



356950

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: REPUBLIC STEEL CORPORATION

RESIDENCIA: 1711 Republic Building, CLEVELAND,

Ohio, Estados Unidos

ENUNCIADO: "UN PROCESO PARA CONVERTIR ROCA DE

POSFATO DE CALCIO A UNA FORMA MAS FA

CILMENTE ACCESIBLE PARA USO FERTILI-

ZANTE"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 673,219 del 5-10-1.967

gc.-



1

Esta invención se relaciona con un proceso -
mejorado para hacer un fertilizante de fosfato. Más especí-
ficamente, se relaciona con un proceso mejorado para con-
vertir la roca de fosfato en un fertilizante, mediante un
5 proceso que tiene una gran economía en la cantidad de áci-
do que se usa. Todavía más particularmente, esta invención
se relaciona con un proceso para convertir la roca de fos-
fato en un fertilizante de fosfato que emplea una cantidad
relativamente pequeña de ácido en comparación con la canti-
10 dad usada anteriormente, y que en vez de ésto emplea solu-
ciones de fosfato de magnesio que pueden obtenerse como --
desperdicio o sub-productos a partir de varias fuentes.

10

15

La roca de fosfato es principalmente fosfato
de calcio en una forma que al aplicarse a la tierra libera
muy poco de su contenido de fosfato a no ser que la tierra
sea muy acídica. A fin de convertir la roca de fosfato en
una forma en donde el fosfato se hace disponible para fines
fertilizantes, la práctica ha sido tratar la roca de fosfa-
to con de 544,800 a 635,600 kilogramos de ácido sulfúrico
20 concentrado por tonelada de roca de fosfato. El superfosfa-
to resultante tiene un contenido apreciable de fosfato dis-
ponible que puede ser atraído o absorbido mediante la tie-
rra.

20

25

De conformidad con una prueba normal (A.O.
A.C.) para medir el fosfato disponible, a esto se hace ge-
neralmente referencia como "soluble en citrato". Esto se -
determina probando el porcentaje del contenido total del --
fosfato del material de fosfato que puede disolverse en --
una solución de citrato de amonio neutral. Al porcentaje -
30 del contenido total de fosfato que se disuelve en dicha prue

30



1 ba, se hace referencia como el porcentaje "soluble en ci-
trato". Por ejemplo, 100 partes de superfosfato normal tie-
nen un contenido total de fosfato de 20 partes de P_2O_5 y -
10 partes se disuelven en una solución de citrato de amo-
5 nio, el porcentaje soluble en citrato se expresa como 50 -
por ciento del contenido total de fosfato.

 Debido al costo de la gran cantidad de ácido
que se requiere normalmente, la preparación de superfosfa-
to normal es una operación relativamente costosa, se han -
10 hecho varios intentos de reducir la cantidad de ácido usada
para este fin. Las economías evidentemente relativas en la
cantidad de ácido son deseables aún para producir un produc-
to de fosfato que tenga un porcentaje menor de fosfato so-
luble en citrato. Para un ejemplo típico, pueden hacerse -
15 reaccionar 340,955 kilogramos de H_2SO_4 de 66°Be con ---
539,352 kilogramos de roca de fosfato para producir con el
agua inherente de la cristalización una tonelada de super-
fosfato normal que tiene un contenido total de fosfato de
20 por ciento de P_2O_5 , del cual el porcentaje soluble en
20 citrato es el 80 por ciento. Esta cantidad de ácido produce
0,16 toneladas de P_2O_5 disponible.

 Sin embargo, si los mismos 340,955 kilogra-
mos de H_2SO_4 de 66° Be se hacen reaccionar con 6472,225 ki-
logramos (en vez de 539,352 kilogramos originales) de la -
25 misma roca de fosfato para producir un producto que tenga
un contenido total de fosfato de 20 por ciento de P_2O_5 pa-
ra el cual el porcentaje soluble en citrato es 50 por cien-
to, esta misma cantidad de ácido está entonces produciendo
1,2 toneladas de P_2O_5 disponible en comparación con 0,16
30 toneladas en el primer proceso. La ventaja económica del -



1 segundo proceso es evidente, puesto que la misma cantidad de ácido produce 7,5 veces más fosfato disponible.

Además en ciertas áreas de lluvias intensas, la alta solubilidad de superfosfato normal puede ser una desventaja puesto que la mayoría del mismo desaparecerá por lavado. En dichas áreas ciertos fosfatos que tienen un valor inferior soluble en citrato tendrán la ventaja de una retención más prolongada de su valor fertilizante.

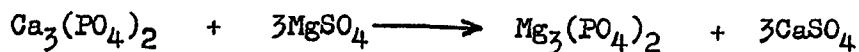
Además, en muchas áreas, hay soluciones de sulfato de magnesio de desperdicio o de sub-producto, tales como aguas madres saladas del mar, soluciones de desperdicio de los procesos de recuperación de níquel, etc. Consecuentemente, el uso del contenido de sulfato de dichos licores de desperdicio y la adición simultánea de magnesio al fertilizante, sería una ventaja específica. Esto es de importancia específica para usarse en aquellas áreas a través del mundo en donde la tierra es deficiente en magnesio. En dichas áreas, el magnesio en la forma de dolomita o sulfato de magnesio, se ha añadido a veces al tratar de vencer esta deficiencia.

De conformidad con la presente invención, ahora se ha descubierto que la roca de fosfato de calcio puede tratarse con soluciones de fosfato de magnesio, simultáneamente con cantidades relativamente pequeñas de ácido para producir fertilizantes de fosfato que tengan porcentajes solubles en citrato de 50 por ciento o más. De manera más sorprendente se ha encontrado que estos resultados ventajosos pueden efectuarse calentando la roca de fosfato a temperatura de por lo menos 170° C., de preferencia a temperatura de 180° a 210°C. La relación molar de $MgSO_4/Ca_3(PO_4)_2$



1 es ventajosamente por lo menos de 2, de preferencia por lo
menos de 3. Bajo condiciones óptimas, se encuentra preferi-
ble usar una relación de 3 a 3,5 moles de $MgSO_4$ por mol de
5 $Ca_3(PO_4)_2$. Otra manera de expresarlo es el de que las canti-
dades preferidas de $MgSO_4$, generalmente de 15 a 20 por cien-
to, de preferencia de 16 a 17 por ciento de exceso de $MgSO_4$
con relación a la cantidad estequiométrica, proporciona los
mejores resultados. El producto sólido resultante contiene
cierta cantidad de roca de fosfato original, ortofosfato de
10 magnesio o compuestos relacionados, tales como fosfato de
ácido de magnesio y sulfato de calcio. Aún cuando se prefie-
re el ácido sulfúrico, pueden usarse varios otros ácidos, -
tales como por ejemplo, ácidos fosfórico, nítrico, clorhí-
drico, etc. Ventajosamente, se usan por lo menos 45,400 kilo-
15 gramos de ácido fosfórico al 96 por ciento o una cantidad --
equivalente de otro ácido por tonelada de roca de fosfato.
Con materiales de alimentación que tienen un bajo contenido
de fosfato las adiciones efectivas de ácido sulfúrico pue--
den aún ser tan bajas así como de 22,700 kilogramos por to-
20 nelada.

La reacción principal puede representarse es-
quemáticamente de la siguiente manera:



25 Aún cuando esta reacción puede avanzar sin --
ácido, el régimen de reacción se acelera tremendamente en --
presencia de ácido con la cantidad de ácido siendo solamen-
te una pequeña fracción de la cantidad que se usa para pro-
ducir el superfosfato normal.

30 Los dibujos que se acompañan, ilustran el ---
efecto de las varias condiciones en la práctica de esta in-



1 vención.

5 La figura 1 muestra una curva que traza los valores que se obtienen para la porción del contenido total de fosfato en el producto que es soluble en citrato, los valores respectivos de la misma trazándose de acuerdo con el número de kilogramos de ácido sulfúrico al 96 por ciento -- usado por tonelada de alimentación de roca de fosfato.

10 La figura 2 muestra una curva trazada para -- los valores que se obtienen para el porcentaje de fosfato -- que se disuelve durante la reacción que varía de acuerdo -- con el número de kilogramos de ácido sulfúrico al 96 por -- ciento usado por tonelada de alimentación de roca de fosfato.

15 La figura 3 muestra una curva que se obtiene trazando los valores para la relación de moles de Mg^{2+} en -- el producto por mol de fosfato en el producto que varían -- de acuerdo con la relación de moles de Mg^{2+} en la solución de alimentación por mol de fosfato en la alimentación de roca de fosfato.

20 La figura 4 muestra dos curvas trazadas para temperaturas de reacción diferentes, mostrando la Curva A el porcentaje de fosfato soluble en citrato que se produce a varias temperaturas de reacción y mostrando la Curva B el porcentaje de alimentación de fosfato que se disuelve -- durante la reacción.

25 La figura 5 muestra dos curvas trazadas de -- acuerdo con las variaciones en el tiempo de la reacción. La primera curva muestra un trazado del porcentaje de fosfato en el producto que es soluble en citrato y la segunda curva muestra el porcentaje de fosfato en la alimentación --

30



1 que se disuelve durante el período de reacción.

5 La figura 6 muestra una curva producida trazando aquel porcentaje del fosfato total en el producto -- que es soluble en citrato versus las variaciones en la cantidad de ácido sulfúrico usado al tratar la roca de fosfato.

10 La figura 7 muestra una curva trazada para el porcentaje de fosfato soluble en citrato en un producto que se produce mediante la acidulación directa (con ácido sulfúrico pero sin sulfato de magnesio) versus los kilogramos de ácido sulfúrico por tonelada de alimentación de roca de fosfato.

15 Aún cuando pueden usarse varios tamaños de partícula de roca, por lo general se prefiere que la roca de fosfato esté en partículas finamente divididas, siendo favorecido el régimen de la reacción proporcionando áreas superficiales grandes que armonizan con un tamaño de partícula fino. Por lo general, se prefieren los tamaños de partícula de menas de malla 100 (de Tyler). Una roca de fosfato típica que puede usarse es el concentrado de fosfato de Florida que tiene un contenido de fosfato de 30 a 33 por ciento, calculado como P_2O_5 . La roca de fosfato que tiene contenidos de fosfato más altos o más bajos puede también usarse con las variaciones correspondientes en las porciones que no contienen fosfato estando presentes en el producto final.

20
25
30 Como se ha indicado anteriormente pueden usarse soluciones de sulfato de magnesio de desperdicio ($MgSO_4$) que contienen de preferencia aproximadamente de 175 a 200 gramos/litro de $MgSO_4$. Sin embargo, en muchas de las reac-



1 ciones que se describen a continuación, estas soluciones -
se preparan sintéticamente a fin de que las mismas sean --
idénticas para fines de comparación.

5 Pueden estar presentes otros materiales en -
las soluciones de $MgSO_4$, tales como $NaCl$, $MgCl$, etc., sin
interferir con la reacción deseada. En algunos casos pare-
ce ser que los resultados se favorecen mediante la presen-
cia de dichas sales, posiblemente debido a su efecto en --
las solubilidades relativas de varios reactivos y produc--
tos.

10 Aún cuando pueden usarse varias concentraci^o
nes del ácido sulfúrico para producir principalmente un pH
que favorezca la reacción, por lo general es deseable usar
el ácido sulfúrico concentrado ventajosamente de aproxima-
damente 96 por ciento.

15 Es asimismo posible generar el ácido deseado
in situ durante la reacción de intercambio hidrotérmico. -
Por ejemplo, el azufre elemental, la pirita u otro mate---
rial de partida apropiado puede añadirse a la lechada de -
20 alimentación y convertirse en ácido sulfúrico haciendo pa-
sar una corriente de aire a través de la pulpa durante el
período de reacción, tal y como se ilustra a continuación.

25 Cuando las soluciones de reactivos son prin-
cipalmente de sulfato, el recipiente del reactor puede ha-
cerse de acero inoxidable 316. Sin embargo, cuando están -
presentes cloruros en la mezcla de reacción, debe usarse -
una superficie de titanio en las áreas del reactor que se
humedecen mediante la mezcla de reacción.

30 Tal y como se indica en otro sitio en la pre-
sente, la temperatura ventajosamente es por lo menos de --



1 170° C., de preferencia dentro de la escala de 180° a 210°C.
Evidentemente por lo tanto, la reacción debe llevarse a ca
bo en un equipo de presión. Aún cuando pueden usarse tempe
5 raturas superiores a 200°C., las presiones de vapor ambien
te para temperaturas superiores a 200°C., hacen indeseable
el usar temperaturas excesivamente altas. Debido a la ten-
dencia de la sal que se disuelve a elevar el punto de ebu-
llición de la solución, la presión por lo general es un po
co más baja que la presión ambiente normalmente asociada con
10 la temperatura correspondiente.

El producto de ortofosfato de magnesio de es
ta invención puede observarse mediante suspensión en acei-
te y examen bajo un microscopio como siendo cristales que
tienen forma de diamante, pero son planos y muy delgados.
15 Los estudios de difracción de rayos X también han indicado
la presencia de fosfatos de magnesio en el producto.

El proceso de esta invención puede ilustrar-
se mejor mediante los siguientes ejemplos. Estos ejemplos
se definen solamente para fines ilustrativos y no se desti
nan a restringir el alcance de la invención ó la manera en
20 la cual puede practicarse. A no ser que se manifieste espe
cíficamente de otra manera, las referencias a las partes y
a los porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1

25 Una muestra de 100 gramos de concentrado de
fosfato de Florida de malla - 100 (80 por ciento teniendo -
un tamaño de 128 micrones o menor) que tiene un contenido
de fosfato de 33,3 por ciento, expresado como P₂O₅, se for
ma en una lechada con 500 mililitros de solución de sulfato
30 de magnesio que contiene 41,2 gramos por litro de un ---



1 ión de Mg^{++} (203 gramos por litro de $MgSO_4$). Esta lechada,
por lo tanto, contiene aproximadamente 3,6 moles de $MgSO_4$
por mol de fosfato que se expresa como el P_2O_5 presente.
Luego se añade a esta lechada ácido sulfúrico en una canti-
5 dad suficiente para proporcionar una relación de 90,80 ki-
logramos de H_2SO_4 al 96 por ciento por tonelada del concen-
trado de fosfato. Esta lechada acídica que tiene un pH de
aproximadamente 2,4 se traslada a una autoclave de capaci-
dad de dos litros hecha de acero inoxidable 316 y que tie-
10 ne una hélice doble. El reactor es uno normal que puede ob-
tenerse comercialmente como Parr 2L Reactor 316 SS. El reac-
tor se cierra, el agitador se hace arrancar y la lechada -
se calienta a temperatura de $210^{\circ}C.$, y se mantiene a esa -
temperatura durante 2 horas. Al final de este período de
15 dos horas, el reactor se enfría rápidamente con agua para
"templar" la reacción. El pH terminal de la lechada es apro-
ximadamente de 5,4. La lechada de producto enfriada se fil-
tra y la torta de filtro se lava por lo menos cuatro veces
con 50 mililitros de agua cada vez. El producto lavado se
20 seca a temperatura de $100^{\circ}C.$, para proporcionar un produc-
to que pesa 178,0 gramos. El análisis muestra que el produc-
to contiene:

	17,6 %	P_2O_5
	8,92 %	Mg
25	37,5 %	SO_4
	27,1 %	CaO
	2,14%	F
	2,94 %	SiO_2

El análisis adicional indica también que ---
30 51,6 por ciento del fosfato es soluble en citrato de amonio



1 neutral (Método AOAC). (Aproximadamente el 10 por ciento
de fosfato en el material de alimentación es soluble en el
citrato). Los estudios de difracción microscópicos y de ra-
yos X indican que están presentes los siguientes compues-
5 tos en el producto:

CaSO₄ (anhídrita)

Mg₃(PO₄)₂·nH₂O

SiO₂ (sílice)

Apatita

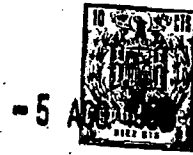
10 El siguiente análisis de composición se cal-
cula de los datos analíticos:

	53,2%	CaSO ₄
	4,4%	CaF ₂
	3,8%	Ca ₃ (PO ₄) ₂
15	29,4%	Mg ₃ (PO ₄) ₂
	2,9%	SiO ₂
	<u>6,3%</u>	(otros componentes)
	100,0%	

20 La alimentación original de malla -100. con-
tiene 51,9 por ciento de un material de malla -325. El pro-
ducto es el 88,5 por ciento de malla -325. En esta prueba,
4,4 por ciento del fosfato original eventualmente termina
en la solución de filtrado residual. Aproximadamente 73 por
ciento del magnesio originalmente presente en los 500 mili-
25 litros de la solución de alimentación se combina en el pro-
ducto sólido y queda el 27 por ciento en el filtrado.

EJEMPLO II

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo I -
excepto que el material de alimentación es un concentrado
de fosfato de Florida que contiene 30,7 por ciento de P₂O₅.



1 y la temperatura de reacción es de 200°C. (La alimentación
tiene un tamaño de partícula de malla -100 con 80 por cien
to teniendo un tamaño menor de 210 micrones. El producto -
5 secado contiene 16,3 por ciento de P₂O₅ y 60,2 por ciento
del fosfato es soluble en citrato. (Aproximadamente 11,4 -
por ciento del fosfato en el material de alimentación es -
soluble en el citrato).

EJEMPLO III

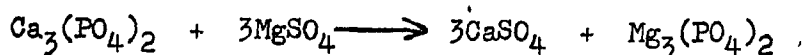
10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II,
excepto que la adición del ácido H₂SO₄ (96 por ciento) se
varía usando 45,40, 90,80, 104,420, 140,740 y 208,840 ki-
logramos por tonelada respectivamente para la reacción de
intercambio hidrotérmico (véase la Figura 1). La conver-
15 sión óptima se obtiene con una adición de ácido de aproxi-
madamente 90,80 kilogramos por tonelada. Con adiciones de
ácido mayores de 90,80 kilogramos por tonelada, hay presen-
tes cantidades considerablemente mayores de fosfato en el
filtrado, tal y como se muestra en la Figura 2. Por lo tan-
to, aún cuando se hace reaccionar más fosfato en el mate-
20 rial de alimentación original, se pierden cantidades apre-
ciablemente mayores hacia la solución de filtrado residual.
Este fosfato soluble puede recuperarse, neutralizando la -
lechada del producto hasta un pH de aproximadamente 8,0 --
con NH₃ ó CaO antes de la filtración, pero puede ser pre-
ferible evitar el gasto de dicha operación.

EJEMPLO IV

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II -
un número de veces, excepto que la relación molar de MgSO₄/
P₂O₅ en la lechada de alimentación se varía entre 0 y 6,0.
Esta variación se logra tanto variando la concentración de



1 la solución de alimentación de sulfato de magnesio como va-
riando la relación de la solución en la lechada de alimenta-
ción. Los resultados se muestran trazados en la Figura 3.
Una relación máxima de Mg/P_2O_5 en el producto se obtiene --
5 cuando la relación de $MgSO_4/P_2O_5$ en la lechada de alimenta-
ción llega aproximadamente a 3,5. Esto es aproximadamente --
116 por ciento de la cantidad de $MgSO_4$ que se indica median-
te la siguiente reacción:



10 La relación de Mg/P_2O_5 en $Mg_3(PO_4)_2$ es de 3,0.

EJEMPLO V

Se repitió el procedimiento del Ejemplo II un
número de veces excepto que la temperatura de reacción se --
varía de 160°C., a 220°C. La conversión a temperatura de --
15 160°C., es esencialmente nula y el producto tiene aproxima-
damente la misma solubilidad en citrato. Sin embargo, a tem-
peratura de 180°C., se obtiene cierta mejora y a temperatu-
ra de 200°C., la conversión se ha elevado hasta más del 50
por ciento. Los resultados se trazan en la Curva A de la Fi-
20 gura 4. La Curva B de la Figura 4 muestra que el porcenta-
je de fosfato que se disuelve de la alimentación de fosfa-
to se reduce a medida que se aumenta la temperatura de la --
reacción.

EJEMPLO VI

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II
un número de veces, usando una variedad de períodos de reac-
ción desde 30 minutos a 6 horas. Los resultados tal y como
se trazan en la Figura 5 muestran que se requiere un tiem-
po de reacción de por lo menos 40 minutos, de preferencia
30 por lo menos de una hora, para un grado de conversión razo-



1 nable.

EJEMPLO VII

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II -
excepto que se substituyó una solución de 200 gramos por -
litro de $MgCl_2$ por la solución de $MgSO_4$. Se disuelve el -
11 por ciento del fosfato y se encuentra en el filtrado, -
pero únicamente el 7,1 por ciento del fosfato en el produc
to sólido es soluble en citrato. Esto es en realidad menor
del 11,4 por ciento del fosfato en el material de alimenta
ción no tratado que era soluble en citrato.

10

EJEMPLO VIII

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II,
excepto que se substituyó una solución de 200 gramos por li
tro de Na_2SO_4 por la solución de $MgSO_4$. Aproximadamente --
el 15,9 por ciento del fosfato en el producto es soluble -
en citrato. Esto es únicamente una solubilidad en citrato
ligeramente mayor que aquella del material de alimentación.
Se disuelve aproximadamente el 12 por ciento del fosfato du
rante la reacción y se encuentra en el filtrado residual.

15

EJEMPLO IX

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II -
excepto que la adición de ácido es de 45,40 kilogramos por
tonelada y la relación de $MgSO_4/P_2O_5$ en la lechada de ali
mentación es de 3,0. Aproximadamente el 35,1 por ciento --
del fosfato en el producto es soluble en citrato.

20

EJEMPLO X

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II,
excepto que en vez de la solución de $MgSO_4$ se usó una agua
madre salada de mar sintética que contiene:

25

30 76,9% g/l $MgSO_4$

30



1	109,6	g/l $MgCl_2$
	23,9	g/l KCl
	152,5	g/l $NaCl$

5 y la adición de ácido se varió entre 0 y 45,40 kilogramos por tonelada. La relación de $MgSO_4$ en la lechada de alimentación es de 3,0. P_2O_5

Los resultados se trazan en la curva de la Figura 6.

EJEMPLO XI

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II excepto que se substituyó una adición de 63,560 kilogramos por tonelada de H_3PO_4 al 86 por ciento por la adición de ácido sulfúrico. La adición de ácido fosfórico, contiene aproximadamente el mismo número de átomos de hidrógeno que
15 una adición de 90,80 kilogramos por tonelada de H_2SO_4 al 96 por ciento. El producto secado contiene aproximadamente 19 por ciento de P_2O_5 y 56,0 por ciento del fosfato es soluble en citrato.

EJEMPLO XII

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II, excepto que se substituyó una adición de 182,508 kilogramos por tonelada de HCl al 37 por ciento por la adición de ácido sulfúrico. Esta adición de ácido clorhídrico contiene
25 aproximadamente el mismo número de átomos de hidrógeno que una adición de 90,80 kilogramos por tonelada de H_2SO_4 al 96 por ciento. El producto secado contiene 16,6 por ciento de P_2O_5 y 58,0 por ciento del fosfato es soluble en citrato.

EJEMPLO XIII

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo II,



1 excepto que se substituyó una adición de 165,256 kilogramos
por tonelada de HNO_3 al 70,5 por ciento, por la adición de
ácido sulfúrico. Esta adición de ácido nítrico contiene apro-
ximadamente el mismo número de átomos de hidrógeno que una
5 adición de 90,80 kilogramos por tonelada de H_2SO_4 al 96 por
ciento. El producto secado contiene 16,3 por ciento de P_2O_5
y el 53,9 por ciento del fosfato es soluble en citrato.

EJEMPLO XIV

10 Se llevaron a cabo un número de experimentos
usando en cada caso una muestra de 50 gramos del mismo con-
centrado de fosfato que se usó en el Ejemplo III que se aci-
dula agitando el material con agua y varias adiciones de á-
cido sulfúrico. El contenido de humedad del material agita-
do es equivalente a aproximadamente 20 por ciento a 25 por
15 ciento de H_2O . La adición de ácido se varía usando 45,40,
90,80, 136,200, 181,600 y 272,400 kilogramos respectivamen-
te de H_2SO_4 al 96 por ciento por tonelada de concentrado de
fosfato. El material agitado se coloca en un recipiente ce-
rrado que tiene un agujero de ventilación capilar y se cura
20 en un horno a temperatura de 66°C ., durante 7 días. El pro-
ducto curado luego se seca a temperatura de 100°C ., y se --
analiza para determinar el total del contenido de P_2O_5 y el
contenido de P_2O_5 soluble en el citrato. Los resultados se
trazan en la Figura 7 para mostrar la relación en porcenta-
25 je de fosfato que es soluble en citrato y la cantidad del -
ácido de acidulación añadido. Comparando esta curva con la
Figura 1, que se traza de acuerdo con los resultados en el
Ejemplo III, se demuestra que el intercambio hidrotérmico --
de esta invención utiliza la adición de ácido sulfúrico mu-
30 cho más eficazmente que la acidulación directa, es decir,



1 en ausencia del $MgSO_4$. Por ejemplo, cuando se usa una adición de 90,80 kilogramos por tonelada de ácido sulfúrico, aproximadamente el 60 por ciento del fosfato en el producto de intercambio hidrotérmico es soluble en citrato, mientras que sólo aproximadamente 25 por ciento del fosfato en el producto directamente acidulado es soluble en citrato.

EJEMPLO XV

Se repitió el procedimiento del Ejemplo II, excepto que no se añadió ácido. El producto secado contiene 21,8 por ciento de P_2O_5 y aproximadamente 22 por ciento del fosfato es soluble en citrato. Una muestra de 50 gramos de este material se humedece con agua y se amasa con una adición de 90,80 kilogramos por tonelada de H_2SO_4 al 96 por ciento. El contenido de humedad del producto amasado es equivalente a aproximadamente 14 por ciento de H_2O . El producto amasado se coloca en un recipiente cerrado que tiene un agujero de ventilación capilar y se cura en un horno a temperatura de $66^{\circ} C.$, durante siete días. El producto curado luego se seca a temperatura de $100^{\circ}C.$, y se analiza para determinar el contenido total de P_2O_5 y el contenido de P_2O_5 soluble en citrato. El producto secado contiene 20,0 por ciento de P_2O_5 y aproximadamente 46 por ciento del contenido de fosfato es soluble en citrato. Este procedimiento produce un contenido más elevado soluble en citrato que mediante acidulación directa (Ejemplo XIV), pero el contenido de fosfato soluble en citrato es menor que aquel que se obtiene con una adición de 90,80 kilogramos por tonelada de ácido mediante el procedimiento de intercambio hidrotérmico de esta invención, por ejemplo, tal y como se ilustra mediante el Ejemplo II.



EJEMPLO XVI

1

5

10

15

20

25

30

En el siguiente procedimiento se generó in situ el ácido sulfúrico. Una muestra de 100 gramos de un concentrado de fosfato de Florida de malla -100 que tiene un contenido de fosfato de 30,7 por ciento expresado como P_2O_5 , se forma en una lechada con 500 mililitros de una solución de sulfato magnesio que contiene 40,0 gramos por litro de ión de Mg^{++} (197 gramos por litro de $MgSO_4$). Esta lechada por lo tanto contiene aproximadamente 3,8 moles de $MgSO_4$ por mol de fosfato expresado como P_2O_5 presente. Luego se añaden a esta lechada 3,27 gramos de azufre elemental. Esta adición de azufre es equivalente al contenido de azufre de 90,80 kilogramos por tonelada de la adición de ácido sulfúrico al 96 por ciento. La lechada se traslada a una autoclave de capacidad de 2 litros hecha de acero inoxidable 316 y que tiene una hélice doble. El reactor es una unidad normal que puede obtenerse comercialmente como Parr 2L Reactor 316 SS. El reactor se cierra, el agitador se hace arrancar y la lechada se calienta a temperatura de 200°C. El reactor luego se dota de presión con aire para proporcionar una presión total de 21,090 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. La presión ambiente a 200°C., es aproximadamente de 14,060 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica y por lo tanto la sobrepresión del aire es aproximadamente de 7,03 kilogramos por centímetro cuadrado. Un flujo de aire equivalente a 587 centímetros cúbicos por minuto (que se mide a temperatura de 21°C., y presión atmosférica) se hace pasar a través del reactor durante un período de reacción de dos horas. La temperatura se mantiene a 200°C. Al final de este período de 2 horas el reactor



1 se enfría rápidamente con agua para "templar" la reacción.
La lechada de producto enfriada se filtra y la torta de --
filtro se lava por lo menos cuatro veces con 50 mililitros
de agua cada vez. El producto lavado se seca a temperatura
5 de 100°C., para proporcionar un producto que pesa 150,6 --
gramos. El producto secado contiene 17,8 por ciento de ---
P₂O₅ y 53 por ciento del fosfato es soluble en citrato. ---
(Aproximadamente 11,4 por ciento del fosfato en el material
de alimentación es soluble en citrato).

10 En resumen, la Patente de Invención que se -
solicita, recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

15 1.- Un proceso para convertir roca de fosfa
to de calcio a una forma más fácilmente accesible para uso
fertilizante que comprende los pasos de: (a) tratar la ro-
ca de fosfato de calcio en forma finamente dividida con --
una mezcla que consiste de una solución acuosa acídica de
sulfato de magnesio a temperatura de por lo menos 170°C.,
la cantidad de sulfato de magnesio en la solución es por -
20 lo menos 2 moles por mol de P₂O₅, equivalente en roca que
se está tratando y la acidez es equivalente por lo menos a
45,40 kilogramos de ácido sulfúrico al 96 por ciento por -
tonelada de la roca que se está tratando, y a una presión
por lo menos la presión ambiente a la temperatura que se -
25 está usando, durante un período de por lo menos 20 minutos;
y (b) separar el producto de reacción sólido y los sólidos
sin reaccionar del líquido resultante.

30 2.- El proceso de conformidad con lo reivin
dicado en la reivindicación 1, en donde se usa ácido sulfú
rico.



1 3.- El proceso de conformidad con lo reivin-
dicado en la reivindicación 1 ó 2, en donde la roca de fos-
fato de calcio es predominantemente de un tamaño de partí-
cula menor de malla 100.

5 4.- El proceso de conformidad con lo reivin-
dicado en la reivindicación 1, 2 ó 3, en donde la solución
de sulfato de magnesio se usa en una cantidad de manera --
tal que la proporción de sulfato de magnesio es aproximada
mente de 3 a 3,5 moles de sulfato de magnesio por mol de -
10 fosfato que se calcula como P_2O_5 en la alimentación de ro-
ca de fosfato.

15 5.- El proceso de conformidad con lo reivin-
dicado en la reivindicación 2, en donde la cantidad de áci-
do sulfúrico es equivalente a de 22,700 a 227,00 kilogramos
de ácido sulfúrico al 96 por ciento por tonelada de la ro-
ca de fosfato.

20 6.- El proceso de conformidad con lo reivin-
dicado en la reivindicación 2, en donde la cantidad de áci-
do sulfúrico es equivalente a 90,80 a 227,00 kilogramos de
ácido sulfúrico al 96 por ciento por tonelada de la roca -
de fosfato.

25 7.- El proceso de conformidad con lo reivin-
dicado en cualesquiera de las reivindicaciones anteceden--
tes, en donde el tratamiento se lleva a cabo durante un pe-
ríodo de por lo menos 40 minutos.

8.- El proceso de conformidad con lo reivin-
dicado en la reivindicación 7, en donde el tratamiento se
lleva a cabo durante un período de por lo menos 1 hora.

30 9.- El proceso de conformidad con lo reivin-
dicado en cualesquiera de las reivindicaciones que antece-



1 den, en donde la temperatura de tratamiento queda dentro
de la escala de 180° a 210°C.

5 10.- El proceso de conformidad con lo reivin-
dicado en la reivindicación 2, en donde el ácido sulfúrico
se genera mediante la oxidación de azufre elemental, o un
sulfuro presente en la masa de reacción.

11.- El proceso de conformidad con lo reivin-
dicado en la reivindicación 10, en donde la oxidación se -
efectúa soplando aire a través de la masa de reacción.

10 12.- El proceso de conformidad con lo reivin-
dicado en la reivindicación 1, en donde el ácido en la so-
lución acídica es ácido fosfórico, ácido nítrico o ácido -
clorhídrico.

15 13.- Se reivindica por último, como objeto -
sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se -
solicita : "UN PROCESO PARA CONVERTIR ROCA DE FOSFATO DE -
CALCIO A UNA FORMA MAS FACILMENTE ACCESIBLE PARA USO FERTI-
LIZANTE".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria, que consta de veintiuna páginas me-
canografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 5 de agosto de 1.968

BERNARDO UNGRIA

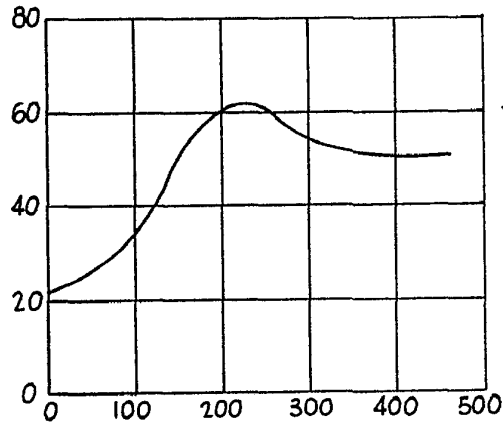
p.p.

25

30



AGO 1968



200° C
120
MgSO₄
P₂O₅

≈3.5

FIG. 1

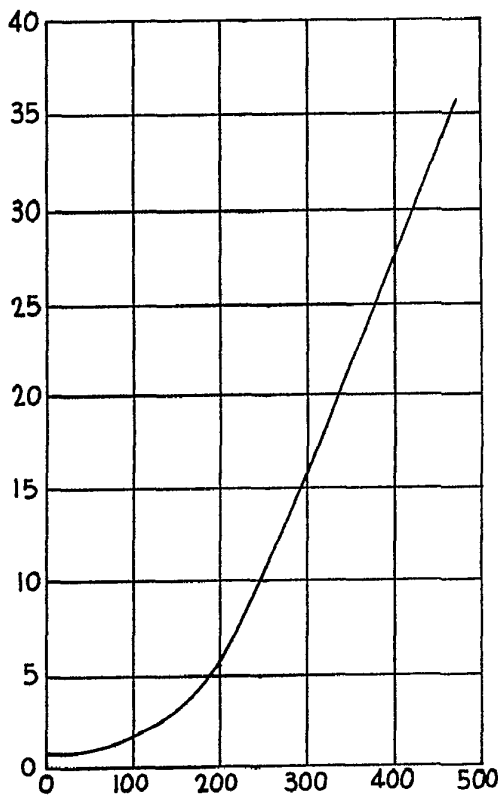


FIG. 2

ESCALA VARIABLE

MADRID, 5 DE agosto DE 1968

BERNARDO UNGRÍA

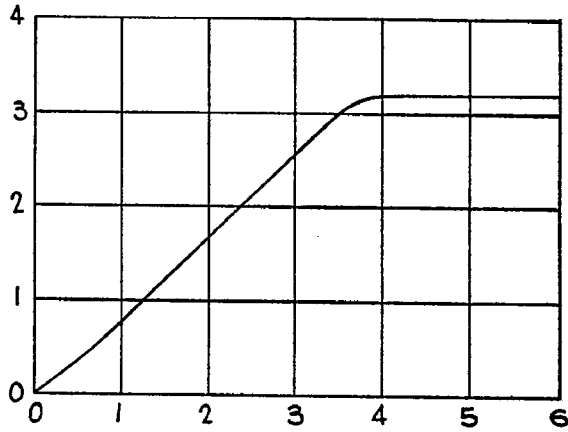


Fig. 3

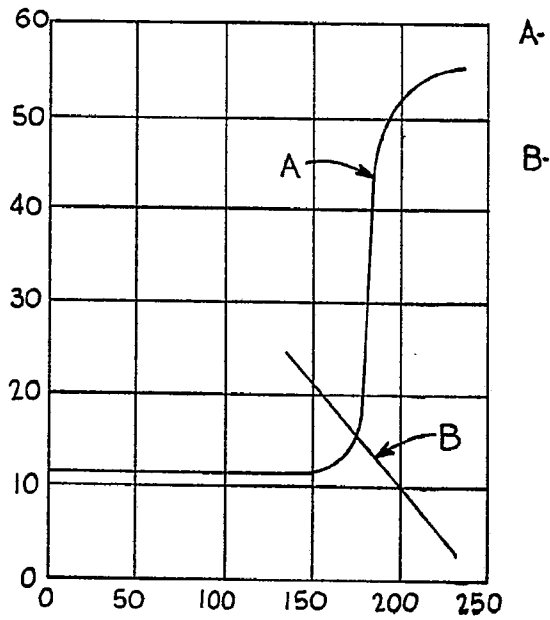


Fig. 4

MADRID, 5 DE agosto DE 19 68

FERNANDO UNGERIN
D.E.

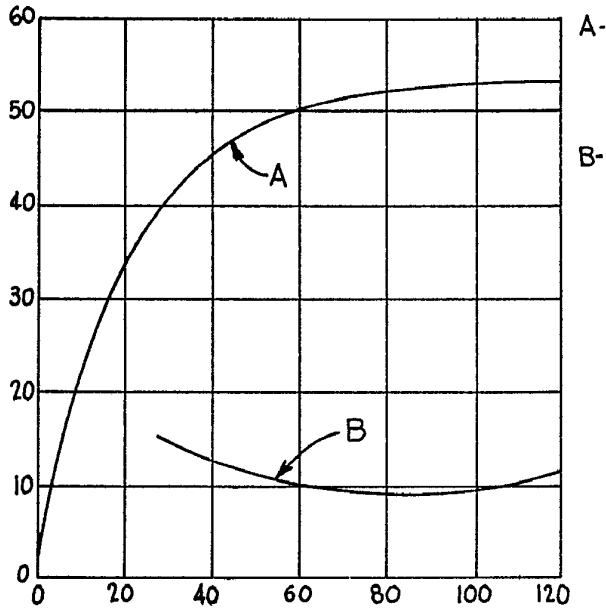


Fig. 5

4B:

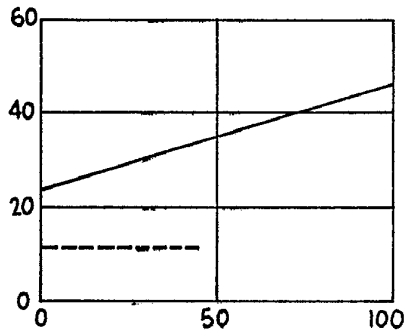


Fig. 6

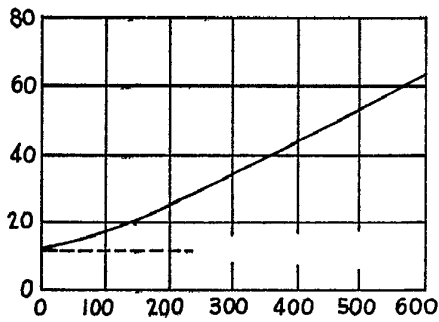


Fig. 7

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