concentradas de hidróxido alcalino con fosfato bruto y la cantidad necesaria de ácido silícico, y tratando los gránulos obtenidos con los gases de escape, que contienen dióxido de carbono, procedentes del procedimiento del horno rotatorio. Esta forma del procedimiento es especialmente apropiada cuando se utiliza hidróxido de sodio como agente de disgregación. Se realiza una granulación de las mezclas solo cuando el contenido de hidróxido alcalino de las soluciones acuosas de hidróxido alcalino se encuentra entre 60 y 80% en peso, preferiblemente entre 65 y 75% en peso. Fosfatos brutos de tierra blanda, por ejemplo los de determinadas procedencias de Africa del Norte, pueden ser granulados ya con soluciones de hidróxido alcalino de 60% en peso, por el contrario, apatitos mejor cristalizados necesitan soluciones más concentradas.

Es especialmente importante el subsiguiente tratamiento con los gases de escape del horno que contienen dióxido de carbono. En efecto, si no se efectúa dicho tratamiento separado, los gránulos brillantes mantienen un estado blando y comienzan a aglomerarse inmediatamente después de la incorporación en el horno rotatorio caliente, y a formar fuertes deposiciones en las paredes del horno. Mediante la reacción con el dióxido de carbono, que por ejemplo se puede realizar igualmente en el aparato de mezcla, los gránulos son endurecidos exteriormente de manera sorprendente, de manera tal que pueden ser fácilmente manipulados me-

(1.6.67)

330549



canicamente y pueden ser incorporados en el horno. La duración del tratamiento con el gas depende del grado en que debe ser endurecida la capa exterior de los gránulos. Con duración creciente del tratamiento crece la capa dura de los gránulos, de manera que aumenta continuamente la dureza total de los gránulos. Según las exigencias mecánicas, que se establecen para los gránulos a lo largo del camino de fabricación se puede extender la duración de la reacción entre unos pocos minutos y hasta una hora. Naturalmente, desempeña un papel en esto la proporción de la cantidad introducida de dióxido de carbono con la cantidad de mezcla de partida granulada por unidad de tiempo. También son factores influyentes el tamaño de los gránulos y el buen mezclado durante el tratamiento. Los gases de escape que contienen dióxido de carbono pueden ser introducidos en el producto de reacción, además de a temperatura elevada, también a la temperatura usual. Los gránulos así tratados están exteriormente secos y pueden ser almacenados por ejemplo en depósitos de suministro, sin que se deba temer la formación de aglomeraciones.

Se obtienen también productos granulados bien configurados mezclando soluciones acuosas al 40-60% en peso de hidróxido alcalino con fosfato bruto y la cantidad necesaria de ácido silícico y secando y carbonizando las mezclas líquidas a pastosas, en un secador por pulverización, con los gases de escape del procedimiento del horno rotatorio. En la atmósfera caliente del secador por pulverización se evapora prácticamente toda la cantidad de agua y, lo que es también especialmente importante, el hidróxido alcalino se convierte en carbonato alcalino. El efecto de que la

(1.6.67)

339549



mezcla de partida resulte en una forma bien susceptible de ser transformada, es atribuido en primer lugar al hecho de que junto con la carbonización del hidróxido alcalino presente, tiene lugar también una absorción o recogida de las partículas de polvo que llegan al secador por pulverización procedentes del horno rotatorio técnico. Estas partículas de polvo ejercen una acción solidificadora sobre la mezcla. La densidad aparente del producto obtenido, que está compuesto por partículas de finas a gruesas, es por lo tanto también extraordinariamente alta. Generalmente, en procedimientos de secado por pulverización se obtienen solo densidades aparentes muy por debajo de 0,5 kg/litro. Por el contrario, de acuerdo con el procedimiento aquí indicado se logra una densidad aparente dentro del orden de magnitud de 0,8 kg/1. Unido a esto, también la densidad del producto compactado es correspondientemente mas alta.

La concentración de las soluciones acuosas de hidróxido alcalino que se emplean puede variar dentro de amplios límites. Para no tener que evaporar demasiado agua se utiliza en lo posible una solución acuosa de hidróxido alcalino al 40-60% en peso preferiblemente al 45-55% en peso. Se pueden emplear difícilmente concentraciones mayores de lejía, ya que una viscosidad demasiado alta de la mezcla de partida dificulta el transporte de la misma al secador por pulverización.

Se obtienen también productos bien calcinables preparando mezclas de líquidas a lodosas a partir de soluciones acuosas al 40-70% en peso de hidróxido alcalino, de fosfato bruto y de la cantidad necesaria de ácido silí-



cico, y aplicando éstas en capa delgada de aproximadamente 5 a 25 mm sobre un sustrato o base de material inerte, y secando con los gases de escape calientes del horno a temperaturas entre 150 y 250°C. Una condición para que el procedimiento se pueda llevar a cabo consiste en que el sustrato o base, sobre el cual debe ser secada la mezcla de disgregación, no reaccione con los componentes de la reacción a las temperaturas de secado. Aparte de que sinó podrían penetrar en el producto final impurezas indeseables, también se perjudicaría la fácil aptitud del producto seco para ser desprendido.

Como materiales para el sustrato se consideran por lo tanto, sobre todo, politetrafluoretileno, níquel o aceros especiales. El sustrato puede tener la forma de cajas o chapas planas. Generalmente se preferirán placas o bandas móviles. Las mezclas son incorporadas sobre el sustrato en forma de gotas o en capa ancha. El secado propiamente dicho se puede realizar en un horno de tunel o elemento similar. Las mezclas circulan en contracorriente con una corriente de gas caliente aproximadamente 150 a 250°C. También en este caso es especialmente ventajosa la utilización de los gases de escape calientes del horno, ya que la parte de polvo y el dióxido de carbono de estos gases favorecen la solidificación de la mezcla.

Es importante sobre todo el hecho de que se mantenga un espesor de capa de la mezcla de aproximadamente 5 a 25 mm. En efecto, el procedimiento de secado está unido con una modificación de la mezcla de partida. En el interior de la misma se forman finas burbujas, que comunican una naturaleza porosa a la masa que resulta cada vez más



sólida. Este efecto es muy importante para la ulterior transformación, ya que el material del horno rotatorio mantiene su forma exterior - aparte de una sinterización - y no tiende a adherirse a las paredes del horno. Preferiblemente se mantiene un espesor de capa entre 10 y 20 mm. En el momento en que la masa está secada, se la desprende del substrato, o se la deja caer en el punto de inversión de la banda. Si la mezcla que ha de ser secada es incorporada en forma de gotas, la sustancia seca se presenta en forma de laminillas y puede ser introducida sin más en el horno rotatorio técnico para la calcinación. Cuando se incorpora la mezcla en capa ancha, resultan placas que pueden ser desmenuzadas fácilmente en forma de pequeños trozos, y pueden ser transformados ulteriormente en esta forma.

Para obtener un fosfato calcinado activo como abono, es importante el hecho de que los componentes se encuentren en una determinada proporción molar unos con otros y, se han de añadir 1,2 a 1,5 moles de Me_2O (óxido alcalino) por 1 mol de P_2O_5 . La proporción molar de P_2O_5 : SiO_2 de la mezcla deberá estar entre 1:0,1 y 1:0,9, preferiblemente entre 1:0,6 y 1:0,8. La proporción de SiO_2 de la mezcla deberá ser dosificada, de manera que fije, en forma de Ca_2SiO_4 , la proporción de CaO que sobrepasa la proporción molar $2CaO:1P_2O_5$. Si el contenido de ácido silícico del fosfato bruto no corresponde a esta proporción molar, se añade, en forma de arena, la cantidad de ácido silícico todavía necesaria.

La calcinación se puede realizar en un horno rotatorio usual. La disgregación completa se verifica en la zona de calcinación del horno hasta una temperatura máxi-



ma entre 1000 y 1300°C, preferiblemente entre 1050 y 1250°C. Si se emplea hidróxido de potasio como componente de disgregación, la calcinación se verifica entre 1050 y 1150°C. En este caso, se prefieren los 1130°C como temperatura máxima de disgregación. Si sirve hidróxido de sodio como agente de disgregación, se trabaja preferiblemente entre 1100 y 1200°C. El tiempo total de permanencia en el horno rotatorio es de aproximadamente 1 a 1,5 horas, y el procedimiento de calcinación propiamente dicho necesita aproximadamente 15 minutos. Después de la calcinación, el fosfato disgregado es enfriado y eventualmente molido.

Los fosfatos calcinados fabricados según este método constituyen valiosos abonos. Los fosfatos calcinados con potasio poseen, con 50% en total de P_2O_5 y K_2O , un contenido extraordinariamente alto de material nutritivo total. Ya que, además de esto, el calcio se presenta en forma activa como base, estos abonos son especialmente apropiados para suelos o tierras pobres en cal. El P_2O_5 se presenta prácticamente disgregado de forma total.

El álcali es soluble en agua solo en una parte mas o menos pequeña. Hay que hacer resaltar especialmente el favorable comportamiento del abono de fosfato y potasio fabricado de esta manera. La parte de K_2O soluble en agua asciende a aproximadamente 15 a 20% del K_2O total. Solo al absorberse el P_2O_5 por la tierra o por las plantas se disuelve simultáneamente despacio el restante K_2O , de manera que se produce una acción mas larga del potasio como abono en comparación con los otros abonos usuales de sales de potasio, los cuales según es conocido son fácilmente solubles. Además de esto, el fosfato puede ser bien



molido y ser convertido con poca cantidad de agua en gránulos duros resistentes a la abrasión. Una adición de sal de potasio puede hacer variar en mayor o menor extensión el contenido de K_2O del abono de fosfato calcinado.

5 Ejemplo 1.- 83,2 kg de una solución acuosa al
50% en peso de hidróxido de potasio fueron tratados con los gases de escape de un horno rotatorio, en el cual se había realizado en el momento del ensayo una disgregación por calcinación de una mezcla de fosfato bruto, carbonato
10 de potasio y ácido silícico, en un grado tal que se formó una suspensión de K_2CO_3 al 69,9% en peso. Solo una cantidad mas pequeña del potasio, de 6,2%, se presentaba todavía en forma de hidróxido de potasio. La suspensión caliente,
15 en la que se encontraban también las partes de polvo de los gases de escape del horno, fué bien mezclada acto seguido con 100,0 kg de un fosfato bruto de Africa del Norte, que contenía 37,6% de P_2O_5 , 50,8% de CaO , 3,8% de F así como 2,1% de SiO_2 , y 8,0 kg de arena (con 98% de SiO_2).
20 Resultó un granulado finamente dividido, que fué conducido al horno rotatorio, con cuyos gases de escape fué carbonizada y concentrada la lejía de potasa, y allí fué calcinado hasta una temperatura máxima de $1130^{\circ}C$. El tiempo de permanencia en el horno fué de aproximadamente 30 minutos, y el tiempo de calcinación de aproximadamente 15 minutos.
25 El producto ligeramente sinterizado podía ser bien molido y contenía 26,4% de P_2O_5 así como 23,6% de K_2O . El P_2O_5 era soluble en un 100% en solución de ácido cítrico al 2%, en un 96% en solución de citrato de amonio y en un 98% en la solución de Petermann. El K_2O se disolvía en
30 agua en un 18%.

339549



Ejemplo 2.- 100 kg de un fosfato bruto de Africa del Norte, con 37,4% de P_2O_5 , 50,8% de CaO y 2,1% de SiO_2 , fueron mezclados con 8 kg de arena (con 98% de SiO_2). Con funcionamiento continuo de los dispositivos de mezcla y agitación, se añadieron 42,2 kg de una solución acuosa de hidróxido de sodio a una temperatura de 80°C y al 70% en peso. Resultaron gránulos bien configurados, de aproximadamente 3 a 15 mm de tamaño, con pequeña resistencia mecánica. Continuando la agitación, se condujo sobre la mezcla, en recipiente abierto, dióxido de carbono en forma de gases de escape del horno procedentes del procedimiento de horno rotatorio, enturbiándose la superficie de los gránulos inicialmente brillantes, y adoptando en el transcurso del tiempo un estado seco. Simultáneamente, se hizo observable una clara reacción térmica. Después de un tratamiento de 20 minutos, se interrumpió la introducción de dióxido de carbono. Los gránulos eran muy duros y habían resultado exteriormente secos. La sustancia granulada y endurecida fué incorporada subsiguientemente en un horno tubular rotatorio semitécnico, y fué calcinada hasta una temperatura máxima de 1150°C. El fosfato calcinado obtenida contenía 28,8% de P_2O_5 y 39,2% de CaO. El P_2O_5 era soluble en un 99% en solución de ácido cítrico al 2%, en un 97,8% en la solución de Petermann, y en un 96,5% en la solución neutra de citrato.

Ejemplo 3.- 1000 kg de un fosfato bruto de Africa del Norte con 37,4% de P_2O_5 fueron mezclados con 829 kg de solución acuosa el 50% en peso de hidróxido de potasio y 80 kg de arena, y se introdujeron en un secador por pulverización, que fué calentado con los gases de escape del



horno de un procedimiento de horno rotatorio técnico. La
mezcla lodosa fué secada mediante los gases de escape ca-
lientes que contenían dióxido de carbono, y simultáneamen-
te el hidróxido de potasio empleado fué transformado en
5 carbonato de potasio. El producto seco, que poseía una den-
sidad aparente de 0,83 kg/l y una densidad de producto
compactado de 1,2 kg/l, fué introducido en un horno rota-
torio semitécnico, y fué calcinado hasta una temperatura
máxima de 1130°C. No aparecieron durante el funcionamiento
10 del horno ni mayores aglomeraciones ni deposiciones sobre
las paredes del horno. El producto enfriado y molido con-
tenía 26,4% de P_2O_5 y 23,7% de K_2O . el P_2O_5 era soluble en
un 100% en solución de ácido cítrico al 2%, en un 95,8%
en solución de citrato de amonio y en un 96,6% en solución
15 de Petermann.

Ejemplo 4.- 1000 kg de un fosfato bruto de Africa
del Norte, con 37,4% de P_2O_5 , fueron mezclados con 80 kg
de arena y 830 kg de una solución acuosa al 50% en peso
de hidróxido de potasio. La suspensión obtenida era fácil-
20 mente fluida, de manera que podía ser aplicada sin dificul-
tad sobre una banda continua de Teflon, en forma de peque-
ñas gotas con un diámetro de aproximadamente 15 a 20 mm.
La banda de Teflon se desplazaba continuamente a través
de un horno secador, calentado por gas de escape del hor-
no, en el cual la mezcla fué calentada hasta una tempera-
25 tura de 200°C. En el extremo del horno, la banda fué de-
vuelta a la parte de carga mediante un rodillo de inver-
sión. La mezcla secada se desprendió de la banda en forma
de laminillas. Estas laminillas eran interiormente poro-
sas y poseían una densidad aparente de 0,5 kg/l. Fueron
30



incorporadas de manera continua en un horno rotatorio semitécnico, revestido con un recubrimiento básico, y allí fueron calcinadas hasta una temperatura máxima de aproximadamente 1120°C. Después de enfriar en un tambor de refrigeración, el producto acabado fue molido. Contenía 26,4% de P_2O_5 y 24,1% de K_2O . La solubilidad del P_2O_5 del producto era de 98,9% en solución de ácido cítrico y de 95,9% en solución de Petermann.

Ejemplo 5.- Una mezcla de partida, preparada como el Ejemplo 4, fue aplicada en capa ancha sobre una banda sin fin de acero especial. La banda fue conducida a través de un secador calentado con gas de escape del horno. Al calentar hasta 200°C como máximo, la masa solidificó despacio con expansión. Al conducir la banda alrededor del rodillo de inversión cambio de dirección, la mezcla se desprendió en forma de placas del substrato o base. A causa de su naturaleza porosa, las placas pudieron ser desmenuzadas fácilmente en pequeños trozos. La densidad aparente era de 0,59 kg/l. La mezcla de partida secada y troceada fue incorporada subsiguientemente en un horno rotatorio semitécnico, revestido con un recubrimiento básico, y fue calcinada hasta una temperatura máxima de 1130°C. No se observaron en este caso ni adherencias ni aglomeraciones. El fosfato calcinado pudo ser bien desmenuzado y triturado después del enfriamiento. Contenía 26,3% de P_2O_5 así como 23,9% de K_2O . Las solubilidades del P_2O_5 eran de 98% en solución de ácido cítrico y de 96,1% de solución de Petermann.

Ejemplo 6.- La misma mezcla de partida del Ejemplo 4 fue aplicada sobre una chapa plana de níquel hasta



un espesor de capa de 15 mm. Las chapas fueron introduci-
das entonces en un secador calentado con gas de escape
del horno. A 200°C, la mezcla se transformó en una torta
porosa, que se desprendía fácilmente del substrato o base,
5 y podía ser desmenuzada en pequeños trozos sin formación
de polvo digna de mención. En un horno tubo rotatorio se-
mitécnico, revestido con un recubrimiento básico, el pro-
ducto desmenuzado fué calcinado hasta una temperatura máxi-
ma de calcinación de 1130°C. El producto calcinado salió
10 del horno de nuevo aproximadamente con el mismo estado
exterior con que fué incorporado. El producto contenía
26,4% de P_2O_5 y 23,8% de K_2O . Las solubilidades de P_2O_5
eran de 99,1% en solución de ácido cítrico y de 97,1% en
solución de Petermann.

15 La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en la República Federal Alemana con fecha 21 de abril
de 1966, bajo el número K59051 IVa/16; con fecha 13 de
septiembre de 1966, bajo el número K60235 IVa/16; con fe-
cha 16 de noviembre de 1966, bajo el número K60721 IVa/16
20 y con fecha 16 de noviembre de 1966, bajo el número
K60722 IVa/16, se acoge a los beneficios del artículo 51
del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

N O T A

25 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de la presente solicitud de
Patente de Invención en España por veinte años son los si-
guientes.

30 1.- Un procedimiento para la fabricación de ferti-



lizantes de fosfato calcinado, por disgregación térmica de fosfatos de calcio naturales, hidróxidos alcalinos y ácido silícico, caracterizado porque los materiales de partida, soluciones acuosas al 30-80% de hidróxido alcali-
5 no, fosfato bruto y la cantidad necesaria de ácido silícico, son carbonizados y secados por tratamiento con los gases de escape del horno calientes, que contienen dióxido de carbono, de un procedimiento de horno rotatorio, con simultánea concentración de las soluciones, y los produc-
10 tos obtenidos son calcinados en un horno rotatorio directamente calentado, hasta una temperatura máxima entre 1000 y 1300°C.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como soluciones acuosas de hidróxido
15 alcalino, se utilizan soluciones de hidróxido de sodio, soluciones de hidróxido de potasio o mezclas de las mismas.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el M_2O introducido en forma de solu-
20 ciones acuosas de hidróxido alcalino en el P_2O_5 del fosfato bruto, se emplea en la proporción molar de 1,2 a 1,5 moles de Me_2O :1 mol de P_2O_5 .

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la mezcla que ha de ser calcinada
25 se emplea una proporción molar de $P_2O_5:SiO_2$ entre 1:0,1 y 1:0,9, preferiblemente entre 1:0,6 y 1:0,8.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando se utiliza hidróxido de sodio como agente de disgregación, la calcinación se realiza a
30 una temperatura máxima entre 1100 y 1200°C.



6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando se utiliza hidróxido de potasio como agente de disgregación, la calcinación se realiza a una temperatura máxima entre 1050 y 1150°C.

5 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fosfato calcinado con álcalis, retirado del horno y enfriado, es molido y granulado solo con agua o con una sal de potasio.

10 8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque soluciones acuosas al 30-60% en peso de hidróxido alcalino son transformadas en suspensiones acuosas que contienen aproximadamente 65 a 75% en peso de carbonato de potasio con los gases de escape del horno calientes que contienen dióxido de carbono y que resultan
15 en el procedimiento de calcinación, y estas suspensiones son mezcladas, con simultánea granulación y sin enfriamiento, con el fosfato bruto y la cantidad necesaria de ácido silícico.

20 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se emplean soluciones acuosas de hidróxido alcalino con un contenido de hidróxido alcalino entre 45 y 55% en peso.

25 10.- Un procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque se emplean soluciones de hidróxido de potasio.

30 11.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque soluciones acuosas al 60-80% en peso de hidróxido alcalino son mezcladas y granuladas con fosfato bruto y la cantidad necesaria de ácido silícico, y los gránulos obtenidos son tratados con los gases de es-



cape, que contienen dióxido de carbono, procedentes del procedimiento de horno rotatorio.

5 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se emplea una solución acuosa de hidróxido alcalino, con un contenido de hidróxido alcalino entre 65 y 75% en peso.

13.- Un procedimiento según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado porque se emplean soluciones de hidróxido de sodio.

10 14.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque soluciones acuosas al 40-60% en peso de hidróxido alcalino son mezcladas con fosfato bruto y la cantidad necesaria de ácido silícico, y las mezclas de líquidas a pastosas son secadas y carbonizadas en un
15 secador por pulverización con los gases de escape calientes que contienen dióxido de carbono, procedentes del procedimiento de horno rotatorio.

15 15.- Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque se emplea una solución acuosa de hidróxido alcalino con un contenido de álcali entre 45 y
20 55% en peso.

25 16.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a partir de soluciones acuosas al 40-70% en peso de hidróxido alcalino, fosfato bruto y la cantidad necesaria de ácido silícico, se preparan mezclas de líquidas a lodosas, se incorporan éstas en capa delgada de aproximadamente 5 a 25 mm sobre un substrato o base de material inerte, y se secan con los gases de escape del horno calientes que contienen dióxido de carbono,
30 a temperaturas entre 150 y 250°C.



17.- Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque se emplea una solución acuosa de hidróxido alcalino con un contenido de álcalis entre 45 y 60% en peso.

5 18.- Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la mezcla de partida es incorporada sobre el substrato o base en forma de gotas en un espesor de capa entre 10 y 20 mm.

10 19.- Un procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el secado se realiza sobre una banda móvil en contracorriente con una corriente caliente de gases de escape del horno.

20.- Un procedimiento para la fabricación de fertilizantes de fosfato calcinado.

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

La Memoria presente consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 Madrid,

P.A.

- 6 JUL 1967

Alberto de Eizaburo
for [illegible]

(3.6.67)

- 22 -

339549

BHA