

342987



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

**Solicitante:** HOUILLERES DU BASSIN DU NORD & DU  
PAS-DE-CALAIS.

**Residencia:** 37, rue des Foulons, 59- DOUAI  
(Nord), Francia.

**Enunciado:** "PROCEDIMIENTO CONTINUO DE ATAQUE NI  
TRICO DE LOS FOSFATOS CON CRISTALIZA  
CION Y SEPARACION DEL NITRATO CALCICO".

**Prioridad:** de las solicitudes francesas No. P.V.  
90.229 del 6 de Enero de 1.967 y No.  
131.876 del 12 de Diciembre de 1.967.

tm.



La solubilización de los fosfatos por ataque por ácido nítrico es un procedimiento muy conocido.

La reacción de ataque transforma las sales de calcio en nitrato de calcio y en ácidos correspondientes.

5 La obtención de fertilizantes de fórmulas diversas, caracterizada por un alto grado proporcional y una buena solubilidad que puede evolucionar en uno y otro sentido, a partir de un equilibrio entre el  $P_2O_5$  soluble agua y el  $P_2O_5$  soluble citrato, es posible cuando se retira de la masa resultante del ataque nítrico cierta cantidad de nitrato de calcio.

10

El nitrato de calcio se presenta industrialmente bajo dos formas:

- o bien nitrato de calcio tetrahidratado,
- o bien una sal doble con el nitrato amónico.

15

La fabricación de la primera forma de nitrato de calcio necesita una instalación frigorífica importante, a fin de rebajar la temperatura de las soluciones de ataque hasta un valor tal que la cantidad de nitrato de calcio tetrahidratado corresponda, habida cuenta de los rendimientos de separación, a la cantidad de cal que ha de retirarse para obtener la composición química deseada en el fertilizante resultante.

20

La fabricación de la segunda forma de nitrato cálcico implica igualmente una cristalización obtenida por rebaja de la temperatura de las soluciones de ataque (a valores más elevados, no obstante, que en el procedimiento precedente), pero, sin embargo, se deben utilizar concentraciones de ácido en el ataque mucho más importantes que en el caso precedente, del orden de un 70 %, concentraciones difíciles de alcanzar en la práctica.

25

La presente invención permite resolver estos inconvenientes, conduciendo además a la preparación de un producto en el

30

5 ENE



que la proporción cal ( $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ) puede ser tan bajo como de 0,20.

5 El procedimiento según la invención se caracteriza por el hecho de que se efectúa la cristalización del nitrato de calcio, a partir de una solución de ataque fresca de fosfato por el ácido nítrico, en presencia de gérmenes de nitrato de calcio, a una temperatura de 18 a 26°C; que se efectúa a continuación el aumento de volumen de los cristales y después el secado de la mezola obtenida, y ulteriormente, tras una nueva operación eventual de aumento de volumen de los cristales, una decantación de la mezcla obtenida con reciclado de los pequeños cristales de nitrato de calcio.

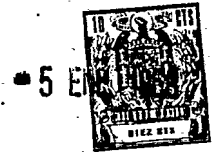
10 Así, según la invención, puede realizarse el procedimiento según dos técnicas diferentes, de acuerdo con la proporción cal que se desee obtener en final de circuito.

15 Estas técnicas se han esquematizado respectivamente en los planos 1 y 2. En una instalación según el esquema 1, se efectúa sucesivamente, sobre las soluciones procedentes del ataque de los fosfatos por el ácido nítrico, una cristalización en presencia de gérmenes, una operación de aumento de volumen de los cristales, un secado de los cristales aumentados seguido inmediatamente de una decantación en condiciones controladas.

20 En una instalación según el esquema 2, se efectúa sucesivamente, sobre las soluciones procedentes del ataque de los fosfatos por el ácido nítrico, una cristalización en presencia de gérmenes, una operación de aumento de los cristales, un secado de los cristales aumentados, una nueva operación de aumento de los cristales y una decantación en condiciones reguladas.

25 Según la primera modalidad operatoria, el procedimiento según el invento comprende:

30 a) La cristalización del nitrato de calcio, a partir de una solución de ataque fresca de fosfato por el ácido nítrico,



a una temperatura comprendida entre 18 y 26°C en presencia de gérmenes de nitrato de calcio.

b) El aumento de volumen de los cristales de nitrato de calcio a una temperatura comprendida entre 12 y 20°C.

5 c) El secado de los cristales aumentados a una temperatura comprendida entre 12 y 20°C.

d) El decantado continuo a una temperatura de 12 - 20°C aproximadamente del líquido de oreo para separar de las aguas madres los pequeños cristales que son reciclados como gérmenes hacia la etapa de cristalización.

Esta forma operatoria se ha ilustrado en la figura 1.

Tal instalación comprende una cuba de ataque 1 en la que tiene lugar el ataque del fosfato procedente del depósito 2 por el ácido nítrico que viene del depósito 3 para formar una solución fresca de proporciones determinadas y de temperatura regulada del orden de 40-45°C; se obtiene el mantenimiento de esta temperatura gracias a un serpentín de enfriamiento 4 alimentado en agua por un depósito de agua fría 5 y que se evacúa en un depósito de agua caliente 6.

20 Esta solución fresca alimenta un depósito de germinación 7 donde se produce la fase de germinación de las moléculas de nitrato de calcio tetrahidratado. Este depósito se mantiene a una temperatura de 18 a 26°C según la proporción  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  que se pretende por un serpentín de enfriamiento 8 alimentado por agua del depósito de agua fría 5 previamente refrigerada en un evaporador 9 aprovisionado en amoníaco líquido por el depósito 10, evacuándose dicho serpentín en el depósito de agua caliente 6.

25 Los pequeños cristales formados en el depósito 7 son enviados a un depósito de aumento de volumen 11 mantenido a una temperatura de 12 a 20°C con ayuda de un serpentín 12 de enfria-

30



miento por evaporación de  $\text{NH}_3$  líquido procedente del depósito 10.

La solución cargada de cristales aumentados que sale del depósito 11 alimenta una extratora continua 13. Esta extratora extrae a una temperatura de 12 a 20°C los cristales de nitrato de calcio que se almacenan entonces en un depósito 14 y constituyen la materia prima para la fabricación de nitrato de calcio comercial con un 15 - 15,5 % de nitrógeno.

El licor obtenido a la salida de la extratora se bombea en una decantadora continua 15 que opera a 12-20°C aproximadamente, de modo que se separan los pequeños cristales que han atravesado la extratora sin modificaciones.

El licor claro obtenido se recoge en el depósito 16 y constituye las aguas madres que, después de la saturación en el depósito 17 por medio de  $\text{NH}_3$  que sale del evaporador 9 y del serpentín 12, formarán la materia prima admitida para la granulación, con miras a formar fertilizantes complejos de titulaciones diversas.

Los pequeños cristales decantados caen de la decantadora al depósito de germinación 7, donde se disuelven parcialmente y forman nuevos gérmenes.

Así, la cristalización del nitrato de calcio se opera en continuo.

La germinación se regula y se asegura en dos formas:

a) La solución fresca a 40-45°C es admitida en el depósito de germinación a 18-26°C donde existen gérmenes (temperatura de principio de cristalización 29°C).

b) Los pequeños cristales separados en el momento de la clarificación en la decantadora aportan gérmenes por sí mismos o por su disolución; una parte de esta solución después de la germinación alimenta el depósito de aumento de volumen, donde los cristales continúan engrosando, descendiendo la temperatura a 12-20°C; se separa



la solución a esta temperatura; las aguas madres obtenidas se clarifican mediante paso por una decantadora continua.

De esta manera, se obtiene con una temperatura de 20°C una proporción cal de 0,60.

5

Tal procedimiento presenta numerosas ventajas:

10

Para conseguir una proporción  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  de 0,60 hay que extraer y decantar a 20°C, lo que hace una ganancia de frigorías del 25 % con respecto al procedimiento clásico, en el que la extracción ha de efectuarse a una temperatura más baja de 13-14°C para la misma proporción,  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  para obtener un grado de cristalización interesante.

Además, es posible hacer descender la proporción  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  a valores desacostumbrados, por ejemplo igual a 0,35 para hacer un fertilizante 15-30-0 ó 10-20-20.

15

Además, trabajando a temperaturas más elevadas según la invención, los cristales obtenidos por secado y que conducen a la fabricación del nitrato cálcico comercial son menos ricos en  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

20

Se mejora de este modo sensiblemente el rendimiento en  $\text{P}_2\text{O}_5$  de la instalación puesto que se recupera aproximadamente un 25 % del  $\text{P}_2\text{O}_5$  que se perdería en el nitrato de calcio.

25

Por otra parte, como quiera que la decantadora tiene un rendimiento de separación muy elevado en el caso considerado (aproximadamente 100 %), es posible regularizar las titulaciones de las aguas madres fabricadas y, por ende, la de los fertilizantes, puesto que las variaciones del rendimiento de las extractoras se corrigen por el paso por la decantadora continua.

30

La instalación ilustrada en el plano adjunto ha sido utilizada en el ataque de 8000 kg de fosfato marroquí (fosfato de una graduación de 35,12 % en  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 54,51 % en  $\text{CaO}$ ) por 16.000 litros de ácido nítrico industrial a 60 % (ácido de densidad  $d_{15}$  de

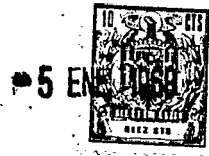


5 1,370). Utilizando la instalación con una temperatura de oreo y de decantación de 19°C se obtuvieron 10.700 kg de nitrato de cal); las aguas madres obtenidas tienen una viscosidad de 45 cp; el rendimiento de la separación alcanza un 98 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; no ha sido necesario emplear instalación frigorífica para el enfriamiento de la solución que se trataba de cristalizar, lo que ha sido causa, con respecto al procedimiento clásico, de una economía sobre los gastos de funcionamiento de aproximadamente 30 kwh/tonelada de fertilizante fabricado.

10 Según el segundo sistema operatorio, representado en la figura 2, se efectúa una primera cristalización del nitrato de calcio a una temperatura de 18 a 26°C en presencia de gérmenes de nitrato de calcio. Esta operación se lleva a efecto en el reactor 7 que recibe, por una parte las soluciones procedentes del ataque  
15 de los fosfatos por el ácido nítrico y, por otra parte, gérmenes de cristalización procedentes de la decantadora 15. Después de esta operación, el aumento de grosor de los cristales de nitrato de calcio se realiza en el depósito 11 a una temperatura comprendida entre 8 y 16°C; después, la mezcla así lograda se envía a la extractora 13,  
20 que opera también, por su parte, a una temperatura comprendida entre 8 y 16°C.

25 Si comparamos las operaciones efectuadas hasta entonces con las realizadas según la primera forma operatoria, comprobaremos que las operaciones de aumento de volumen de los cristales y de oreo se efectúan a temperaturas ligeramente más bajas.

30 Después del secado, el licor obtenido es enviado a otro depósito de cristalización 18 en el que se mantiene una temperatura comprendida entre -2 y +8°C. Los pequeños cristales de nitrato de calcio que han sido arrastrados a las aguas madres durante la operación de oreo o secado, sirven de gérmenes para una nueva cristaliza-



5 ción que se desarrolla en el depósito así enfriado. La suspensión de los cristales en el agua, obtenida tras esta cristalización, se envía a una decantadora continua 15 que opera igualmente a baja temperatura, es decir, entre  $-2$  y  $+8^{\circ}\text{C}$ . Los pequeños cristales que salen de esta decantadora son reenviados al primer depósito de cristalización 7 mientras que las aguas madres se tratan como en la primera modalidad operatoria.

10 En esta segunda forma de realización del invento es evidentemente necesario comunicar la instalación con una instalación frigorífica, para asegurar en todo lugar las temperaturas exigidas; no obstante, gracias al empleo de la cristalización en varias fases y a la utilización de la marcha gemela de la operación de secado y de la operación de decantación, se llega entonces a la obtención de una proporción cal ( $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ) muy baja, hasta 0,20  
15 aproximadamente con las temperaturas consideradas, y se puede operar según un procedimiento continuo, lo cual, industrialmente, presenta un interés indudable.

20 Mediante la realización de la instalación, según el invento, utilizando el segundo sistema de realización, se ha podido, a partir de 8000 kg de fosfato marroquí (de contenido 35,12 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 54,51 % de  $\text{CaO}$ ) y de 16.000 litros de ácido nítrico industrial al 60 % (ácido de densidad  $d_{15}$  de 1,370), utilizando una temperatura de secado de  $12^{\circ}\text{C}$  y una temperatura de decantación de  $2^{\circ}\text{C}$ , obtener una proporción de  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  de 0,24, lo que significa un grado de extracción del 84 % para el calcio contenido en el mineral  
25 inicial.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes



REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento continuo de ataque nítrico de los fosfatos con cristalización y separación del nitrato cálcico caracterizado por el hecho de que comprende una serie de operaciones, constituidas por una cristalización del nitrato de calcio, a partir de una solución de ataque fresca del fosfato por el ácido nítrico, cristalización que se efectúa a una temperatura de 18 a 26°C en presencia de gérmenes de nitrato de calcio, una fase de aumento del volumen de los cristales, una extracción por oreo de 10 los cristales engrosados y una decantación continua del líquido de la extracción para separar de las aguas madres pequeños cristales que se reciclan, en calidad de gérmenes, hacia el primer depósito de cristalización.

15 2. Procedimiento continuo de ataque nítrico y de cristalización del nitrato de calcio, según la reivindicación 1 caracterizado por el hecho de que el aumento de volumen de los cristales de nitrato de calcio, la extracción y la decantación se efectúan a una temperatura comprendida entre 12 y 20°C y por el hecho de que se realiza la operación de decantación utilizando directamente las 20 aguas madres procedentes de la operación de extracción.

25 3. Procedimiento continuo de ataque nítrico y de cristalización del nitrato de calcio según la reivindicación 1 caracterizado por el hecho de que la operación de aumento de volumen de los cristales y la operación de extracción se efectúan a una temperatura comprendida entre 8 y 16°C, por el hecho de que las aguas 30 madres obtenidas en la operación de extracción son enviadas a un depósito de cristalización cuya temperatura se mantiene entre -2 y +8°C, y por el hecho de que se decanta a continuación la suspensión obtenida a una temperatura comprendida entre -2 y +8°C, para hacer volver los pequeños cristales obtenidos en esta decantación hacia

- 5 E



el primer depósito de cristalización.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO CONTINUO DE ATAQUE NITRICO DE LOS FOSFATOS CON CRISTALIZACION Y SEPARACION DEL NITRATO CALCICO".

Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diez páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 5 de Enero de 1.968

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

5

10

15

20

25

30



1968

JUNE 1968

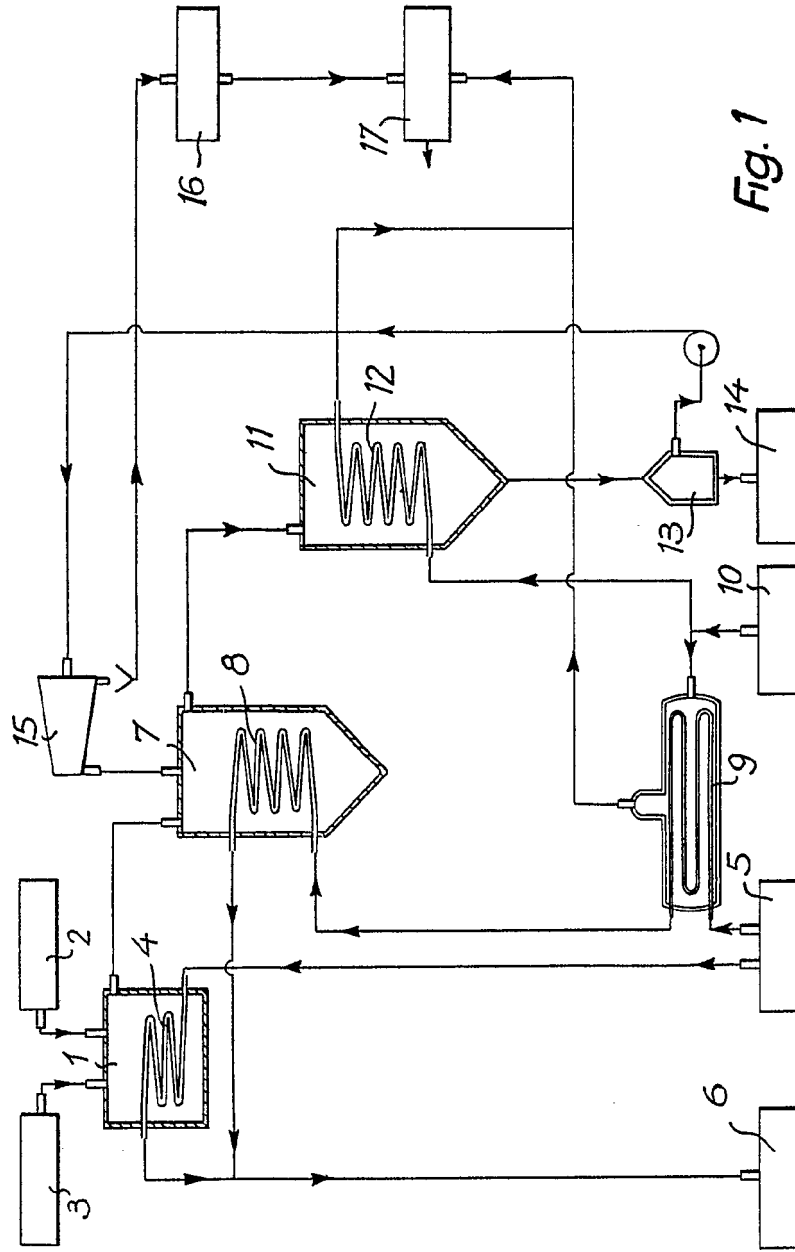
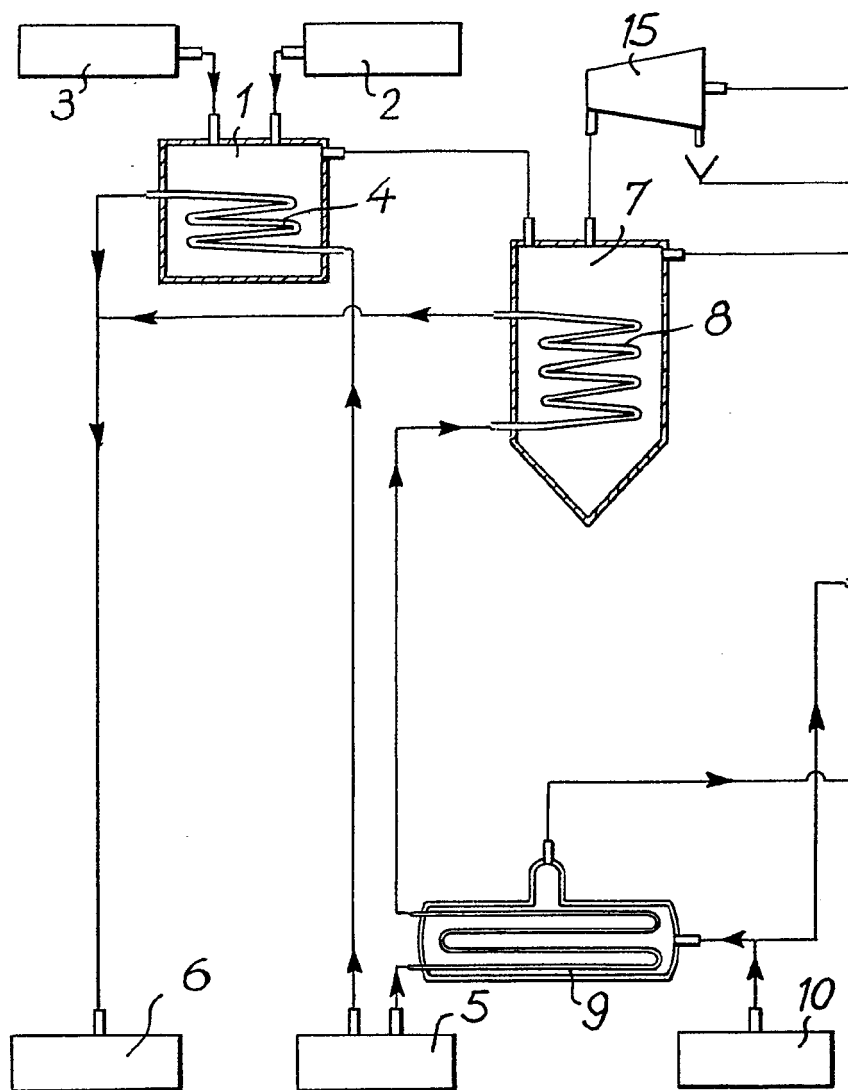


Fig. 1

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 5 DE ENERO DE 1968  
BERNARDO UNGRIA  
P. R.



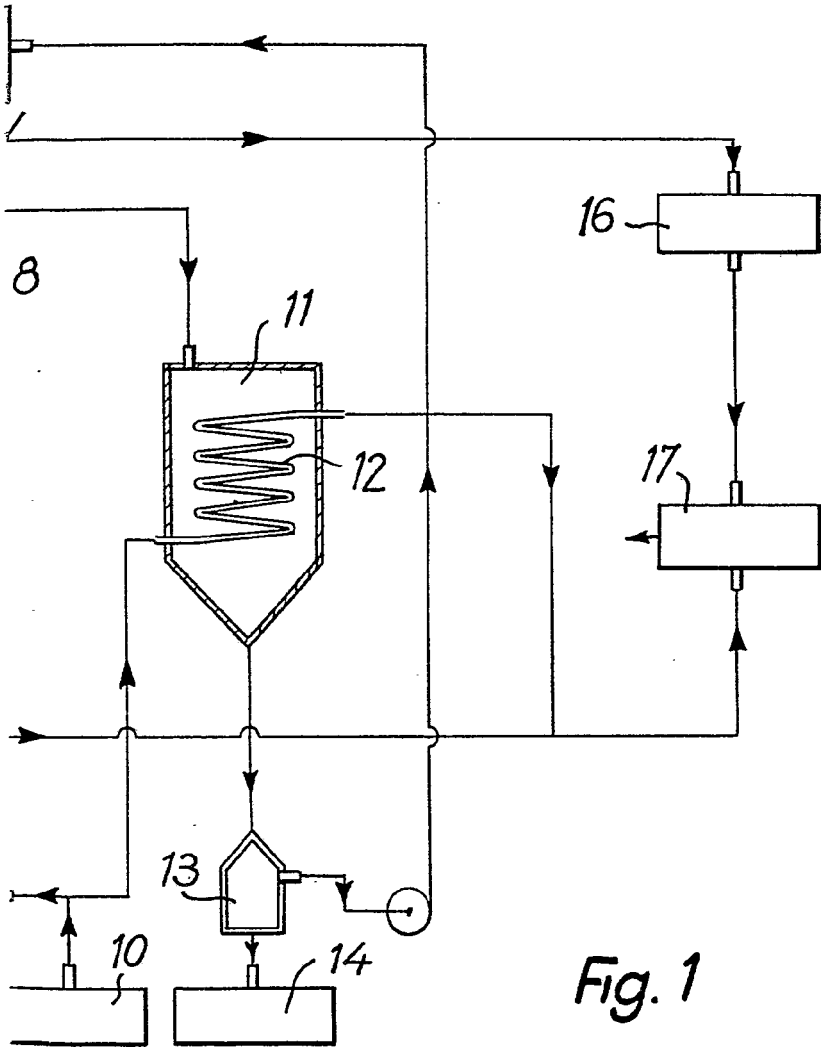


Fig. 1

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 5 DE Enero DE 1968  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.

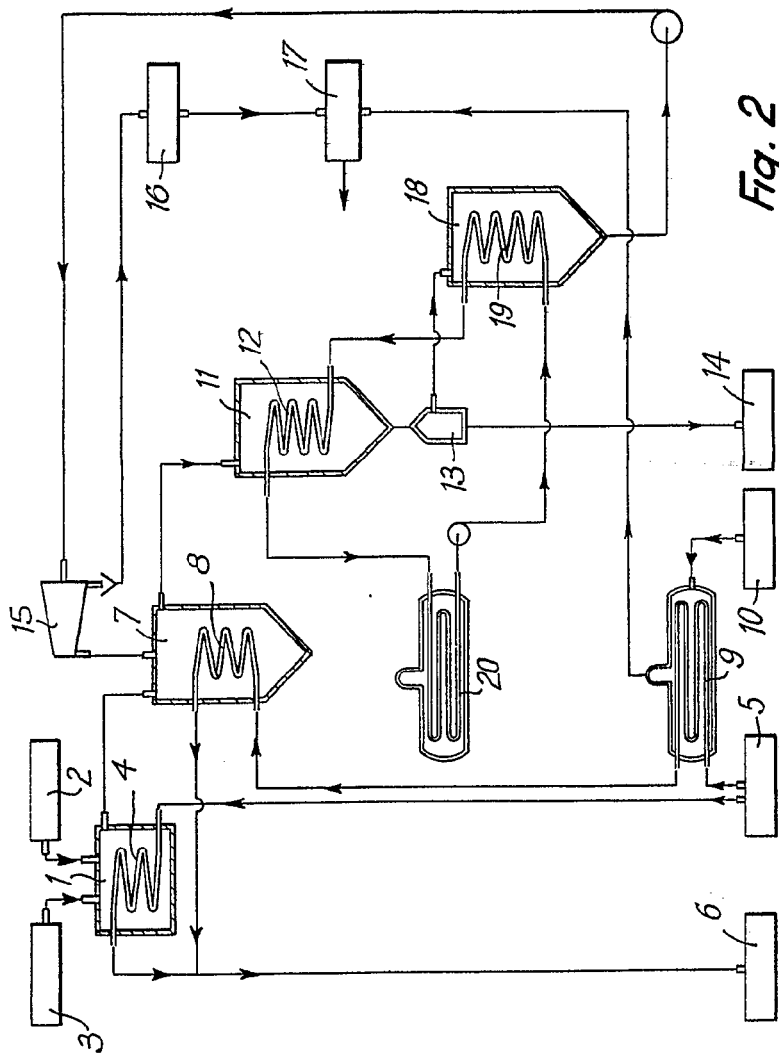
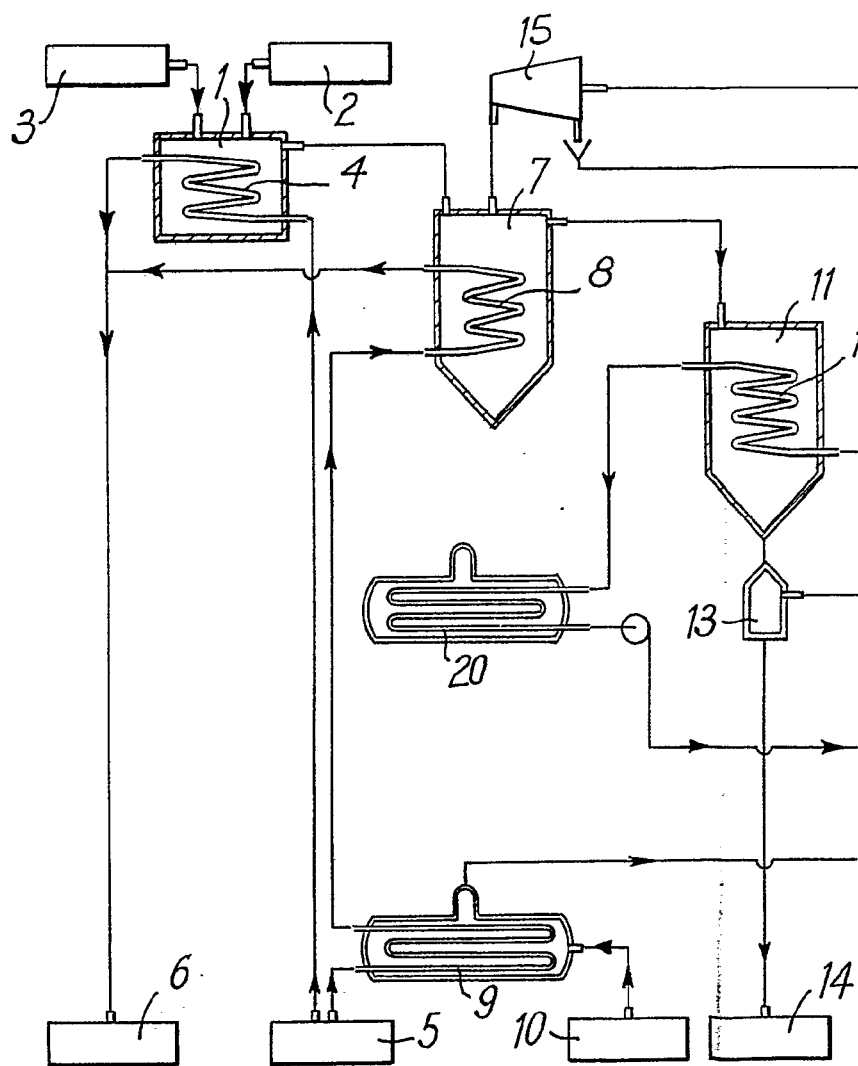


Fig. 2

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 5 DE ABRIL DE 1968  
BERNARDO UNGRÍA  
P.P.



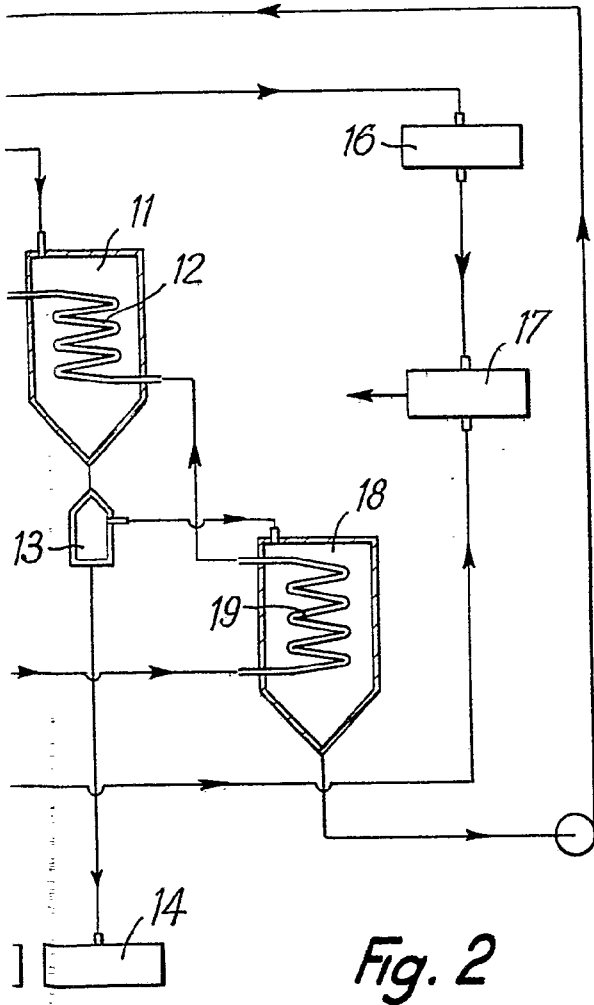
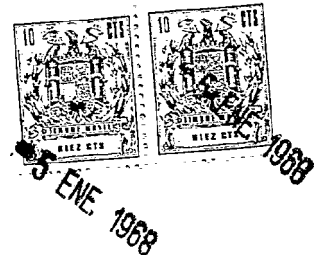


Fig. 2

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 5 DE Enero DE 19 68  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.