



MNL

ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A 1
(21)	465.120	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	15-12-1.977	

- 5 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C05B	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN FERTILIZANTE.		
(71) SOLICITANTE (S)		
(1) LADISLAV JOSEPH PIRCON (2) RALPH E. PECK		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
(1) 305 Canterbury Lane, Oak Brook, Illinois - ESTADOS UNIDOS (2) 3100 S. Michigan Avenue-Chicago, Illinois ESTADOS UNIDOS		
(72) INVENTOR (ES)		
Los Señores solicitantes de nacionalidad estadounidense.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Un procedimiento para la producción de fertilizantes
por reacción de un gas que contiene óxido de azufre con agua
en un reactor de múltiples fases, para formar ácido conte-
5 niendo azufre y hacer reaccionar este último con una sal bá-
sica que puede ser solubilizada como resultado de la reac-
ción ácido-base, estando seleccionada la sal básica entre el
grupo formado por iones calcio, amonio y potasio, derivando
el calcio de una sal seleccionada entre el grupo formado por
10 sales fosfatadas y nitrogenadas, para formar un fertilizante
seleccionado entre el grupo formado por fertilizantes fosfa-
tados, nitrogenados y potásicos y combinaciones de los mis-
mos. La absorción y solubilización combinadas del óxido de
azufre por las sales básicas se realiza a un pH de la solu-
15 ción de 2,5 a 5. Para favorecer una mayor absorción del óxi-
do de azufre, se utiliza una solución a pH 3-8. Este procedi-
miento es adecuado para la utilización de los óxidos de azu-
fre resultantes de la combustión de combustibles fósiles que
contienen una alta proporción de azufre y de los procedimien-
20 tos químicos de producción de azufre. El procedimiento de es-
ta invención permite la utilización de ácido sulfúrico poco
concentrado en la solubilización de la fosforita, utilizando
un reactor de fases múltiples. Para obtener la solubilita-
ción de la fosforita no tratada, se prefiere la oxidación del
25 dióxido de azufre a trióxido de azufre y conversión en ácido
sulfúrico mientras que la solubilización de la fosforita des-
fluorada previamente tratada puede conseguirse con ácido sul-
furoso formado a partir de dióxido de azufre, eliminando así
la necesidad de oxidar. Para uso en el procedimiento de esta
30 invención son adecuadas las calidades más bajas de fosforita.

1 son satisfactorias para los procedimientos de la técnica
anterior para la manufactura de ácido fosfórico o de otros
fertilizantes fosfatados. Muchas de las impurezas conteni-
das en la fosforita natural reaccionan con el ácido sulfú-
5 rico y el consumo de ácido sulfúrico resulta demasiado ele-
vado. Además, debido a la mala cinética de la reacción impli-
cada en el sistema de reacción bifásico líquido-sólido en
la manufactura de ácido fosfórico, es necesario un periodo
de curado o templado que puede durar hasta varios días. En
10 la manufactura de fertilizantes fosfatados no granulados se
requiere un largo proceso de curado, incluso hasta de varios
meses, para completar la reacción reduciendo a un mínimo la
cantidad de ácido sulfúrico libre. En la producción de fer-
tilizantes fosfatados granulados empleando fosforita, es
15 importante el grado de mezcla eficiente de las sustancias
reaccionantes líquidas y sólidas para reducir al mínimo la
putrefacción de los sacos u otras acciones corrosivas debi-
das al exceso de ácido libre. La dureza de los gránulos de
fertilizante depende también de haber evitado el ácido sul-
fúrico sin reaccionar.

El superfosfato triple que constituye un fertilizante
fosfatado muy concentrado que contiene del 44 al 46 % de
20 P_2O_5 ha sido manufacturado por descomposición de la fosfori-
ta empleando ácido fosfórico. En este caso, el fosfato solu-
ble en citrato se obtiene empleando solamente costoso ácido
fosfórico.

25 Un objeto de esta invención es evitar muchos de los in-
convenientes de los procedimientos anteriores para la produc-
ción de fertilizantes fosfatados.

30 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedi-

1 miento para la manufactura de fertilizante a partir de fuentes de fosforita natural de calidad relativamente baja.

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la producción de fertilizante que utiliza el calcio presente en las fuentes de fosforita natural.

Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la producción de fertilizantes que pueden ser sólidos, líquidos o suspensiones.

10 Otro objeto de esta invención es proporcionar una reacción más rápida que la obtenida anteriormente entre la fosforita sin tratar y el ácido sulfúrico, en una mezcla heterogénea de gas-líquido-sólido.

15 Otro objeto de esta invención es proporcionar una reacción entre la fosforita desfluorada previamente tratada y el ácido sulfuroso.

20 Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la producción de fertilizante por utilización de un ácido diluido del azufre, producido a partir de óxidos de azufre obtenidos en la combustión de combustibles naturales sulfurados.

25 Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la producción de fertilizante mediante la utilización de los ácidos del azufre obtenidos como subproductos de los procesos de generación de azufre, tales como los tanques de digestión de pulpa de madera.

30 Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la producción de fertilizantes en una fuente barata de óxidos de azufre que también se encuentre en proximidad geográfica con el usuario del fertilizante.

Otro objeto de esta invención es producir productos quí-

1 micos fosfatados u otros productos químicos nutrientes de las plantas fundamentales que sean fácilmente amoniacables.

5 Todavía otro objeto de esta invención es convertir en fácilmente granulable el fosfato u otro nutriente básico de la planta, amoniacado o sin amoniacar.

10 Todavía otro objeto de esta invención es utilizar los óxidos de azufre de la combustión de los combustibles naturales sulfurados empleando fosforita en combinación con amoniacco anhidro sin pérdida de amoniaco libre del sistema de reacción.

15 Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la manufactura de un fertilizante fosfatado donde el dióxido de azufre pueda convertirse en ácido sulfuroso que solubiliza eficazmente a la fosforita desfluorada previamente tratada.

20 Estos y otros objetos resultarán fácilmente evidentes mediante la lectura de la descripción detallada y las figuras que presentan las realizaciones preferidas, en las cuales:

25 La Figura 1 muestra esquemáticamente una realización de un procedimiento para la producción de un fertilizante fosfatado de acuerdo con esta invención, utilizando fosforita molida;

30 La Figura 2 muestra esquemáticamente una realización de un procedimiento para la producción de un fertilizante fosfatado utilizando fosforita sin moler de acuerdo con esta invención y reciclando el producto en combinación con la granulación para formar el producto acabado sólido y

La Figura 3 muestra esquemáticamente una realización de un procedimiento para la producción de un fertilizante fosfatado de acuerdo con esta invención, utilizando reciclado

1 del producto fluído.

5 Esta invención utiliza los óxidos de azufre obtenidos en la combustión de los combustibles fósiles sulfurados, tales como hulla o petróleo, en una caldera convencional o los óxidos de azufre obtenidos como gases de chimenea efluentes de cualquier planta industrial tales como las fábricas de productos químicos, papel, refinerías, fertilizantes, acero o coque. Aunque en las realizaciones preferidas serán descritas refiriéndose a los óxidos de azufre obtenidos en 10 la combustión de la hulla, se sobreentiende que los óxidos de azufre pueden proceder de cualquier otra fuente adecuada. Es evidente que el procedimiento de esta invención permite utilizar la hulla de alto contenido en azufre, siendo preferida una proporción de azufre superior al 2 % aproximadamente. Actualmente, hay grandes cantidades de hulla que no se utilizan debido a su excesivo contenido en azufre. Existe una creciente demanda de fuentes de energía diferentes del petróleo desulfurado o del gas. La utilización satisfactoria de hullas y petróleos de alto contenido en azufre 20 aliviaría estas demandas de la manera más eficaz y permitiría utilizar los equipos de combustión existentes con ligeras modificaciones. Costosísimas técnicas para la eliminación de los óxidos de azufre contaminantes de estos gases de chimenea no han resultado satisfactorias. Esta invención proporciona un procedimiento que estimula la combustión de combustibles con altas proporciones de azufre que, en muchos casos, es considerablemente más económica para el operador de la caldera debido a la mayor cantidad de calor y a los menores costes del transporte. Esta invención también proporciona un 25 procedimiento para la combustión de combustibles altos en 30

1 azufre con utilización de los óxidos de azufre así produci-
dos, dando lugar a niveles seguros de efluentes finales de
las chimeneas en cuanto a su contenido de óxidos de azufre
5 permitido por las regulaciones apropiadas; de hecho, el con-
tenido de óxidos de azufre es habitualmente inferior al per-
mitido. Por lo tanto, es económicamente factible por parte
de las compañías generadoras de electricidad u otras indus-
trias que dependen de la utilización de calderas de hulla y
petróleo conteniendo azufre, el utilizar el procedimiento
10 de esta invención para la producción de fertilizantes como
subproducto de la combustión de hulla o petróleo de elevado
contenido en azufre y suministrar a los agricultores locales
unas calidades de materiales fertilizantes muy adecuadas pa-
ra la buena práctica agrícola, reduciendo con ello el eleva-
15 do coste de transporte a hora prevalente en la industria de
los fertilizantes. Para responder a las normas de conserva-
ción de petróleo y combustibles gaseosos, algunas industrias
están siendo obligadas a pasar a la utilización de la hulla.
Frecuentemente, la utilización del procedimiento de esta
20 invención permite el uso del combustible local, reduciendo de
nuevo los elevados costes de transporte. La inversión en equi-
pos para uso en esta invención proporciona un medio para la
eliminación de los SO_x de los efluentes de la chimenera y
para la producción de fertilizantes. Esto es muy importante
25 ya que la industria del fertilizante se está continuamente
intentando equilibrar las instalaciones de suministro del
fertilizante para satisfacer la demanda.

30 Los gases de chimenea que contienen óxidos de azufre
y cenizas volantes de una caldera convencional calentada con
hulla aproximadamente a 380-450°F (193-232°C) pueden pasar a

1 través del equipo convencional para la separación de las ce-
nizas volantes y los sólidos de la corriente gaseosa. El se-
parador de cenizas volantes puede ser una simple etapa del
reactor heterogéneo descrito con más detalle más adelante en
5 esta memoria. Cuando es práctico mezclar la fosforita con
la hulla antes de ser quemada en la caldera, no sería conve-
niente utilizar el separador de cenizas volantes..

En una realización del procedimiento de esta inven-
ción, que será explicada con más detalle más adelante, el
10 SO_2 procedente del efluente de la chimenea puede convertirse
en ácido sulfuroso y utilizarse para solubilizar la fosfori-
ta desfluorada pretratada. En otra realización del procedi-
miento de esta invención en la que se utiliza fosforita sin
tratar, es conveniente oxidar el SO_2 procedente de la corrien-
15 te de gas de entrada e hidratarlo de manera que se forme el
ion sulfato y la cantidad de SO_2 en equilibrio con la solu-
ción sea mínima. Llevando al máximo la oxidación de SO_2 dis-
minuye la probabilidad de que el SO_2 escape a la atmósfera.
Las soluciones de ácido H_2SO_3 o soluciones de sales con el
20 radical SO_3^- suelen descomponerse formando SO_2 . Por lo tanto,
es conveniente oxidar los óxidos de azufre lo más completa-
mente posible para formar los sulfatos que no se descomponen.
Esta oxidación puede efectuarse por diversos métodos, por
ejemplo empleando un catalizador de oxidación en contacto
25 directo con el gas de chimenea; especialmente si han de sepa-
rarse los sólidos; o bien la oxidación puede efectuarse en
una torre de absorción de aire-solución independiente, em-
pleando aire en contracorriente; o bien en un reactor hetero-
géneo que simultáneamente es un absorbente, como se indica
30 en otras partes de esta memoria; o en cualquier dispositivo

1 de absorción que ponga en contacto aire con el líquido resul-
tante de la absorción de los óxidos de azufre gaseosos; o
5 bien pueden agregarse sales oxidantes a las soluciones ante-
riores para favorecer la formación de ácido sulfúrico en lu-
gar de ácido sulfuroso o sus sales.

10 El gas caliente pasa en contacto directo por un reac-
tor refrigerante-absorbente donde parte de los óxidos de azu-
fre son absorbidos por contacto directo con el gas y un lí-
quido de refrigeración que puede ser agua o agua a la que
se ha agregado un producto químico para elevar el pH y promo-
ver una reacción de absorción más intensa. La solución que
15 queda después de evaporar el agua como resultado de enfriar
el gas se introduce en un tanque de sedimentación del que el
líquido decantado puede ser reciclado al reactor refrigeran-
te-absorbente. El contacto directo entre la corriente gaseo-
sa que contiene los óxidos de azufre y el líquido enfría la
corriente gaseosa como resultado de la evaporación de parte
de la fase líquida. El enfriamiento evaporativo se realiza
20 hasta aproximadamente el punto de saturación del gas con el
vapor y después la corriente gaseosa se pasa a una torre de
reacción-absorción en paralelo o en contracorriente con res-
pecto al líquido absorbente.

25 La función de la torre de reacción-absorción es disol-
ver los óxidos de azufre, y posiblemente los óxidos de nitró-
geno, que no hubieran reaccionado en el refrigerante-absorben-
te de contacto. En esta torre de reacción-absorción se emplean
soluciones químicas de pH más alto. El gas del que se han ex-
traído los anhídridos de ácido sale después a través de un
desnebulizador y un ventilador hasta una chimenea que lleva
30 a la atmósfera. En algunas instalaciones, puede ser necesario

1 recalentar para elevar la temperatura de los gases efluentes
por encima del punto de saturación antes de su expulsión a
la atmósfera.

5 Un producto químico utilizado para separar los óxidos
de azufre es el calcio encontrado en las fosforitas. El cal-
cio en su forma original de fosforita no es soluble en agua
y, por lo tanto, debe hacerse soluble por reacción con un
ácido. En este procedimiento, los ácidos sulfúrico y sulfu-
roso formados a partir de los óxidos de azufre contenidos
10 en el gas de combustión, junto con el ácido fosfórico o di-
versos ácidos del fósforo o el ácido nítrico o diversos áci-
dos nitrogenados, con objeto de aumentar la reactividad de
la solución ácida con respecto a la fosforita, pueden utili-
zarse para digerir la fosforita y solubilizar el ion calcio.

15 La reacción química entre el ácido y la fosforita mo-
lida puede realizarse en un reactor heterogéneo adecuado.
La fosforita puede utilizarse en la forma sin tratar y sin
moler y la reacción entre el ácido y la fosforita puede
efectuarse en un molino de bolas. La función del molino de
20 bolas es provocar la reacción fracturando mecánicamente
cualquier recubrimiento del fosfato por sales cálcicas. Cuan-
do se emplea una mezcla de ácidos del fósforo o ácidos ni-
trogenados en combinación con los ácidos sulfúrico y sulfu-
roso, puede ser conveniente utilizar la molienda mecánica
25 cuando se introduce en el procedimiento fosforita sin moler.
Otro medio de hacer reaccionar la fosforita sin moler con
los ácidos, si la operación de la caldera no es impedida o
la erosión no lo prohíbe, como en el caso de los sistemas
de hogar mecánico de parrilla, móvil o alimentado por deba-
30 jo, consiste en agregar la fosforita sin tratar a la caldera

1 caldeada con hulla propiamente dicha y moler el mineral y
el clínquer en el reactor de molino de bolas; o bien la
mezcla de mineral y clínquer puede ser molida en seco antes
5 de su adición a las torres. La acidulación también puede rea-
lizarse poniendo en contacto la fosforita previamente moli-
da con la mezcla de ácidos. La fosforita pulverizada o mo-
lida puede introducirse en ácido fosfórico agitado en un
cono para la reacción antes de la introducción en los tan-
ques de reacción. Si no se desea granular, la suspensión pro-
cedente del cono de acidulación pasa a una plancha móvil o
10 cinta transportadora para su endurecimiento y cortado para
formar el producto pulverizado o tal como sale de la pila.
Otra alternativa consiste en llevar la fosforita acidulada
a un sistema de granulación. Si la oxidación en las torres
15 no produce ácidos sulfúrico y sulfuroso suficientemente con-
centrados, entonces debe combinarse ácido fosfórico concen-
trado con estos ácidos para aumentar la velocidad de solubi-
lización de la fosforita no tratada. Si se desea, también
puede utilizarse ácido nítrico. En la solubilización son
20 aplicables las mismas consideraciones independientemente de
la forma en que se prepare la suspensión. Otro medio de solu-
bilizar consiste en agregar fosforita molida sin tratar con
un exceso de aire antes de la torre de enfriamiento. También
puede introducirse fosforita molida en la parte superior del
25 reactor heterogéneo. El mineral debe ser molido por lo menos
hasta el tamaño comercial de 90 % de -100 mallas.

La fosforita adecuada para uso en esta invención,
sin tratar o previamente tratada por desfluoración, presenta
un valor de B.P.L. de solamente alrededor de 50. Para uso
30 en esta invención son especialmente adecuados unos valores

1 de B.P.L. de 55 a 65. Las fosforitas de B.P.L. igual a 66
o menos se consideran fosforitas de baja calidad que no son
adecuadas para los procedimientos actualmente utilizados en
la producción de fertilizantes pero, sin embargo, son ade-
5 cuadas para el procedimiento de esta invención. El bajo pre-
cio de coste de las fosforitas de baja calidad hace que el
procedimiento de esta invención sea muy atractivo económica-
mente. La fosforita con valores de B.P.L. superiores a 66
también son adecuadas para el procedimiento de esta inve-
10 ción.

Cuando el calcio de la fosforita se libera por ataque
con ácido para neutralizar los óxidos de azufre por cualquier
15 ra de los medios descritos, todo el calcio requerido por el
procedimiento puede ser suministrado por estos medios en lu-
gar de tener que proporcionar costoso calcio procedente de
fuentes externas. Así se consigue un ahorro al no tener que
adquirir el calcio de una fuente externa. Si se necesitan
iones básicos adicionales para neutralizar los iones ácidos
20 formados en la hidratación de los óxidos de azufre, puede
agregarse amoníaco al sistema o puede utilizarse cualquier
otro nutriente básico de las plantas de bajo precio. Por ejem-
plo, si la economía lo permite, otro ion básico o regulador
del pH es el carbonato potásico.

25 La suspensión resultante de la solubilización de la
fosforita está constituida entonces por iones calcio, sulfato,
fosfito, fosfato y posiblemente nitrato, otros iones in-
troducidos con los ácidos deseados más los iones liberados
del mineral como resultado de la solubilización. Si se desea
que haya nitrógeno en el producto fertilizante final, la
30 fuente más barata es el amoníaco anhidro que puede ser fija-

1 do por una suspensión ácida. El amoniaco anhidro puede agre-
garse a la suspensión para neutralizarla hasta el punto de
que la acidez no cree problemas de manipulación o almacena-
5 do alto en ácido libre suelen ser blandos incluso después
de secos. Si se ensacan, el exceso de ácido ataca los sa-
cos, produciendo lo que se denomina "putrefacción de los
sacos". Si se manipulan y almacenan a granel gránulos con
un exceso de ácido, una vez secos se forman soluciones so-
10 bre su superficie, dando lugar a que al amasarlos los grá-
nulos formen masas apelmazadas. Las ventajas económicas en
esta etapa de neutralización proceden del hecho de que el
nitrógeno fijado o el existente en forma sólida tiene un
mayor valor de venta que el amoniaco gaseoso original. Asi-
15 mismo, la producción de fosfato diamónico constituye un ex-
celente tampón cuando se utiliza fosforita desfluorada pre-
viamente tratada, proporcionando una solución excelente pa-
ra mantener una baja presión de vapores de SO_2 en equilibrio
con ella.

20 Las cenizas que fueron retenidas en la suspensión
contienen minerales que originalmente derivaban de plantas
más tarde petrificadas para formar la hulla. Estos produc-
tos químicos tienen un doble valor. También son ligeramen-
te básicos como pone en evidencia la manufactura de jabón
25 en el pasado por lixiviación de estos productos químicos
de las cenizas y saponificación de las grasas para hacer
jabón. Sin embargo, la contribución más importante es que
estos minerales que contribuyeron a la fuerza y salud de
estas plantas prehistóricas son capaces de hacer lo mismo
30 en las actuales cosechas. Normalmente son conocidos en la

1 industria con el nombre de nutrientes traza o micronutrien-
tes. Esto también aumenta el valor del producto fertilizan-
te. La contribución más importante, desde el punto de vista
económico, es que esto permite que el operador de la caldera
5 disponga de forma económica de las cenizas volantes devolvién-
dolas a la tierra en forma de fertilizante. De otra forma,
el operador tendría que gastar dinero para disponer de las
cenizas además del coste de reducir la contaminación.

10 Esta invención utiliza calcio procedente de la fosfo-
rita para reaccionar con los ácidos del azufre que son pro-
ductos muy económicos. Anteriormente se consideraba impracti-
cable solubilizar la fosforita con los ácidos sulfúrico y
sulfuroso muy diluidos que permitían obtener los procedimien-
tos de lavado de la técnica anterior. El uso de ácido fosfó-
15 rico fuerte por adición de ácido fosfórico concentrado a los
ácidos débiles de los óxidos de azufre, cuya mezcla aumenta
la temperatura y la capacidad de ataque de la fosforita li-
berando el ion calcio, ha resultado ser ventajoso. El uso de
20 los ácidos débiles del azufre procedentes de los gases de
chimenea para cortar o diluir los ácidos concentrados permi-
te una mayor producción de fosfatos fertilizantes que el uso
del ácido concentrado solo.

25 En las prácticas anteriores, se agregaba ácido sulfú-
rico concentrado a la fosforita para obtener superfosfato
simple. El acidoñado resultante, una vez curado, contenía
aproximadamente 20 % de P_2O_5 . El ácido fosfórico concentrado
mezclado con el mineral en proporciones estequiométricas
apropiadas daba lugar a un 46 % de P_2O_5 después de curado.

30 Un tercer método comercial, un procedimiento denomi-
nado proceso Prayon, permite la manufactura de ácido fosfóri-

1 co empleando cantidades estequiométricas apropiadas de ácido sulfúrico y fosforita. Se emplea ácido sulfúrico suficiente para precipitar todo el calcio de la fosforita en forma de sulfato y otras sales insolubles derivadas del mineral.

5 Después la suspensión se envía a un filtro de bandeja móvil y el líquido se separa del sólido, que se denomina ácido fosfórico negro; en contraposición con la calidad de horno que se obtiene mediante la combustión de fósforo e hidratación con agua del P_2O_5 gaseoso resultante para formar ácido fosfórico blanco o transparente. En la manufactura del ácido negro, la filtración es cada vez más difícil debido a que se deteriora la calidad del mineral existente. El procedimiento de esta invención evita esta costosa separación.

15 El procedimiento de esta invención puede utilizar fosforita de calidad menor que los procedimientos de manufactura de fertilizantes existentes. Este procedimiento puede utilizar fosforita de baja calidad debido a que no hay necesidad de separar los sulfatos (de calcio) del ácido resultante y debido a la menor necesidad de ácido fosfórico o del costoso ácido sulfúrico concentrado en el procedimiento. En un caso típico del procedimiento de esta invención, el 25 % del P_2O_5 del fertilizante fosfatado puede proceder del ácido fosfórico y el 75 % de la fosforita, en la versión comercial de nuestro procedimiento. La cantidad de fosforita a utilizar es la necesaria para suministrar calcio que neutralice a la totalidad de los óxidos de azufre procedentes de los gases de combustión o de otras fuentes baratas de óxidos de azufre. Por lo tanto, cuando la suspensión resultante se hace reaccionar con amoníaco, la ventaja del fosfato desprovisto de su ion calcio es que se combina con

20

25

30

1 el amoniaco . El ácido fosfórico utilizado para favorecer
la acidulación queda entonces libre para reaccionar con el
amoniaco de la misma manera que cuando se produce fosfato
diamónico. Si la adecuada oxidación del dióxido de azufre a
5 trióxido da lugar a que sea posible que la fosforita sin
tratar mediante hidratación dé lugar a la producción de sul-
fatos y pueda utilizarse una pequeña cantidad de agua de di-
lución o reciclado suficiente que permita que la concentra-
ción de ácido aumente por encima del 40 %, entonces se re-
10 quiere muy poco ácido fosfórico en el reactor de molino de
bolas. En este caso, el molino de bolas se utiliza como
reactor en combinación con la solubilización para acelerar
la reacción a una cuestión de minutos favoreciendo física-
mente la reacción mediante una combinación de mezclado y
15 molienda.

El procedimiento ilustrado esquemáticamente en la
Figura 1 utiliza fosforita sin tratar. La Figura 1 se ini-
cia con un aparato de eliminación de partículas secas de
una sola etapa para separar las cenizas volantes. Este apa-
20 rato es opcional. Asimismo, si se ha de introducir en el
enfriador evaporativo fosforita molida fluidificada con un
exceso de aire, pasaría a la torre de enfriamiento después
del separador seco como indica la figura. En la torre de
enfriamiento los óxidos de azufre contenidos en los gases
25 de chimenea son absorbidos en las gotitas de la solución
que salen de las boquillas refrigeradoras y las gotitas aci-
duladas a su vez reaccionan con las partículas finas de fos-
forita. Esta solubilización del mineral libera el calcio de
la fosforita dejando una suspensión fosfatada y sales cálcí-
30 cas de los diversos óxidos de azufre. La torre de enfriamien

1 to puede ser sustituida por cualquier reactor heterogéneo
eficaz, tal como un reactor heterogéneo de una sola fase,
como muestra la Figura 1, sin placa de incidencia. La suspen-
sión de la torre de enfriamiento pasa a un tanque de sedimen-
5 tación.

En el tanque de sedimentación I, los sólidos descien-
den al fondo y el líquido clarificado se sifona desde la par-
te superior y recircula a la torre de enfriamiento de mane-
ra que los iones calcio que se encuentran en solución pueden
10 reaccionar con los óxidos de azufre que han sido hidratados
a ácidos. Si el grado de oxidación del azufre no es suficien-
te para absorber más de aproximadamente un 25 % de los óxidos
de azufre en la torre de enfriamiento, entonces debe agregar-
se ácido fosfórico concentrado comercial, como muestra la
15 figura, al tanque de sedimentación I para acelerar la acidu-
lación de la fosforita.

El gas del que se ha separado una parte de los óxidos
de azufre y que está ahora saturado de vapor pasa al reactor
heterogéneo. Estos gases también pueden incluir partículas
20 de fosforita molida que no han sido aglomeradas o que no han
reaccionado dentro de la torre de enfriamiento. Asimismo,
puede fluidificarse fosforita molida adicional con aire y
agregarse a estos gases. La mezcla entra en la parte supe-
rior de un reactor heterogéneo en el que se introduce una
25 solución que contiene iones básicos que absorben los restan-
tes óxidos de azufre por reacción de estos óxidos con la so-
lución. Asimismo, las partículas de fosforita molida sólida
arrastradas o agregadas se aglomeran y se reúnen con la so-
lución en el tanque de sedimentación II. También aquí, si
30 la concentración del ácido del azufre no permitiera un por-

1 centaje suficientemente alto de solubilización del mineral,
debe agregarse ácido fosfórico concentrado comercial. Esta
invención permite empezar con una corriente gaseosa que con-
tiene azufre diluída y da lugar a la producción de ácidos
5 diluídos del azufre, menos del 60 % en peso de ácidos del
azufre, que hasta ahora no ha sido utilizada comercialmente
que nosotros sepamos. De nuevo es necesario permitir que los
sólidos se sedimenten en el fondo y el líquido decantado
transparente debe ser reciclado al reactor heterogéneo.

10 El gas, que ahora está limpio de los óxidos de azu-
fre, de cenizas volantes y de partículas de fosforita, es
impulsado por el ventilador a un desnebulizador y expulsado
por la chimenea. Un recalentador (no mostrado) puede ser
necesario en algunas plantas de calderas para elevar la tem-
15 peratura del efluente gaseoso por encima de su punto de
rocío.

El pH del reactor heterogéneo es controlado por el
calcio disuelto procedente de la fosforita y puede ser con-
20 trolado también por adición de amoníaco anhidro, carbonato
potásico o cualquier otro nutriente básico de las plantas
que resulte económico. Puede utilizarse un pH de 3 a 8 de
acuerdo con el grado de oxidación del azufre, el pH en el
tanque de sedimentación I, el ácido suplementario usado y
25 el contenido en azufre de la hulla. Además, para aumentar
la eficacia de recogida de los óxidos de azufre, parte de
la solución del tanque de sedimentación II puede ser devuel-
ta al tanque de sedimentación I, controlado por la válvula
V₁, para aumentar el pH en el tanque de sedimentación I o
viceversa. Si en el tanque de sedimentación II se mantiene
30 un pH más alto, en el tanque I puede mantenerse un pH de

1 2,5 a 5, que depende de nuevo del grado de oxidación del
azufre, del pH en el tanque de sedimentación II, del uso de
ácido complementario y del contenido en azufre de la hulla.
5 Bajo ciertas condiciones de contenido en azufre de la hulla,
pérdidas tolerables de SO_2 , grado de oxidación del azufre o
pretratamiento y desfluoración de la fosforita y ácido suple-
mentario utilizado, el pH en ambos tanques puede mantenerse
igual, para sencillez de operación y selección de los mate-
10 riales estructurales. Para controlar el pH y la reacción del
mineral entre los tanques de sedimentación I y II, los tan-
ques están interconectados de tal manera que puede producir-
se el flujo de sólidos o líquidos entre ellos. Cuando se uti-
liza fosforita pretratada y desfluorada, como se describirá
15 con más detalle, con oxidación de SO_2 a SO_3 , puede agregarse
la solución de pH más alto del tanque de sedimentación II al
tanque de sedimentación I para controlar el pH de la solu-
ción pulverizada en la torre de enfriamiento. Cuando se uti-
liza fosforita desfluorada pretratada para absorber los óxi-
20 dos de azufre tal como salen del aspirador de la caldera,
el tanque de sedimentación II debe ser dividido para formar
un tanque reactor adicional en el que se agrega amoníaco pa-
ra controlar el pH del reactor heterogéneo y de la torre de
enfriamiento.

25 Las colas se sacan de ambos tanques de sedimentación
I y II en forma de suspensión sólida-líquida combinada y se
llevan al pre-neutralizador o granulador o se separan una de
otra, de acuerdo con el porcentaje de sólidos en el líquido.
Cuanto más líquido, más cantidad pasa al pre-neutralizador.
Este paso es controlado por la válvula V_2 . También aquí, si
30 se desea una solubilización adicional del mineral, puede

1 agregarse al pre-neutralizador ácido fosfórico fuerte y,
si es conveniente desde el punto de vista de la formulación
y la vaporización, puede agregarse también ácido nítrico
concentrado como muestra la Figura 1, para provocar la so-
5 lubilización adicional y la evaporación. En el granulador
se produce una solubilización continua que puede ser comple-
tada en el secadero, si se desea. Cuando se agrega amoniaco
anhidro adicional al pre-neutralizador junto con el ácido
fosfórico, el calor de la reacción hace que el líquido
10 hierva. Si hay una gran cantidad de sólido, en comparación
con el líquido, en la suspensión sólida-líquida procedente
de los tanques de sedimentación, esta es llevada directamen-
te al granulador donde tiene lugar la reacción entre el amo-
niaco anhidro y otros ácidos sin necesidad de la vaporiza-
15 ción extra del pre-neutralizador. Si se desea un fertilizan-
te granulado completo, o N-P-K, entonces se agrega potasa al
granulador en las cantidades requeridas para obtener la com-
posición deseada. Como en la práctica industrial habitual en
la obtención de fertilizantes, el material pasa del granula-
20 dor a un secadero y a un enfriador, se clasifica por tamaños
y, de acuerdo con la cantidad de reciclado requerida sobre
el producto clasificado, puede ser agregado al producto de
tamaño excesivo, molido, mezclado con los "finos" y recicla-
do al granulador. También aquí, si no hay mucho líquido,
25 entonces la proporción de reciclado se reduce y puede no ser
necesario moler para reducir el tamaño del producto.

El procedimiento puede ser llevado a cabo de manera
que se obtenga una base para un producto fertilizante lí-
quido como muestra la Figura 1, mediante el ajuste de la
30 válvula V_3 que permite que algo del líquido recirculante

1 sea sacado del sistema. A este líquido puede agregarse po-
tasa blanca, nitrato amónico sin recubrir o cualquier otro
nutriente de las plantas soluble en agua, en un tanque agi-
5 tado (no mostrado) para formular a la calidad deseada como es
práctica comercial común. Cuando se emplea fosforita desfluc-
rada pretratada, su gran reactividad permite que la mayor
parte de la corriente sea retirada como fertilizante líqui-
do, si se desea. Esto eliminaría el pre-neutralizador, la
instalación de granulación y el equipo asociado, reduciendo
10 con ello los costes de capital y de funcionamiento.

Puede obtenerse una base de fertilizante en suspen-
sión mediante el ajuste apropiado de la válvula V_6 . Los nu-
trientes de las plantas y agentes requeridos para estabili-
15 zar la suspensión pueden agregarse en un tanque agitado
(no mostrado). Algunos de los materiales síliceos muy finos
procedentes de las cenizas volantes y del mineral solubiliza-
do contribuyen a estos fenómenos de estabilización de la sus-
pensión. Como se observa en la Figura 1, pueden producirse
20 suspensiones líquidas y fertilizantes sólidos por el proce-
dimiento de esta invención, de acuerdo con la demanda del
producto final.

El reactor heterogéneo empleado en el procedimiento
de esta invención puede ser cualquier aparato adecuado que
25 provoque una reacción química rápida entre las sustancias
reaccionantes en estado heterogéneo gaseoso-líquido y/o só-
lido tal como un absorbente de lecho turbulento y otros
reactores diseñados para evitar las obstrucciones y conocidos
en este campo. Un aparato especialmente adecuado es el des-
crito con más detalle en la solicitud de patente estadouni-
30 dense número de serie 677.750, titulada Reactor y Procedi-

1 miento Heterogéneos, L.J. Pircon, presentada el 16 de Abril
de 1976.

5 El reactor heterogéneo presentado en la Figura 1 es-
tá definido por una carcasa externa 10. La sección transver-
sal de la carcasa externa 10 es preferiblemente cilíndrica
pero puede ser cuadrada, rectangular, triangular, hexagonal
o en forma de otro polígono simétrico, pero también son sa-
tisfactorias otras formas geométricas simétricas con respec-
to al eje del aparato, siendo el principal requisito que
10 rodee al aparato permitiendo en su interior fases líquidas
y gaseosas al mismo tiempo que permite un flujo controlado
del gas a través del interior. Para conseguir la máxima
flexibilidad en la utilización y mantenimiento del reactor
heterogéneo, la carcasa 10 puede ser construída en secciones
15 algunas de las cuales llevan unos rebordes indicados en 11
y 13 en cada extremo para acoplarse rígidamente a las sec-
ciones adyacentes con rebordes similares 12 y 14. En lugar
de los rebordes indicados en la Figura 1, puede utilizarse
cualquier medio de acoplamiento adecuado. Para conseguir
20 una economía máxima de fabricación original e instalación
de unidades mayores, las secciones pueden ser soldadas antes
de su transporte y erección. La Figura 1 muestra un reactor
heterogéneo en dos fases.

25 El reactor heterogéneo se dispone con su eje vertical,
encontrándose en la parte superior la entrada de reactivos
sólidos-líquidos-gaseosos. La entrada puede encontrarse en
posición vertical u horizontal. El caudal de sustancias reac-
cionantes entra por la parte superior de la carcasa 10 a
través del orificio de entrada, a una velocidad y a una pre-
30 sión suficientes para transportarlos a través del aparato.

1

La presión de entrada es negativa con respecto al tubo de escape a la atmósfera en la mayoría de los casos, de manera que el ventilador que induce el flujo no es afectado por la abrasión debida a cualquier sólido que pudiera estar contenido en el gas de entrada o al ataque químico por los componentes corrosivos. El aparato es un aparato a baja presión y generalmente las velocidades en la carcasa pueden ser del orden de unos 200 a 1200 pies/minuto (60 a 360 m/minuto) antes de su introducción en la boquilla 21.

5

10

La boquilla pulverizadora 41 puede estar situada en la porción central de la entrada al cilindro 10 e introduce reactivos líquidos o sólidos, adsorbente, absorbente o refrigerante líquido en forma de gotitas en la corriente de sustancias reaccionantes, siendo preferiblemente el diámetro de las gotitas del orden de 40 a 1500 micras aproximadamente. Puede ser conveniente emplear gotitas mayores para compensar la evaporación cuando existen condiciones evaporativas. La boquilla rociadora 41 es preferiblemente una boquilla cónica maciza que por sí misma o en combinación con varias similares dispuestas formando un dibujo, permita la introducción de gotitas de agua a través de toda la sección de la corriente de gas contaminante antes de la entrada de esta última en el cono 21. Es conveniente emplear gotitas de líquido de diferentes tamaños para conseguir las máximas aceleraciones, deceleraciones y velocidades diferenciales a través del aparato, aumentando así la velocidad de reacción. Es conveniente que el diagrama de pulverización se extienda por toda la superficie de la entrada 25 de la boquilla 21 y es satisfactorio cualquier dibujo adecuado de boquillas rociadoras o de múltiples boquillas. La boquilla

15

20

25

30

1 rociadora 41 también puede utilizarse para introducir partículas sólidas de los tamaños antes indicados en la corriente de sustancias reaccionantes, en la entrada 25 de la boquilla 21.

5 La corriente heterogénea sólida-líquida-gaseosa que contiene las sustancias reaccionantes entra en la boquilla convergente 21 a través de la entrada 25. Es preferible que esta entrada sea redonda y la boquilla cónica, pero son satisfactorias otras formas geométricas simétricas respecto al eje del aparato. La relación cónica, definida como la superficie transversal efectiva de la entrada dividida por la superficie transversal efectiva de la salida, debe ser alrededor de 2 a 64, siendo preferido un valor de 2 a 36 aproximadamente. Por superficie transversal efectiva se entiende el área a 90° con respecto al eje del flujo gaseoso.

15 La longitud de la porción convergente de la boquilla está determinada por el ángulo de convergencia indicado como A en la Figura 1 y la relación de boquilla es la definida anteriormente. Se prefiere que el ángulo medio de conversión sea alrededor de 6° a 20°, siendo preferido un valor de 10° a 16° aproximadamente. Por ángulo medio de convergencia se entiende el ángulo medido entre una línea recta trazada desde la entrada a la salida y una línea vertical como la indicada en A en la Figura 1. No es necesario que las paredes de la boquilla 21 sean rectas, sino que pueden ser algo convexas o cóncavas.

20 La distancia desde la salida 24 a la superficie de incidencia 31 debe ser alrededor de 1,3 a 2,5 veces el diámetro de la salida 24, siendo preferido un valor de 1,6 a 2,0 aproximadamente.

1 Una placa de incidencia adecuada está indicada con
el número 31 en la Figura 1. La placa de incidencia 31 es
de tamaño suficiente para que toda la materia en partículas
de la salida de la boquilla 24 incida sobre ella y al mismo
5 tiempo proporciona superficie suficiente entre la placa de
incidencia y el cilindro 10 para permitir el paso del gas
alrededor de la placa de incidencia sin una caída aprecia-
ble de la presión. Aunque la placa de incidencia 31 está
mostrada en la figura como una placa plana, puede utilizar-
10 se una placa ligeramente cóncava para facilitar el paso del
gas alrededor de sus bordes y facilitar la separación de
la materia en partículas. Para las reacciones que no requie-
ren la separación de fases sólida y líquida de la fase ga-
seosa, o cuando tienen lugar en la torre de enfriamiento
15 fenómenos de transferencia de masas como los asociados con
los procesos evaporativos, puede no ser necesaria la super-
ficie de incidencia.

Por encima de la placa de incidencia 31 pueden colo-
carse adecuadamente boquillas rociadoras adicionales de ma-
20 nera que la rociada procedente de las mismas lave la mate-
ria en partículas de la placa de incidencia 31 facilitando
su progreso a través del aparato y su descarga en el fondo.
Estas boquillas rociadoras pueden ser rociadores múltiples
situados alrededor de la periferia de la placa de incidencia
25 31 o puede situarse en posición central una boquilla rocia-
dora satisfactoria. Cuando se utiliza fluido suficiente,
la superficie de incidencia será el propio fluido y la ma-
teria en partículas no se adherirá a la placa de inciden-
cia sino que será atrapada en el fluido. Los criterios esen-
30 ciales de las boquillas rociadoras sobre la placa de inci-

1 dencia 31 consisten en que proporcionen fluido suficiente
con una fuerza suficiente y una dirección adecuada para man-
2 tener la placa de incidencia 31 relativamente libre de mate-
3 ria en partículas. El reactor también puede funcionar sin
4 las boquillas rociadoras suplementarias para limpiar las
5 superficies de incidencia.

6 Debido a la construcción unitaria del aparato de es-
7 ta invención, mostrada en la Figura 1, pueden instalarse fá-
8 cilmente múltiples pisos con boquillas y placas de inciden-
9 cia, una sobre otra, dando lugar a la serie de tres unida-
10 des mostrada en la Figura 1. Para los reactores heterogéneos
11 utilizados en esta invención son adecuados de 1 a unos 6 pi-
12 sos de boquillas conectados en serie. Preferiblemente, se
13 utilizan de 2 a 4 pisos en serie. El número de pisos está
14 controlado por la dificultad de reacción de las sustancias
15 reaccionantes y, con los materiales especialmente difíciles,
16 puede ser necesario un número mayor de pisos. Esto también
17 podría ser influenciado por los ángulos de convergencia o
18 por las relaciones de áreas transversales efectivas de las
19 boquillas.
20

21 Por debajo de la placa de incidencia del piso infe-
22 rior se encuentra el depósito 15 para sacar el líquido y la
23 suspensión. También se disponen medios de salida para sacar
24 el gas limpio debajo o junto a la placa de incidencia 33
25 más interior, como muestra la Figura 1 como conducto 16. Bien
26 en el interior del aparato o bien en su exterior, es prefe-
27 rible disponer de un desnebulizador 17 en la línea de efluen-
28 te gaseoso limpio para eliminar las finas gotitas de líqui-
29 do que quedan en la corriente gaseosa junto con cualquier
30 sólido o gas atrapado por dichas gotitas.

1 La disposición vertical de las boquillas convergentes
es especialmente ventajosa ya que utilizando este aparato
con un desnebulizador con una relación de boquilla de 4 y
un ángulo de la boquilla de 12°, la caída de presión en una
5 boquilla es de 3,5 pulgadas de agua (88,9 mm); con dos bo-
quillas en serie, es de 5,7 pulgadas de agua (14,5 mm); con
tres boquillas en serie, es de 7,0 pulgadas de agua (17,8
mm) y con cuatro boquillas en serie, es de 8,3 pulgadas de
agua (21,1 mm), cuando se utiliza una velocidad de entrada
10 de aproximadamente 2100 pies (640 m) por minuto. Cuando se
utilizó el mismo aparato con dos boquillas en serie para la
eliminación de SO_x y producción de fertilizante de acuerdo
con esta invención, con una velocidad de entrada de aproxi-
madamente 400 pies (122 m) por minuto, se obtuvo una caída
15 de presión de 0,8 pulgadas de agua (20,3 mm) con excelentes
resultados en el proceso. Por lo tanto, se observa que la
caída de presión de la serie vertical de boquillas es ven-
tajosamente inferior a la acumulativa.

20 El segundo piso, como muestra la Figura 1, es de
configuración idéntica al primero. Sin embargo, se recono-
ce que el agua o el producto químico líquido suministrado
a las boquillas que preceden a la entrada al cono y a las
boquillas que suministran líquido a la superficie de inciden-
cia del mismo piso o de pisos diferentes pueden ser contro-
25 lados individualmente. Es decir, los volúmenes pueden ser
diferentes y el líquido utilizado puede ser diferente en
cada caso.

30 El paso de los reactivos líquidos, sólidos y gaseo-
sos en la corriente a través de las boquillas, como en 21,
provoca un contacto íntimo entre los reactivos líquido, só-

1 lido y gaseoso y da lugar a las altas velocidades de reac-
ción deseadas. Se cree que el gran rendimiento de la reac-
ción del reactor y procedimiento heterogéneos es debido a
5 las velocidades diferenciales y a la aceleración y decelera-
ción diferenciales conseguidas por la combinación de mate-
ria no compresible que pasa con el gas compresible a través
de la boquilla 21 con la oportunidad de una expansión relati-
vamente grande después de salir por la salida 24 de la bo-
quilla. En la corriente que contiene las sustancias reaccio-
10 nantes hay una gama de tamaños de materia compresible y no
compresible. Las partículas adicionales agregadas a la co-
rriente gaseosa por adición de sólidos o gotitas líquidas
son principalmente no compresibles como es de desear para
aumentar el componente no compresible de la corriente ga-
15 seosa. La boquilla pulverizadora 41 puede ser utilizada para
introducir una amplia selección de tamaños de partículas só-
lidas o líquidas en la corriente gaseosa y junto con una dis-
tribución relativamente amplia de los tamaños de partículas
líquidas o sólidas en la corriente del gas de entrada, pro-
20 vocan unas velocidades de colisión extraordinariamente altas
y unos elevados caudales de gas compresible que pasan junto
a las partículas y gotitas no compresibles dando lugar a
reacciones de rendimiento muy alto.

25 Para reducir al mínimo la altura del reactor hetero-
géneo mostrado en la Figura 1, pueden colocarse conos múlti-
ples en cada piso.

Otra realización preferida de esta invención es la
mostrada en la Figura 2, adecuada para uso de la fosforita
sin moler y sin tratar. Esto es posible empleando el molino
30 de bolas indicado en la Figura 2 como reactor-triturador com-

1 binado en el que se introduce la fosforita sin moler. El uso
de fosforita molida seca en esta realización es opcional.
5 Cuando se desea, la fosforita molida puede introducirse en
el reactor heterogéneo indicado en la Figura 2. El flujo de
gases de combustión de la Figura 2 es el mismo que en la Fi-
gura 1. Las diferencias de flujo del líquido son debidas al
objetivo de conseguir una reacción de acidulación máxima
10 en el molino de bolas. Por esta razón, es necesario un pH
lo más bajo posible en la torre de enfriamiento para absorber
todavía los óxidos de azufre. Esto se consigue llevando al
máximo la oxidación del SO_2 a SO_3 en lugar de elevar el pH
como en el procedimiento descrito en la Figura 1 mediante
adición de NH_3 y/o K_2CO_3 . Si se alcanza un pH de 2,5 a 3,5
15 con un alto grado y velocidad de oxidación del azufre, en-
tonces el porcentaje de ácido sulfúrico podría ser más alto
requiriéndose con ello menos ácido fosfórico. Por lo tanto,
cuanto más intensa sea la oxidación, lo que puede conseguirse
se empleando un catalizador en la corriente gaseosa o me-
diante aireación del líquido utilizado en el reactor hetero-
20 géneo o por absorción de oxígeno en un reactor heterogéneo
o torre de enfriamiento y absorción, mayor será la concen-
tración de ácido sulfúrico producido que aumentará la capa-
cidad de solubilización en el molino de bolas. Asimismo, si
se agrega dihidrógeno-ortofosfato monocálcico a la solución
25 procedente del sistema y/o hidrógeno-sulfato monoamónico pa-
ra elevar el pH, será mayor la cantidad de hidratos de óxi-
do de azufre que pueden absorberse en la torre de enfriamien-
to desde la cual se lleva el líquido al molino de bolas pa-
ra acidular la fosforita sin moler. Cuanto menos concentrado
30 sea el líquido recirculante con respecto a los sulfatos y

1 sulfitos, especialmente a los sulfatos, mayores serán las
cantidades de ácido fosfórico concentrado necesarias para
mezclar con la solución ácida producida en la torre de en-
friamiento. Por lo tanto, el control de la actividad y de
5 la concentración del ácido se consigue mezclando estos áci-
dos con el objetivo de efectuar la reacción de solubiliza-
ción en el molino de bolas tan rápidamente como sea posible
de manera que se consiga un alto grado de reacción en el mez-
clador-reactor de bolas. Cuanto más dependa el procedimien-
10 to del ácido procedente de los óxidos de azufre, más impor-
tante será la acción de molienda del molino de bolas para
moler fundamentalmente los recubrimientos de sulfato y sul-
fito cálcico que tienden a reducir la velocidad y el grado
de reacción. La suspensión sólida-líquida del molino de bo-
15 las puede pasar por un filtro, de donde los sólidos pueden
ir directamente a un transportador continuo de listones o
de cinta cuyo cortador rotatorio o algún otro medio de pul-
verización da lugar al producto tal como sale de la pila
(ROP) cuyo análisis indica que está entre un superfosfato
20 sencillo y uno triple. La alimentación al transportador de
listones también puede proceder del fondo del reactor hete-
rogéneo. La suspensión sólida-líquida del molino de bolas
está representada en la figura durante su paso a un siste-
ma separador, indicado como un filtro en la Figura 2, donde
25 la suspensión con alto contenido en sólidos pasa a un pre-
neutralizador, granulador, secadero y procesador para obte-
ner el producto fertilizante sólido. La suspensión sólida-
líquida del molino de bolas puede pasar a un almacenamiento
de emergencia, indicado con la línea de puntos en la Figura
30 2, si se produjera una avería. La solución filtrada puede

1 ser reciclada al reactor heterogéneo como se indica en la
Figura 2.

5 Como los óxidos de azufre no absorbidos en la torre
de enfriamiento permanecen en el gas saturado de humedad y
la mezcla fluye al reactor heterogéneo, la solución de cal-
cío separará estos óxidos de azufre de la corriente gaseosa
formando una suspensión que fluirá a un tanque de sedimen-
tación II. El líquido decantado del tanque de sedimentación
10 puede ser recirculado al reactor heterogéneo a través de un
aireador adicional, mostrado en la Figura 2, para aumentar
la eficacia de la separación de los óxidos de azufre. Tam-
bién puede ser conveniente hacer pasar el líquido decantado
por un clarificador para separar una nueva cantidad de sólidos
15 y evitar la obstrucción de las boquillas en el reactor
heterogéneo.

Otra opción consiste en hacer pasar las colas del
reactor heterogéneo a través de un filtro que purifica el
líquido y evita que obstruya las boquillas del reactor hete-
rogéneo y después los sólidos pueden pasar al secadero o
20 transportador o granulador. Si la planta de granulación con-
vencional está construída en combinación con el sistema de
absorción y de reacción de la fosforita, entonces la suspen-
sión de los tanques de clarificación, sedimentación y arras-
tre puede fluir en su totalidad al pre-neutralizador o gra-
nulado o a ambos, de acuerdo con la concentración de los
25 sólidos. Asimismo, el uso de una planta de granulación con-
vencional permite agregar amoniaco anhidro al tanque mezcla-
dor mostrado en la Figura 2, de donde la suspensión pasa al
tanque de sedimentación III. El líquido decantado del tanque
30 de sedimentación III pasa a través del clarificador o de

1 algún dispositivo para separar los sólidos y evitar que se
obstruyan las boquillas del reactor heterogéneo. Esto permi-
te un control adicional del pH en el reactor heterogéneo.
Las colas del tanque de sedimentación III se unen con las
5 otras corrientes de suspensión sólida-líquida para su intro-
ducción en el pre-neutralizador o para su combinación con
la corriente de líquido del clarificador que sale por la
válvula V₁₆. Las suspensiones que pasan al pre-neutraliza-
dor, al granulador o a ambos, son procesadas hasta obtener
10 el producto fertilizante granulado sólido acabado de la mis-
ma manera que la descrita antes con respecto a la Figura 1.
El producto fertilizante líquido de base se recoge de la co-
rriente reciclada a las boquillas del reactor heterogéneo
que fluye desde el clarificador mediante la válvula V₁₂. Es
15 te líquido es enviado a un tanque agitado (no mostrado) en
el que se agregan potasa blanca, nitrato amónico no recubier-
to y otros ingredientes fertilizantes líquidos convenciona-
les para formular una composición de la calidad deseada.

20 El líquido procedente del clarificador también puede
pasar por la válvula V₁₆ que une la corriente de suspensión
sólida por debajo de la válvula V₁₅. La mezcla resultante
es enviada a la válvula V₁₇ y puede utilizarse como base de
fertilizante en suspensión, análogamente a lo descrito con
25 respecto a la Figura 1. Por lo tanto, se observa que el pro-
cedimiento de esta invención es un procedimiento para la
producción de fertilizante que consiste en hacer reaccionar
un gas que contiene óxido de azufre con agua, en un reactor
de múltiples etapas, para formar un ácido del azufre; hacer
30 reaccionar el ácido del azufre con ion básico seleccionado
entre el grupo formado por iones calcio, amonio y potasio,

1 procediendo el calcio de una sal seleccionada entre el grupo
2 formado por sales fosfatadas y nitrogenadas, para formar
3 un fertilizante seleccionado entre el grupo formado por fer-
4 tilizantes fosfatados, nitrogenados y potásicos y combina-
5 ciones de los mismos. Es especialmente adecuada la provisión
6 del ion calcio derivado de la fosforita.

7 El flujo de materia en los estados gaseoso, sólido y
8 líquido a través del reactor heterogéneo, de la torre de
9 enfriamiento y absorción y de otros dispositivos de contac-
10 to implicados en el procedimiento y aparato de esta inven-
11 ción puede ser en contracorriente, en paralelo o en cualquier
12 combinación de estos métodos. Es decir, la corriente gaseosa
13 puede ser paralela a la corriente líquida y sólida, parale-
14 la a una de ellas en contracorriente con la otra o en contra
15 corriente con los flujos de materiales sólidos y líquidos
16 del proceso.

17 Cuando se utiliza en el procedimiento de esta inven-
18 ción fosforita sin tratar, se ha encontrado que el ácido
19 del azufre debe ser predominantemente ácido sulfúrico (más
20 del 50 %) para obtener una elevada conversión de la fosfo-
21 rita y separar el dióxido de azufre del efluente de las
22 chimeneas. Para obtener predominantemente ácido sulfúrico,
23 es necesario oxidar los óxidos de azufre contenidos en el
24 efluente de la chimenea. Este problema es mayor cuanto ma-
25 yores son las cantidades de azufre en el combustible quema-
26 do. En estas condiciones, hemos encontrado que es preferible
27 solubilizar la fosforita empleando una solución a pH 2,5 a
28 4,0 aproximadamente y aumentando el pH de la solución hasta
29 un valor de 5 a 8 aproximadamente, de preferencia de 5 a 7,
30 para facilitar la separación de los óxidos de azufre de la

1 corriente gaseosa.

5 Hemos encontrado que cuando se emplea fosforita desfluorada y pretratada en el procedimiento de esta invención, el ácido del azufre puede ser ácido sulfuroso, obteniéndose todavía un elevado grado de conversión del mineral y de separación del dióxido de azufre del efluente de chimenea de combustibles con alto contenido en azufre. Esta fosforita desfluorada y pretratada reacciona hasta un grado elevado con el ácido del azufre constituido predominantemente por ácido sulfuroso, produciendo así la necesidad de oxidar el dióxido de azufre para obtener una solubilización satisfactoria de la fosforita. En estas condiciones, hemos encontrado que es preferible solubilizar la fosforita empleando una solución a pH 3 a 5 aproximadamente, de preferencia alrededor de 3,5 a 4,5 y aumentando el pH de la solución hasta un valor de 5 a 7 aproximadamente, de preferencia de 6 a 7, para facilitar la separación del óxido de azufre de la corriente gaseosa.

15 Por fosforita desfluorada y pretratada entendemos predominantemente el fosfato tricálcico crudo producido por desfluoración térmica del fluorapatito. Los procedimientos de la técnica anterior para la producción de una fosforita desfluorada están revisados en "Phosphorus and Its Compounds", volumen II, editado por John R. VanWazer, Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y., 1961, págs. 1090-1092. Otra forma adecuada de fosforita pretratada que es especialmente adecuada cuando la principal fuente de energía es la eléctrica, es la "calmeta" o metafosfato cálcico producido por oxidación simultánea de fósforo elemental y reacción del P_2O_5 resultante con fosforita, como se describe con más detalle

1 en la obra "Phosphorus and Its Compounds", supra, págs.
1095-1097. La fosforita desfluorada y pretratada útil en
el procedimiento de esta invención generalmente contiene
5 menos de alrededor del 0,2 % de flúor y un mínimo del 18 %
aproximadamente de fósforo (41,3 % de P_2O_5). El fluorapatito
sin tratar contiene alrededor de 3,5 % de flúor. La fosforita
desfluorada se encuentra actualmente en fuentes comerciales.

10 La fosforita desfluorada pretratada puede utilizarse
en el procedimiento de esta invención como se ha descrito
antes a valores de pH más altos que los utilizados con el
mineral no tratado. El pH es un factor importante tanto en
la separación del dióxido de azufre como en la conversión
15 de la fosforita. Se ha encontrado que la fosforita desfluorada
y pretratada separa más del 90 % de los óxidos de azufre,
predominantemente SO_2 , en la fase de la torre de enfriamiento,
formando predominantemente ácido sulfuroso. Una región de pH
de 3 a 5 aproximadamente es adecuada en la torre de enfriamiento
20 en el tanque 1, siendo preferido un pH de 3,5 a 4,5 aproximadamente.
La conversión de la fosforita desfluorada y pretratada en un
fertilizante amoniacable por solubilización con ácido sulfuroso
es superior al 90 %. También se ha encontrado ventajoso pretratar
la fosforita desfluorada remojándola en agua. El pretratamiento
25 por remojo durante algunos días ha dado lugar a un aumento
significativo de la solubilización del mineral. Son adecuados
unos tiempos más largos del orden de unos 30 a 120 días. La
separación extraordinariamente alta del dióxido de azufre de los
gases de chimenea de la combustión de un combustible de alto
30 contenido en azufre es potenciada por un pH en el reactor

1 heterogéneo de 5 a 8 aproximadamente, preferiblemente alrededor de 5,5 a 6,5.

5 La Figura 3 muestra una realización de un aparato de acuerdo con esta invención, donde una parte del producto es reciclada a la torre 2 en forma de pulverización líquida. La realización mostrada en la Figura 3 es especialmente útil cuando se emplea fosforita desfluorada, donde el óxido de azufre puede ser separado de la corriente gaseosa con una gran eficacia sin necesidad de oxidación y el ácido del azufre formado, fundamentalmente ácido sulfuroso, solubiliza satisfactoriamente a la fosforita pretratada. Como indica la 10 Figura 3, la hulla conteniendo azufre es suministrada a través de los medios de alimentación 50 a la caldera 51 donde se quema y los gases de chimenea abandonan la caldera por la chimenea 62. En la chimenea horizontal 62 está situada la boquilla rociadora 90 para enfriar los gases calientes de chimenea antes de su entrada en la torre 1. Hemos encontrado que es ventajoso enfriar los gases de chimenea a unos 15 130-160°F (54-71°C) antes de su entrada en la torre 1. La torre 1, mostrada en la figura con el numeral 52, es un reactor heterogéneo que proporciona un mejor contacto líquido-gas para obtener una buena reacción, tal como la configuración mostrada en la torre de enfriamiento en las Figuras 1 y 2. Los rociadores de la torre 1 están provistos de boquillas 91, 92 y 93 así como el rociador 90 en la chimenea de entrada 62, suministrándose a todos ellos la solución líquida del tanque efluente de la torre 2, que pasa a través del conducto 79 y la bomba P-10, estando controlada por la 20 válvula V-32 la cantidad de líquido a los rociadores y al tanque 70 de efluente líquido de la torre 1. El gas sale.

25

30

1 de la torre 1 por el conducto 53 pasando a la parte supe-
rior de la torre 2. La torre 2 es cualquier reactor hetero-
géneo adecuado para favorecer las reacciones de la fase lí-
5 quida y la gaseosa. Una configuración especialmente adecua-
da para el reactor heterogéneo de la torre 2 es la mostrada
y descrita con más detalle en relación con el reactor hete-
rogéneo de la Figura 1. La corriente gaseosa desciende por
la torre 2 y se pone en contacto con el líquido procedente
de los rociadores 94 y 95. El gas sale de la torre 2 por la
10 chimenea 55 que dispone de los medios de análisis deseados,
tales como el analizador 56 de infrarrojo para la medida del
SO₂ y el monitor de polvo 58. Puede instalarse un supresor
de nieblas 57 cuando sea necesario para evitar un exceso de
vapor de agua en el efluente de la chimenea. Puede utili-
15 zarse un ventilador 59 para que el gas atraviese la chimenea
60 hasta la atmósfera y para proporcionar el necesario tiro
a la caldera.

El tanque 70 del efluente líquido de la torre 1 reci-
be el líquido por el conducto 81 situado en el fondo de la
20 torre 1 y el tanque 77 del efluente líquido de la torre 2
lo recibe por el conducto 78, estando controlado por la vál-
vula V-31. El líquido del tanque 70 del efluente de la torre
pasa al tanque reactor 72 por el conducto 71 y la bomba P-11,
si es necesario. Las sustancias reaccionantes para la pro-
25 ducción del fertilizante, excepto los ácidos del azufre pro-
ducidos, se agregan al sistema en el tanque reactor 72 y
son agua, amoniaco y fosforita. La solubilización de la fos-
forita tiene lugar en el tanque reactor 72 y el producto del
tanque reactor 72 se pasa por el conducto 73, controlado
30 por la válvula V-30, al tanque de sedimentación 74 del que

1 se saca por el conducto 75 el producto fertilizante líquido
de base.

5 El producto líquido del tanque 74 también proporciona
el líquido pulverizado para la torre 2 a través de las bo-
quillas 94 y 95. El líquido sale de la torre 2 por el con-
ducto 82 y pasa al tanque 77 de efluente líquido de la to-
rre 2. El líquido del tanque de efluente de la torre 2 pasa
a los rociadores de la torre 1 y directamente al tanque de
efluente líquido de la torre 1.

10 Una planta piloto que contiene el equipo indicado en
las Figuras 1 y 3 ha funcionado con éxito con una caída to-
tal de presión entre la entrada de gas a la torre de enfria-
miento y la salida de gas del reactor heterogéneo de unas
15 2 pulgadas de agua (50,8 cm). Esto representa un gran ahorro
de energía en comparación con los lavadores convencionales
que operan con una caída de presión de 40 a 70 pulgadas de
agua (101,6 a 177,8 cm).

20 Se ha producido fertilizante de acuerdo con el proce-
dimiento descrito y el residuo después de quemar la hulla
se ha molido y agregado al producto fertilizante final, eli-
minando con ello los problemas de disposición. Este fertili-
zante ha sido probado en soja, bromo y trigo temprano. En
25 todos los casos, las plantas han crecido considerablemente
más deprisa y a un tamaño notablemente mayor que las plantas
de control cultivadas en buena tierra de cultivo.

Los siguientes ejemplos muestran operaciones especí-
ficas utilizando las realizaciones de esta invención y se
destinan a ser ilustrativos y no limitativos en modo alguno.

EJEMPLO 1

30 Se utilizó un aparato similar al de la Figura 1 sin

1 el pre-neutralizador ni el equipo para el tratamiento del
fertilizante sólido, para producir un fertilizante líquido
de base a partir de fosforita sin tratar limpia. Se quemó
5 en una caldera hulla conteniendo alrededor de 3,37 % de
azufre y los gases de chimenea de la caldera, con un con-
tenido en CO₂ del 8,8 % y un exceso de aire en una propor-
ción de 89,1 % para facilitar la escasa oxidación que podía
10 ser conseguida, se hicieron pasar sin separación de las ce-
nizas volantes a la parte inferior de la torre de enfria-
miento. El caudal de gas era de 282 CFM (848 litros/minuto)
a 60°F (15,5°C). Una fosforita sin tratar, con un tamaño
de partícula tal que el 82 % atravesaba una tamiz de 230
15 mallas de las Normas de Estados Unidos y prácticamente el
100 % atravesaba un tamiz de 20 mallas, se agregó al tan-
que de sedimentación I a razón de 81 libras (36,7 kg) en
5,5 horas. El líquido del tanque de sedimentación I se mez-
cló e hizo circular a los rociadores de la torre de enfria-
miento a un caudal de 19,3 galones/1000 pies³ de gas (2,58
litros/m³), fundamentalmente para evitar la obstrucción de
20 las boquillas en las condiciones de operación a un quinto
del caudal diseñado. El pH del líquido alimentado a la to-
rre de enfriamiento era de 4,2 y el pH del líquido que pa-
saba de la torre de enfriamiento al tanque de sedimentación
I era de 3,5. El gas se retiraba de la parte superior de la
25 torre de enfriamiento y se introducía en la parte superior
del reactor heterogéneo.

30 El tanque de sedimentación II, mostrado en la Figu-
ra 1, estaba dividido en un tanque de retención para el lí-
quido del reactor heterogéneo que alimenta un reactor de
amoniacación para el tratamiento de la solución y su recir-

1 culación al reactor heterogéneo.

Al reactor de amoniacación se agregaron agua y amoniacado y el líquido del reactor se mezcló e hizo circular a los rociadores del reactor heterogéneo a razón de 22 galones/1000 pies³ de gas (2,9 litros/m³), de nuevo para evitar la obstrucción en las condiciones de operación de flujo reducido. El pH del líquido alimentado al reactor heterogéneo era 6,13 y el pH del líquido que pasaba del reactor heterogéneo al tanque de retención era de 5,9.

10 La separación total de SO₂ de los gases de chimenea ascendió al 84 %. De los tanques de recogida se retiró producto fertilizante líquido. Los componentes del fertilizante eran nitrógeno procedente del amoniacado y fosfato procedente del mineral.

15

EJEMPLO 2

Se utilizó el aparato mostrado en la Figura 1, modificado utilizando en serie un tanque de retención, un reactor de flujo obstruido, un reactor de retromezclado y un tanque de sedimentación desde el cual el líquido es reciclado al rociador de la torre, tanto en el tanque de sedimentación I como en el tanque de sedimentación II mostrados en la Figura 1. En la caldera se quemó hulla conteniendo 3,4 % de azufre y los gases de chimenea de la caldera se pasaron a la parte inferior de la torre de enfriamiento.

25

Una fosforita desfluorada pretratada, conteniendo menos del 0,18 % de flúor, se hidrolizó en agua corriente durante 11 días antes de ser agregada al proceso. La fosforita desfluorada pretratada e hidrolizada, de la que el 100% atravesaba un tamiz de 8 mallas, se agregó a los tanques de reactor de flujo obstruido. Durante estas operaciones se de-

30

1 mostró que la fosforita desfluorada pretratada era suficien-
tamente reactiva con los ácidos formados a partir de los ga-
ses de escape para que tanto las partículas groseras (100 %
5 8 mallas, 2 % - 30 mallas) como las finas (100 % - 8 mallas,
75 % - 200 mallas) alcanzaran las conversiones y los rendi-
mientos de separación del SO₂ deseados. El líquido de los
tanques de sedimentación se mezcló y recicló a cada una de
las torres a una concentración de fosfatos de calcio reacti-
vos suficiente para absorber los óxidos de azufre procedentes
10 de los gases de combustión. La operación del proceso con el
pH de la solución líquida que salía del reactor heterogéneo
a 6,35 dió lugar a un 90,1 % de separación de SO₂ y una con-
centración de SO₂ en el gas de salida de 142 ppm mientras
que la operación a un pH de 5,70 dió lugar a un 85,6 % de
15 separación de SO₂ y una concentración de SO₂ en el gas de
salida de 207 ppm.

 Cuando se agregó amoníaco al proceso para elevar el
pH de la solución líquida en la salida de la torre 2, o reac-
tor heterogéneo, a un valor comprendido entre 6,4 y 6,9,
20 el grado de separación de SO₂ aumentó hasta más del 92 %,
correspondiente a una concentración del SO₂ a la salida de
unas 110 ppm.

 En cada uno de los casos anteriores, se agregó agua
a los tanques reactores para compensar el agua evaporada en
25 las torres.

EJEMPLO 3

 Se utilizó un aparato como el mostrado en la Figura
3, anteriormente descrito, para producir un fertilizante lí-
quido a partir de fosforita desfluorada pretratada. Una hu-
30 lla conteniendo alrededor de 6,2 % en peso de azufre, calcu-

1 lado en seco, se alimentó mediante un cargador mecánico de
parrilla y se quemó en una caldera de doble tubo de combus-
5 tión con un exceso de aire, haciendo pasar los gases de
chimenea desde la caldera a la parte inferior de la torre
1. Se utilizó en otras operaciones comparables solamente un
20 % de aire en exceso. La temperatura de los gases de chime-
nea antes de entrar en la torre 1 era alrededor de 150°F
(65,5°C) gracias a la pulverización líquida situada en el
10 conducto entre la caldera y la torre 1. Se hidrolizaron 130
libras (59 kg) de fosforita desfluorada, conteniendo menos
de alrededor del 0,18 % de flúor, en 60 pies³ (1698 litros)
de agua corriente, durante 2 semanas. Al tanque reactor se
agregaron solamente agua y fosforita desfluorada pretratada
15 para obtener el pH indicado en el flujo de fluído y para
mantener las condiciones químicas deseadas para separar los
óxidos de azufre y producir fertilizantes. Se halló que con
un pH del líquido reciclado de 6,90 en los pulverizadores
de la torre 2 y un pH de 6,50 en el líquido que pasaba de la
torre 2 al tanque de efluente líquido de la torre 2, la se-
20 paración de dióxido de azufre de los gases de chimenea era
del 92,5 %.

Se halló que cuando se agregaba una pequeña cantidad
de amoníaco al tanque reactor, además del agua y la fosfo-
rita desfluorada antes indicadas, el rendimiento de separa-
25 ción de los óxidos de azufre aumentaba, como indica la Ta-
bla I y la conversión de la fosforita y el amoníaco llega-
ba al 90 %, calculada sobre los productos de reacción sulfi-
to cálcico, sulfato cálcico y fosfatos de amonio. La separa-
ción de dióxido de azufre a intervalos de 15 minutos está
30 tabulada en la Tabla I. El gas de chimenea salía de la to-

1 rre 2 a una temperatura de 110°F (43°C) y a una velocidad de 450 pies/minuto (140 m/minuto).

TABLA I

5	Torre 2		Azufre	
	pH a la entrada	pH a la salida	Salida, ppm	Porcentaje de separación
	6,60	6,0	125	94,72
	6,55	6,0	123	94,81
	6,50	6,0	111	95,32
10	6,50	6,0	109	95,40
	6,55	6,05	96	95,95
	6,50	6,0	103	95,7
	6,5	6,0	130	94,5
	6,4	6,0	111	95,3
15	6,4	5,0	116	95,1
	6,43	5,9	136	94,3
	6,45	5,95	96	96
	6,45	6,0	90	96,2
	6,45	6,0	83	96,5
20	6,45	6,0	79	96,7
	6,45	6,0	103	95,7
	6,43	6,0	87	96,3
	6,46	6,0	88	96,3
	6,42	6,0	85	96,4
25	6,42	6,0	101	95,7
	6,35	5,78	95	96,0
	6,3	5,88	119	95,0

30 La cantidad de SO₂ en los efluentes de chimenea que permite la Agencia Federal de Protección del Ambiente de los Estados Unidos de América es de 177 ppm, lo que corresponde

1 a una recuperación del 92,5 % del azufre total. Por lo tanto
puede verse que se superan las normas de la citada Agencia
en la combustión de hulla que contiene 6,2 % de azufre.

5 Aunque en la memoria esta invención ha sido descrita
haciendo referencia a ciertas realizaciones preferidas de
la misma y se han dado muchos detalles con fines ilustrati-
vos, resultará evidente a los expertos en este campo que la
invención es susceptible de realizaciones adicionales y que
algunos de los detalles aquí descritos pueden variar conside-
10 rablemente sin apartarse de los principios básicos de la
invención.

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

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para la producción de un ferti-
lizante que consiste en hacer reaccionar un gas que contiene
óxido de azufre con agua a un pH de 3 a 8, en un reactor de
múltiples etapas, para formar un ácido del azufre, mantener
el pH de la solución del ácido del azufre entre 3 y 8 con
20 un ion básico seleccionado entre el grupo formado por iones
de calcio, amonio y potasio, donde el calcio deriva de una
sal seleccionada entre el grupo formado por sales fosfatadas
y nitrogenadas, para formar un fertilizante seleccionado en-
tre el grupo formado por fertilizantes fosfatados, nitroge-
25 nados y potásicos y combinaciones de los mismos, siendo solu-
bilizado dicho ion cálcico en agua mediante reacción con el
ácido del azufre citado a un pH de 2,5 a 5 y elevando el pH
de dicha solución a un valor comprendido entre 3 y 8 para fa-
30 cilitar la reacción del óxido de azufre.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-

1 de el ácido del azufre citado es predominantemente ácido sulfúrico, el ion calcio es solubilizado a un pH de 2,5 a 4,0 y el pH de la solución es elevado a 5-8 para facilitar la reacción del óxido de azufre.

5 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el ion calcio es solubilizado a un pH de 2,5 a 4 y el pH de la solución es elevado hasta 5-8 para facilitar la reacción del óxido de azufre.

10 4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde la fosforita es tratada previamente por remojo en agua.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el gas que contiene óxido de azufre se obtiene de la combustión de un combustible fósil..

15 6. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el gas que contiene el óxido de azufre se obtiene de reacciones químicas que producen azufre.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el calcio deriva de una fosforita con un B.P.L. de 55 a 65 aproximadamente.

20 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el ácido del azufre citado es predominantemente ácido sulfuroso; el ion calcio deriva de fosforita desfluorada y es solubilizado a un pH de 3 a 5 y el pH de la solución es elevado hasta 5-8 para facilitar la reacción del óxido de azufre.

25 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el ion calcio es solubilizado a un pH de 3,5 a 4,5 y el pH de la solución es elevado hasta 6-7 para facilitar la reacción del óxido de azufre.

30 10. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde la fosforita desfluorada contiene menos del 0,2 % en peso

1 de flúor aproximadamente.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde la fosforita destiurada es previamente tratada por remojo en agua.

5 12. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el gas que contiene óxido de azufre se obtiene de la combustión de un combustible fósil.

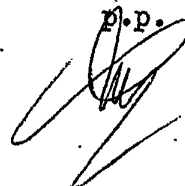
13. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el gas que contiene el óxido de azufre se obtiene de reacciones químicas que producen azufre.

14. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el calcio es derivado de una fosforita con un B.P.L. de 55 a 65 aproximadamente.

15 15. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN FERTILIZANTE".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cuarenta y siete páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 13 de diciembre de 1.977
BERNARDO UNGRIA

P.P.


25

30

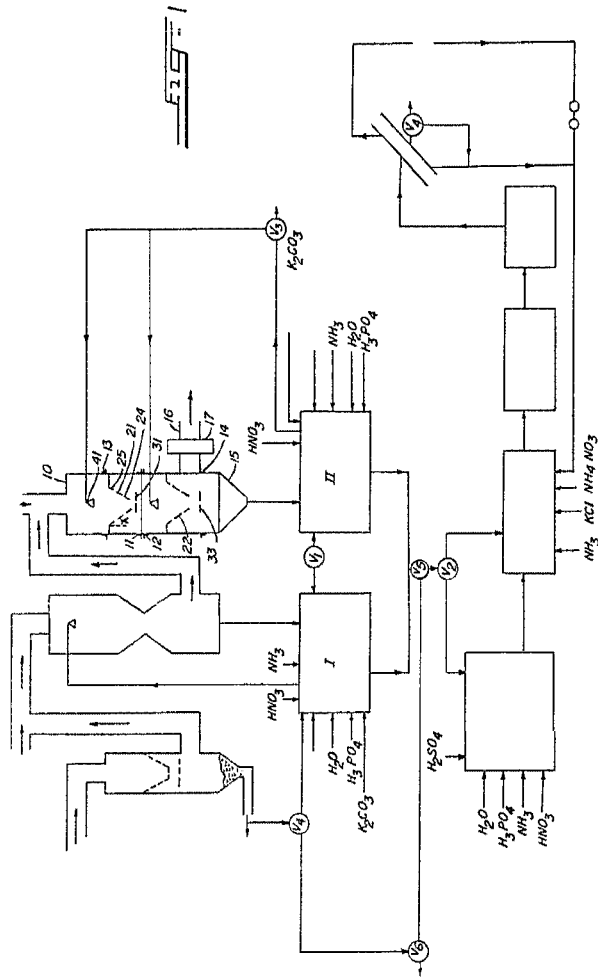


FIG - 2

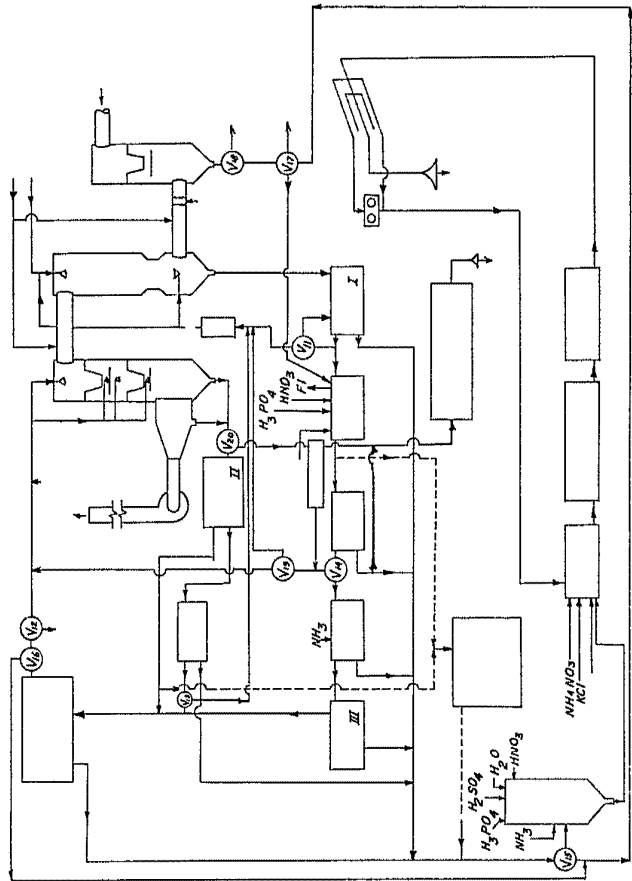
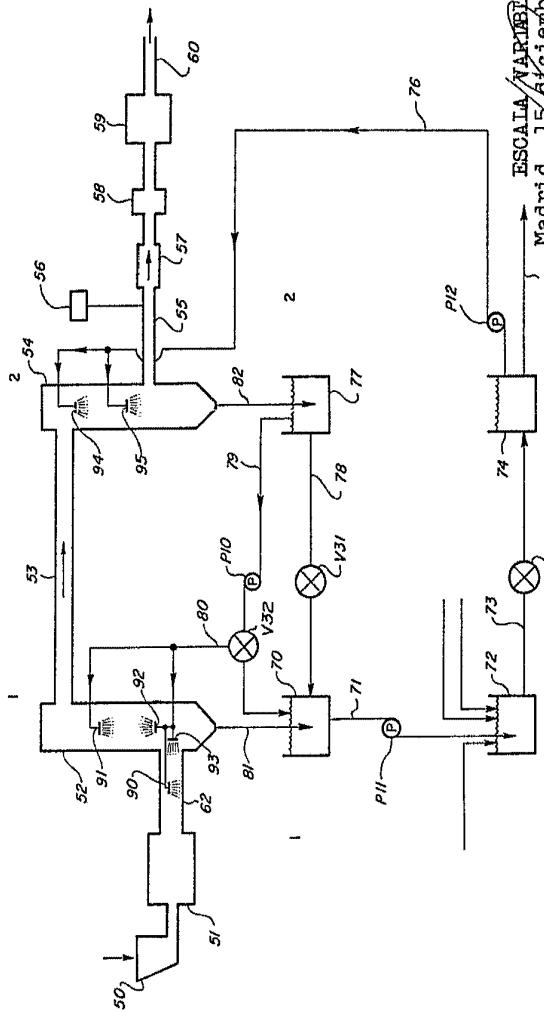


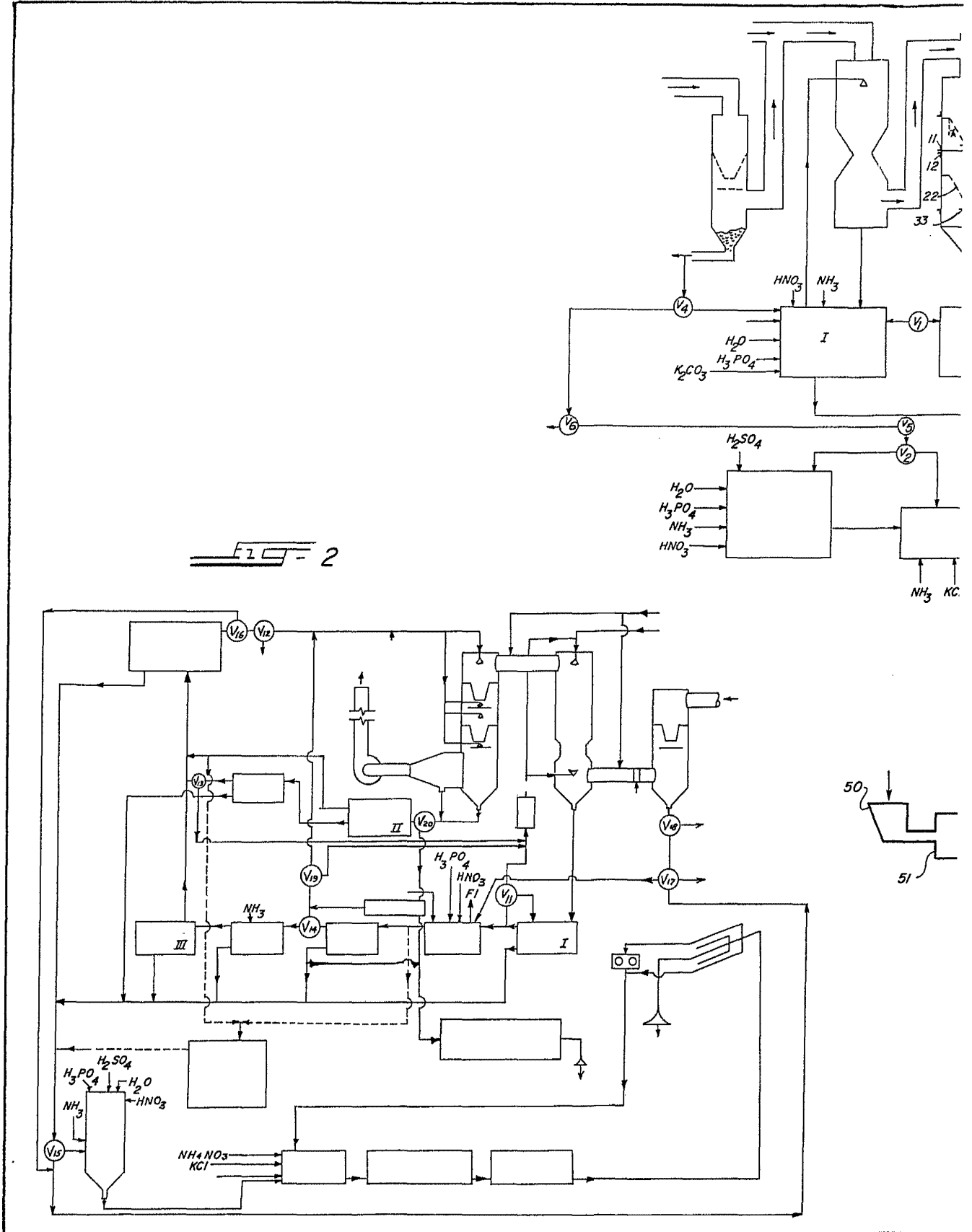
FIG - 3



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 15 de Septiembre
 BERNARDO UNGRÍA

1.97

1) LADISLAV JOSEPH PIRCON - 2) RALPH E. PECK.



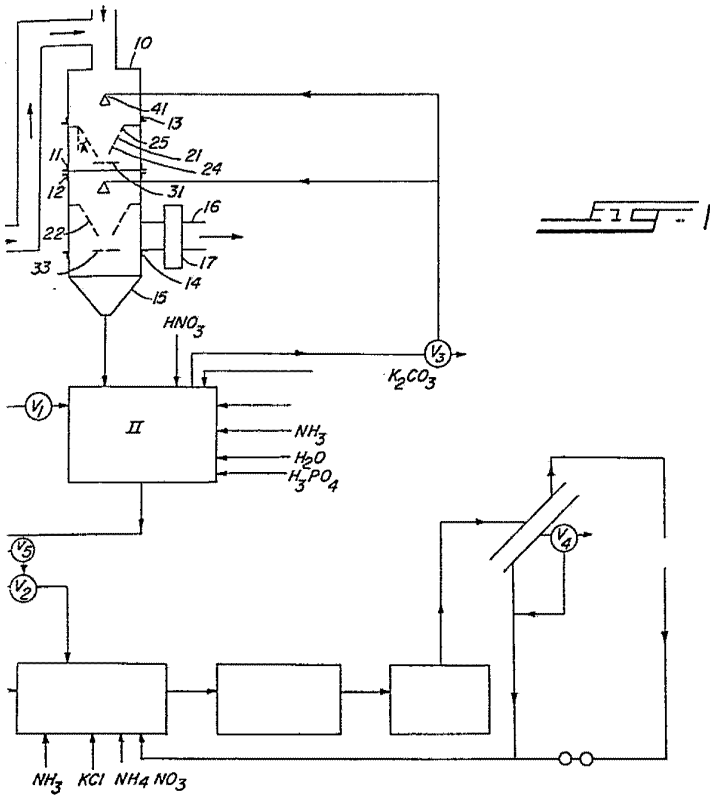
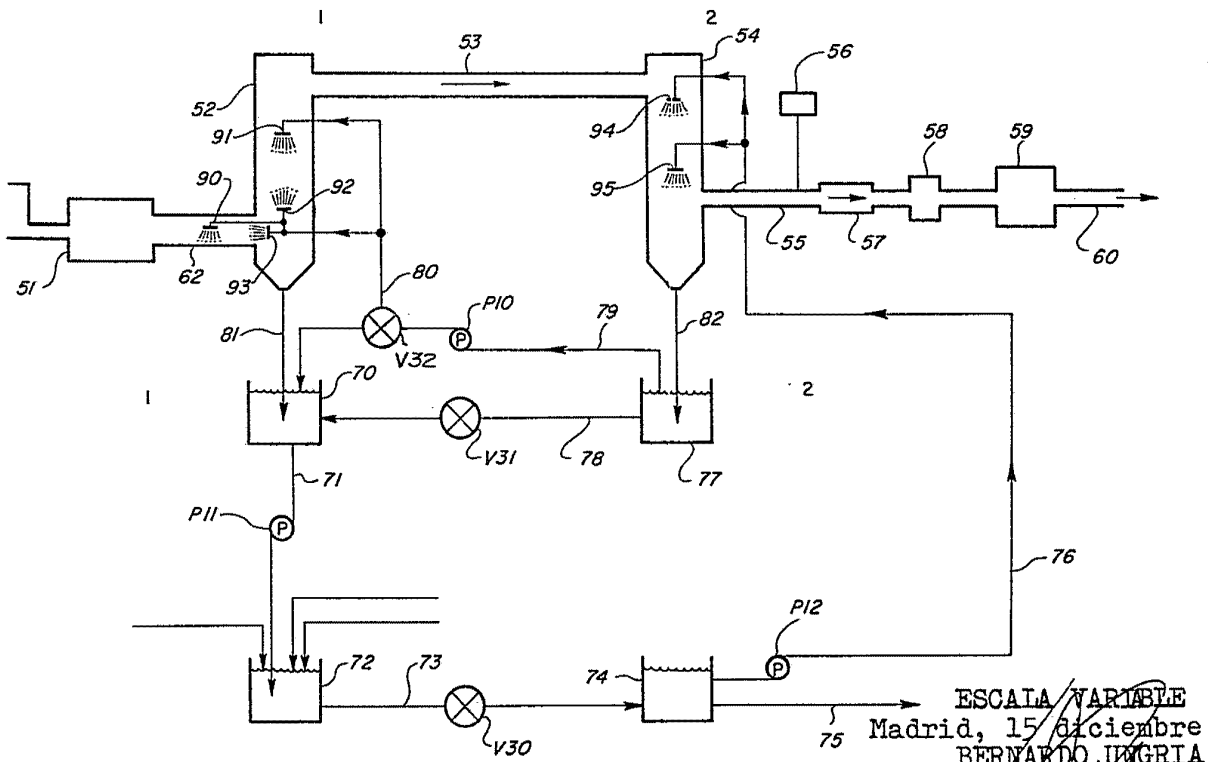


FIG. 3



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 15 diciembre 1.977
 BERNARDO UNGRIA