

351751

P - 37.676

K 62041 IVa/16

Memoria descriptiva

6 ABR 1968



6 ABR 1968

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, Alemania**

por: **"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FERTILIZANTES
DE FOSFATO CALCINADO"** (Clase Internacional C05b)

1.4.68

- 1 -

**POOR
QUALITY**



Es conocido que se pueden preparar valiosos fertilizantes de fosfato por disgregación térmica a temperaturas entre 1000 y 1300°C a partir de fosfatos crudos que se presentan en la naturaleza, que fundamentalmente consisten en fosfatos de calcio que contienen flúor, con estructura apatítica, en presencia de ácido silícico y de compuestos que proporcionan óxidos alcalinos, manteniendo una determinada proporción en peso de estos componentes de materias primas. En calidad de compuestos que proporcionan óxidos alcalinos, se propusieron por ejemplo hidróxido alcalinos o carbonatos alcalinos. Sin embargo, la mayor parte de estos compuestos solo son apropiados como agentes de disgregación cuando el procedimiento de calcinación se realiza a escala de laboratorio.

La utilización de hidróxido alcalino sólido en un horno rotatorio técnico plantea diferentes problemas, tal como lo han mostrado investigaciones propias. Especialmente a altas temperaturas, las paredes del horno son atacadas fuertemente por ejemplo por el hidróxido alcalino, y son destruidas en el transcurso de un tiempo relativamente corto. Además, la mezcla de componentes de materias primas durante el paso por el horno forma con facilidad aglomeraciones que hacen imposible un funcionamiento normal del horno.

Todavía más complicadas son las condiciones cuando se intenta emplear soluciones acuosas concentradas de hidróxido alcalino en lugar de hidróxidos alcalinos sólidos. Las mezclas que constan de fosfato crudo, arena e hidróxidos alcalinos poseen un estado de líquido a lodoso. En la introducción directa de estas mezclas en un horno rotatorio



6 KBB

caliente revestido con ladrillos refractarios de horno, aparecen inmediatamente fuertes deposiciones sobre las paredes del horno. La capa dura, a modo de hormigón, que se forma crece cada vez más, hasta que finalmente el horno está obstruido.

Los carbonatos alcalinos dan menos lugar a perturbaciones en el paso por el horno. A escala técnica, la disgregación de fosfatos crudos se realiza hasta ahora solo con carbonato de sodio. En efecto, los fosfatos crudos pueden ser disgregados con carbonato de potasio, sin embargo, por diversas causas, que son de naturaleza económica, técnica y química, todavía no se ha utilizado hasta hoy día ningún procedimiento de este tipo para la fabricación a escala técnica de fertilizantes de fosfato calcinado con potasio. Por causa de la gran volatilidad de los compuestos de potasio a altas temperaturas, por ejemplo, resulta anti-económico el procedimiento. El procedimiento descrito en la memoria de la patente francesa núm. 1.189.733, según el cual se debe disgregar a temperaturas entre 550 y 900°C por medio de carbonato de potasio, tiene, aparte del largo tiempo de reacción, la gran desventaja de necesitar una cantidad de alcalis muy considerable. El gran exceso de álcalis produce además, en la posterior aplicación del producto, a causa de la solubilidad casi completa de la proporción de K_2O , una reacción fuertemente alcalina en la tierra. Los fertilizantes mixtos de K_2O y P_2O_5 son preparados por lo tanto la mayor parte de las veces, por simple mezclado de sales de potasio con los productos de fosfato calcinado disgregados por medio de carbonato de sodio.

El procedimiento para la preparación de fertili-



zantes de fosfato calcinado utilizando carbonato de sodio en calidad de agente de disgregación proporciona un producto valioso, pero tiene la desventaja de que el componente alcalino añadido en la forma de carbonato de sodio es bastante costoso. Por lo tanto, ya se propuso emplear escorias que contienen álcalis o cloruros alcalinos o sulfatos alcalinos en presencia de vapor de agua. Sin embargo, el éxito no era satisfactorio.

Ahora bien, el procedimiento según el invento para la preparación de fertilizantes de fosfato con álcalis calcinado por disgregación térmica de mezclas de fosfatos crudos, de la cantidad necesaria de ácido silícico y de compuestos que proporcionan óxidos alcalinos, está caracterizado porque se añade 25 a 80% en peso del compuesto que proporciona álcalis en forma de carbonato alcalino sólido y 75 a 20% en peso del mismo en forma de soluciones acuosas al 40 a 70% en peso de hidróxido alcalino, y subsiguientemente se calcinan los productos obtenidos en un horno rotatorio técnico revestido con un recubrimiento básico, hasta una temperatura máxima entre 1000 y 1300°C. Para la satisfactoria realización del procedimiento es importante que el óxido alcalino Me_2O empleado en total esté con relación al P_2O_5 del fosfato crudo en la proporción molar de 1,2:1 a 1,5:1. La porción de ácido silícico de la mezcla, que se introduce en forma de arena, debe estar desificada de manera que la porción de CaO que sobrepase la proporción molar $2CaO:1P_2O_5$ sea fijada por medio del ácido silícico en forma de Ca_2SiO_4 .

Para la realización del procedimiento, el fosfato crudo es mezclado con la cantidad calculada de arena y es



mezclado con el carbonato alcalino en un aparato apropiado, tal como por ejemplo, un tornillo sin fin de paletas planas o en un mezclador de tambor. La solución acuosa concentrada de hidróxido alcalino puede ser añadida de diversas maneras. Según una forma de realización preferida, las soluciones de hidróxido alcalino son pulverizadas de forma continua, a través de toberas distribuidas por el primer tercio del horno rotatorio, sobre la mezcla de carbonato alcalino y fosfato crudo introducida en el horno. Las soluciones se encuentran de estamnera con una mezcla previamente calentada por los gases de escape que proceden de la zona de calcinación y forman con la misma una masa entremezclada y granulada, la mayor parte de las veces todavía algo húmeda. Durante la conducción subsiguiente de la misma hacia la zona de calcinación se logra mediante los gases conducidos en contracorriente una consolidación adicional de los gránulos por un secado ulterior y por carbonización superficial. En el contacto de los gases de escape con la solución de hidróxido alcalino pulverizada se preserva simultáneamente de la zona de calcinación a los compuestos alcalinos volátiles. De esta manera se hace posible emplear de manera rentable, en calidad de componente alcalino, total o parcialmente compuestos de potasio. El producto granulado, en el paso ulterior a través del horno rotatorio, no muestra ninguna tendencia a formar deposiciones y puede ser calentado hasta la temperatura máxima necesaria y disgregado sin dificultades. El producto pasa por el horno rotatorio sin especial formación de pellas y lo abandona en forma fluida. Sin embargo, también es posible mezclar las soluciones acuosas concentradas de hidróxido alcalino



6 APR 1968

ya en el aparato mezclador fuera del horno rotatorio, con
las restantes materias primas, para formar una masa desmo-
nuzada y húmeda. La formación de granulados puede ser fa-
vorecida en este caso poniendo en contacto los componentes
5 de materias primas, durante el procedimiento de mezclado,
con los gases de escape del horno calientes procedentes del
procedimiento de calcinación, que están a una temperatura
de varios cientos de grados la mayor parte de las veces.
Esta realización del procedimiento es especialmente aconse-
10 jable cuando se utilizan compuestos de potasio en calidad
de agente de disgregación, ya que en este caso pueden ser
separados con los compuestos descargados con los gases de
escape y devueltos de nuevo al procedimiento. Si se emplea
una solución de hidróxido alcalino relativamente poco con-
15 centrada, la mezcla puede mostrar un caracter desde semise-
co hasta seco. Preferiblemente, se obtienen productos sus-
ceptibles de ser bien disgregados cuando cualquiera que sea
el lugar en que se introduzcan las soluciones de hidróxidos
alcalinos, las concentraciones de las mismas se encuentran
20 entre 45 y 55% en peso y la cantidad del álcali introducido
en forma de hidróxido alcalino se encuentra dentro del mar-
gen entre 60 y 35% en peso del álcali total. Una compara-
ción de los resultados del ensayo muestra que cuando se uti-
lizan soluciones acuosas de hidróxido de sodio y potasio de
25 la misma concentración, se puede emplear 5 a 20% en peso
más del álcali total en la forma de soluciones de hidróxido
de sodio.

La ventaja del procedimiento según el invento con-
siste en que se puede introducir una gran parte del compo-
30 nente alcalino en forma de soluciones de hidróxido alcalino,



tal como se obtienen en la electrólisis de cloruros alcali-
nos. Como con el creciente consumo de cloro en la indus-
tria se obtienen forzosamente también soluciones de hidró-
xido alcalino en medida creciente, estas últimas se encuen-
5 tran a disposición en calidad de agentes de disgregación
con un precio cada vez más favorable.

Las temperaturas de disgregación necesarias se
encuentran dentro del margen entre 1000 y 1300°C, preferi-
blemente entre 1050 y 1250°C. Mientras que los productos
10 ricos en sodio se preparan de múltiples maneras dentro del
margen superior de temperaturas entre 1100 y 1250°C, para
los fosfatos calcinados con potasio son suficientes tempe-
raturas en el margen inferior entre 1050 y 1150°C. Los com-
puestos alcalinos simples adoptan una posición intermedia.

15 El procedimiento citado es realizado preferible-
mente en una forma de trabajo continua.

Después de la disgregación por calcinación, el
producto es enfriado de manera apropiada y subsiguientemen-
te es molido. Con su contenido de P_2O_5 entre 25 y 30%,
20 constituye un valioso fertilizante de fosfato, ya que es
muy bien soluble en solución de ácido cítrico al 2%, en so-
lución de citrato de amonio y en la denominada solución de
Petermann. Cuando se utilizan los compuestos de potasio,
hidróxido de potasio y carbonato de potasio, el producto
25 recibe un segundo portador de materiales nutrientes, que
en esta forma muestra propiedades muy favorables. El con-
tenido de H_2O puede ser en el fertilizante hasta de aproxi-
madamente 25%. Dado que la porción de K_2O soluble en agua
es solamente de aproximadamente 20% del K_2O total, el fer-
30 tilizante así preparado posee una más larga acción como fer



5 tilizante que otros productos usuales en el comercio. Además, hay que hacer resaltar el alto contenido de CaO de los fosfatos calcinados, el cual se hace manifiesto total mente en forma básicamente activa para fertilizar la tierra. Por mezclado con sales de potasio se puede regular a desco el contenido de K_2O .

Para explicar el invento se presentan los siguientes ejemplos: Todos los datos porcentuales de los ejemplos significan porcentajes en peso.

10 Ejemplos:

1.- 1000 kg de un mineral de fosfato de calcio, cuyo contenido de P_2O_5 era de 37,2 %, fueron mezclados con 15 195 kg de carbonato de sodio, 290 kg de solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio y 80 kg de arena en un tornillo sin fin de palotas platas, y fueron introducidos de forma continua en un horno rotatorio con revestimiento básico.

20 La mezcla fue calcinada en el horno rotatorio hasta una temperatura máxima de 1270°C. Durante el paso por el horno no aparecieron dificultades tales como formación de deposiciones o de pellas. El fosfato calcinado enfriado obtenido contenía 29,2% de P_2O_5 y 39,6% de CaO. En solución al 2% de ácido cítrico el P_2O_5 era soluble en un 99,9%, y en la 25 solución de Petermann era soluble en un 98,5%.

30 2.- Una mezcla que por 1000 kg de un fosfato crudo de Africa del Norte con 37,4% de P_2O_5 , 50,8% de CaO y 2,5% de SiO_2 contenía 100 kg de carbonato de sodio y 80 kg de arena, fue introducida por medio de un dispositivo dosificador de manera continua en un horno rotatorio. Simulta-



neamente, se pulverizó dentro del horno una solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio, de forma continua sobre la mezcla, a saber en una cantidad de 435 kg de solución por 1000 kg de fosfato crudo. Sin una formación perturbadora de deposiciones, la mezcla pudo ser calcinada en el horno hasta una temperatura máxima de 1250°C. El producto así obtenido contenía 29,1% de P_2O_5 y 17,6% de Na_2O . En solución de ácido cítrico era soluble el 99,6% del P_2O_5 y en la solución de Petermann era soluble el 98,8% del P_2O_5 .

3.- 1000 kg de un fosfato crudo de África del Norte con 37,2% de P_2O_5 , 50,4% de CaO y 2,7% de SiO_2 fueron introducidos en un horno rotatorio junto con 210 kg de carbonato de sodio y 80 kg de arena, de manera análoga al Ejemplo 2, y allí fueron mezclados de forma continua con 366 kg de solución acuosa al 50% de hidróxido de potasio, formando un granulado. Durante el paso por el horno no se mostró ninguna deposición sobre las paredes del horno y el producto salió del horno en forma fluida completamente disgregado. La temperatura máxima de calcinación fue de 1190°C. El producto enfriado contenía 28,1% de P_2O_5 , 11,5% de SiO_2 y 30,4% de CaO. El P_2O_5 era soluble en ácido cítrico en un 99,0% y en solución de Petermann en un 96,2%. Con un contenido de nutriente total de casi 40%, constituye un fertilizante valioso.

4.- 1000 kg de un mineral de fosfato de calcio con 37,3% del P_2O_5 y 50,7% de CaO fueron mezclados en un tornillo sin fin de paletas planas con 165 kg de carbonato de sodio, 171 kg de solución acuosa al 50% de hidróxido de sodio, 241 kg de solución acuosa al 50% de hidróxido de potasio y 80 kg de arena, haciendo pasar los gases de escape



del horno procedentes del procedimiento de calcinación, y
subsiguientemente fueron introducidos de forma continua en
un horno rotatorio, que estaba revestido con un recubrimien-
to básico. La mezcla mostró durante el paso por el horno
5 solo limitadas deposiciones sobre las paredes del horno, y
fue calcinada hasta una temperatura máxima de 1220°C. El
producto de calcinación contenía 26,4% de P_2O_5 , 36,7% de
CaO, 12,4% de Na_2O y 7,6% de H_2O . Era soluble en solución
de ácido cítrico en un 99,5, y en solución de Petermann en
10 un 98,1%.

5.- Mediante un dispositivo de alimentación se
cuosificaron de forma continua fosfato crudo, carbonato de
potasio y arena dentro de un horno rotatorio. En el inter-
rior del horno se pulverizó sobre la mezcla una solución
15 acuosa al 50% de hidróxido de potasio. Las proporciones
cuantitativas estaban dimensionadas de manera que por 1000
kg de apatito de Kola con 39,1% de P_2O_5 , 250 kg de carbona-
to de potasio, 100 kg de arena y 410 kg de solución acuosa
al 50% de hidróxido de potasio. La mezcla pasó por el hor-
no rotatorio sin formación de deposiciones y fue calcinada
20 hasta como máximo 1110°C. En el producto de calcinación
enfriado y molido estaban presentes 27,3% de P_2O_5 y 23,6%
de K_2O . La solubilidad del P_2O_5 en solución al 2% de ácido
cítrico era de 99,6% y en la solución de Petermann era de
25 98,9%.

La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en República Federal Alemana, con fecha 18 de abril de
1967, bajo el número K 62041 IVa/16, se acoge a los benefi-
cios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
30 Industrial.



N O T A

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

10 1.- Procedimiento para la preparación de fertili-
zantes de fosfato calcinado con álcalis por disgregación
térmica de mezclas de fosfatos crudos, la cantidad neces-
aria de ácido silíceo, y compuestos que proporcionan óxidos
alcalinos, estableciéndose una proporción molar de P_2O_5 a
15 óxido alcalino entre 1:1,2 y 1:1,5 y añadiéndose SiO_2 a la
mezcla en la medida en que la porción de CaO que sobrepasa
la proporción molar $2CaO : 1P_2O_5$ es fijada en forma de
 Ca_2SiO_4 , caracterizado porque se añaden 25 a 80% en peso
del compuesto que proporciona óxido alcalino en forma de
20 carbonato de potasio y 75 a 20% en peso del mismo en forma
de soluciones acuosas al 40 a 70% en peso de hidróxido al-
calino, y los productos obtenidos son calcinados subsiguien-
tamente en un horno rotatorio técnico revestido con recubri-
miento básico hasta una temperatura máxima entre 1000 y
1300°C.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se añade 40 a 65% en peso del compuesto
que proporciona óxido alcalino en forma de carbonato alcali-
no sólido y 60 a 35% en peso del mismo en forma de solucio-
nes acuosas al 45 a 55% en peso de hidróxido alcalino.

30 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y
2, caracterizado porque se introduce en el horno rotatorio



una mezcla de fosfato crudo, arena y carbonato de alcalino, y la solución acuosa concentrada de hidróxido alcalino es pulverizada de forma continua, por medio de toberas distribuidas en el primer tercio del horno rotatorio, sobre la mezcla introducida en el horno rotatorio.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la solución acuosa concentrada de hidróxido alcalino es mezclada fuera del horno con las materias primas fosfato crudo, arena y carbonato alcalino.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la operación de mezcla se realiza en presencia de gases de escape del horno calientes, procedentes de un procedimiento precedente de calcinación.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque cuando se utilizan compuestos de sodio en calidad de agentes de disgregación, la totalidad de la disgregación por calcinación se realiza a una temperatura máxima entre 1100 y 1250°C.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque cuando se utilizan compuestos de potasio la totalidad de la disgregación por calcinación se realiza a una temperatura máxima entre 1050 y 1150°C.

8.- Procedimiento para la preparación de fertilizantes de fosfato calcinado.

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



La presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 6 ABR. 1968

P. A.

Albora de Elzabara
P. A. B.

1.4.68

A. A. B.