

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

19 ES 21 22	NUMERO 469.518	10 A1
	FECHA DE PRESENTACION 5-5-1978	

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO TA-1439 TA-1439	32 FECHA 6-5-1977 1-3-1978	33 PAIS Hungría "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C05B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN FERTILIZANTE QUE CONTIENE FOSFATO DICALCICO"
--

71 SOLICITANTE (S) TATABANYAI SZÉNANYÁK	(22252-756 Kb/Mcs)
--	-----------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1, Vértanuk tere, Tatabánya, Hungría

72 INVENTOR (ES) Dr. Karl Entzmann, György KÁLMAN, Dr. János VARGA, Miklós VECSEI, Gábor JANKOVICH y Lászlóné KOZICZ

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.-68.910)
---	-------------

jga

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fertilizantes que contienen fosfato di-cálcico a partir de fosfatos de origen mineral por activación mecánica.

5 Los fertilizantes de tipo fosfato contienen siempre P_2O_5 soluble en el suelo que está disponible para las plantas. Estos fertilizantes se fabrican a partir de fosfatos minerales, p. ej. apatito, fosforita, en los cuales está presente fósforo en forma de compuestos insolubles en el
10 suelo. Los fosfatos minerales crudos deben someterse por tanto a un tratamiento adecuado para transformar el fósforo en una forma asequible para las plantas.

Hay numerosos métodos conocidos en la técnica para la preparación de fertilizantes fosfatados. La mayoría
15 de estos procedimientos producen, o bien superfosfato o el denominado fosfato triple como producto final. Una característica común de las dos clases de procedimientos consiste en una etapa de digestión con ácido. Cuando debe prepararse superfosfato, generalmente se utiliza ácido sulfúrico para
20 este propósito, mientras que en el caso del fosfato triple, la digestión con ácido se lleva a cabo usualmente con ácido fosfórico. Dependiendo de la calidad del material de partida, los superfosfatos contienen generalmente aproximadamente 18 a 21% de ingrediente activo (P_2O_5), y el contenido de P_2O_5 del fosfato triple es usualmente aproximadamente
25 43 a 50%.

De acuerdo con un procedimiento descrito en la Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. Nº 3.928.016, se preparan fertilizantes fosfatados en un medio acuoso por calentamiento del material de partida en presencia de un

catalizador de sal metálica. Antes de someter el material de partida al tratamiento térmico, debe triturrarse a un tamaño de grano menor que 74 micras, y el catalizador debe emplearse en cantidades muy grandes, esto es, en una cantidad de aproximadamente 1 a 30 kg/tonelada de fosfato crudo. Del producto final deben precipitarse las sustancias coloidales, y el producto debe secarse subsiguientemente.

De acuerdo con otros procedimientos, por ejemplo, se añade ácido silícico al mineral que contiene el fosfato, el cual se calienta luego a una temperatura elevada (como mínimo 1200°C) en presencia de una sustancia alcalina.

Los productos finales obtenidos por estos procedimientos y otros similares, contienen fosfato monocálcico soluble en agua como componente principal, acompañado por una cantidad suficientemente menor de fosfato dicálcico, que puede disolverse en citrato de amonio y ocasionalmente por sulfato de calcio, diluyendo este último el contenido de P_2O_5 . La mezcla de estos componentes se denomina, o bien superfosfato o fosfato triple, dependiendo de la cantidad del ingrediente activo. El fosfato triple se compone de los mismos componentes que el superfosfato, pero contiene aproximadamente tres veces más de ingrediente activo.

Es bien sabido que el componente de fosfato monocálcico del superfosfato se transforma en fosfato dicálcico soluble en citrato después de la fertilización, cuando el suelo contiene una cantidad suficiente de cal y está desprovisto de otros materiales que son capaces de precipitar el fosfato monocálcico, transformándolo de este modo en un material inerte no aprovechable para las plan

tas. Por esta transformación, se evita el peligro de lixi-
viación del fertilizante. Es aconsejable aplicar directa-
mente el fosfato dicálcico sobre el suelo, dado que la trans-
formación arriba indicada del fosfato monocálcico en fos-
fato dicálcico depende muy acusadamente de la composición
del suelo y es por consiguiente difícil de controlar.

Hay numerosos métodos conocidos en la técnica pa-
ra la preparación de fosfato dicálcico puro que implican
etapas engorrosas de precipitación, filtración y secado
múltiples, las cuales dan como resultado una tecnología mu-
cho más complicada y costosa que la fabricación del super-
fosfato. Debido a estos problemas tecnológicos y desventa-
jas económicas, en lugar del fosfato dicálcico se prepara
y utiliza ampliamente el superfosfato en la agricultura, a
pesar del hecho de que el mismo es utilizable sólo de mo-
do restringido por las plantas.

Un inconveniente común de todos los métodos cono-
cidos es que los mismos son costosos y sus requerimientos
de productos químicos y equipo son elevados. Las etapas de
reacción implicadas son engorrosas y exigen mucho tiempo.
En los procedimientos más conocidos, deben emplearse áci-
dos y bases minerales fuertes y/o las reacciones deben lle-
varse a cabo a una temperatura alta. Estos hechos dan como
resultado una tecnología complicada y el equipo debe estar
fabricado a base de materiales caros. La realización en
gran escala de estos procedimientos es también difícil y
hace necesarias precauciones y preparaciones especiales.

El objeto de la presente invención es proporcio-
nar un procedimiento para preparar un fertilizante que con-
tiene fosfato dicálcico a partir de fosfatos de origen mi-

neral, por activación mecánica. El fertilizante preparado de este modo es utilizable directamente por las plantas, soluble en citratos y, en consecuencia, tiene un efecto más prolongado después de la fertilización. Su concentración en ingrediente activo es mayor que la del superfosfato. El procedimiento de acuerdo con la invención está desprovisto de las desventajas arriba descritas de los procedimientos conocidos, y es más simple y económico, dado que el contenido de fósforo de los fosfatos crudos se transforma en una forma perfectamente asimilable sin un tratamiento ácido, por vía seca.

De acuerdo con el procedimiento proporcionado por esta invención, el fosfato crudo se tamiza opcionalmente, los granos que tienen un tamaño mayor que 5 mm se granulan a un tamaño de grano de 1 a 4, preferiblemente de 2 a 3 mm, el fosfato crudo se mezcla u homogeniza con fosfato monocálcico y los granos de la mezcla se hacen colisionar a una velocidad de 70 a 120 m/seg, preferiblemente de 80 a 100 m/seg, con lo que se activan los cristales brutos.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, se utiliza fosfato monocálcico en una cantidad estequiométrica calculada para la transformación del fosfato tricálcico en fosfato dicálcico. La activación se consigue por combinación de esfuerzos de cizallamiento y/o presión o colisión. Para este propósito se pueden utilizar de modo muy ventajoso molinos de paletas batidoras -que tengan preferiblemente un sistema desintegrador. Como fosfato monocálcico puede emplearse cualquier superfosfato comercialmente asequible.

30
06068

El fertilizante que contiene fosfato dicálcico pue

de suplementarse con una base de fertilizantes que contiene nitrógeno y/o potasio, y opcionalmente con agua para dar un fertilizante complejo.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención está basado esencialmente en el descubrimiento de que se puede preparar directamente fosfato dicálcico a partir de un fosfato crudo de origen mineral cuando se añade una cantidad predeterminada de fosfato monocálcico al fosfato crudo antes de la activación. Es aconsejable utilizar el fosfato
10 crudo y el fosfato monocálcico en una proporción mutua correspondiente a la ecuación de fosfato tricálcico + fosfato monocálcico = fosfato dicálcico.

Durante la activación, como resultado de la energía mecánica transferida a las partículas, se incrementa el
15 contenido energético del sistema fosfato crudo - fosfato monocálcico. De este modo, no sólo se modifica el contenido en energía calorífica de la mezcla, sino que también la estructura de los cristales del fosfato crudo sufre ciertos cambios, esto es, que surgen defectos cristalinos en el retículo del cristal. Los defectos no están localizados en la
20 superficie de los granos sino que se prolongan hacia la parte interna de los mismos y modifican las características físicas y químicas de los cristales.

25 La activación se lleva a cabo introduciendo la mezcla previamente preparada en un ambiente en el que los granos se hacen entrar en colisión a velocidad elevada. Es sumamente probable que las colisiones debiliten la estructura cristalina del fosfato crudo en tal extensión que pueda tener lugar una reacción química.

El fosfato monocálcico actúa en primer lugar co

mo catalizador de la transformación del fosfato crudo en fosfato dicálcico y luego se incorpora al fosfato dicálcico formado.

5 Una sola colisión simple es ya capaz de proporcionar la energía necesaria para la reacción química, pero en los equipos utilizados para el propósito de esta invención los granos colisionan ventajosamente varias veces. El intervalo de tiempo entre las colisiones subsiguientes es muy pequeño, y por esta razón no hay posibilidad alguna de un procedimiento inverso entre dos colisiones. Los granos que abandonan la zona de colisión del campo se encuentran en un estado estable correspondiente a la composición química modificada, y se mantienen en esta forma durante el tratamiento posterior. Como consecuencia de las colisiones ventajosamente múltiples, los granos se excitarán a un estado más rico en energía, y el fósforo puede ser absorbido de este modo por las plantas más fácilmente y de una manera mucho más efectiva.

10 El fosfato crudo y el fosfato monocálcico no tienen que emplearse necesariamente en una proporción estequiométrica como se ha descrito arriba. Cuando uno de los componentes se emplea en una cantidad excesiva, la activación tiene lugar y la cantidad en exceso de fosfato monocálcico o fosfato crudo queda inalterada durante la activación. Puede conseguirse también un estado rico en energía del fosfato crudo sin un catalizador de fosfato monocálcico, pero no tiene lugar la transformación en fosfato dicálcico.

15 Se ha encontrado que la activación puede observarse ya a una velocidad de colisión de 40 m/seg, no obstante lo cual es ventajoso operar en el intervalo de 70 a 140

m/seg, debido a que en este intervalo la energía mecánica transferida a las partículas es suficiente para permitir la formación de fosfato dicálcico estable. Se ha encontrado también que pasada una velocidad límite tienen lugar reacciones secundarias (por ejemplo, transformación en material amorfo) que inhiben la formación del fosfato dicálcico. Esta velocidad límite es aproximadamente 140 m/seg. La formación de fosfato dicálcico puede comprobarse por medidas de difracción de rayos X.

Es sorprendente que el fosfato dicálcico activado a una velocidad de colisión de 80 a 100 m/seg tiene un estado energético óptimo, como se ha determinado en diversos ensayos biológicos, referentes a la absorción de P_2O_5 por las plantas. Se ha encontrado que a partir del fosfato dicálcico activado de acuerdo con la invención las plantas obtienen una cantidad 6% mayor de P_2O_5 que a partir de superfosfato que tenga la misma concentración de ingrediente activo. Es evidente, sobre la base de este ensayo, que el fosfato dicálcico activado al nivel de energía óptimo puede ser utilizado por las plantas de un modo más fácil y más efectivo.

Las ventajas tecnológicas y económicas del procedimiento de acuerdo con la invención -que son importantes asimismo con respecto a la preparación y la utilización del producto- se resumen a continuación.

Ventajas tecnológicas

- (1) Pueden evitarse las complicadas y costosas etapas de la digestión con ácido y la "maduración" subsiguiente, esto es, pueden restringirse a la preparación

5 del fosfato monocálcico. Durante la producción no se produce sustancia gaseosa alguna cuyo desprendimiento contamine el ambiente. El procedimiento puede llevarse a cabo a la temperatura ambiente. Las sustancias utilizadas como materias primas son productos asequibles comercialmente.

(2) Como fosfato monocálcico se puede utilizar cualquier superfosfato asequible comercialmente, de calidad usual.

10 (3) Durante la activación mecánica, resulta activada también la calcita contenida en el fosfato crudo. La calcita activada es especialmente ventajosa para las tierras ácidas, mientras que cuando se aplica a otros terrenos actúa como material inerte y su presencia no es, por consiguiente, perjudicial.

15 (4) Puede ahorrarse una cantidad considerable de ácido sulfúrico, ya que la digestión se emplea sólo durante la producción del fosfato monocálcico. Esto significa también un ahorro suficiente en los costes de producción y transporte.

20 (5) Con tal que la capacidad de la unidad de producción del superfosfato permanezca inalterada, la cantidad de fertilizante fosfatado que puede prepararse por activación mecánica se duplica.

25 (6) Puede evitarse el transporte del fosfato crudo a la factoría de fabricación y el del producto final al lugar de aplicación, ya que el fertilizante de fosfato dicálcico se puede preparar directamente en los distritos en que exista la máxima demanda de estos tipos de fertilizantes.

Ventajas adicionales con respecto a la aplicación

(1) El fosfato dicálcico preparado por activación mecánica es una sal neutra, que no es higroscópica, tiene una susceptibilidad satisfactoria de almacenamiento, es esencialmente insoluble en agua y, por consiguiente, no es perjudicial para el suelo. Este fertilizante tiene, por estas razones, un efecto más permanente que los fertilizantes conocidos que tienen un ingrediente activo similar. No es tixotrópico. Su contenido de ingrediente activo es de 27 a 30% (P_2O_5), es decir, aproximadamente 9 a 12% mayor que el del superfosfato utilizado tradicionalmente.

(2) Los costes de producción del fertilizante preparado de acuerdo con la invención son suficientemente más bajos que los del superfosfato.

(3) En el caso del fertilizante de fosfato dicálcico, debido a la concentración mayor de ingrediente activo, debe transportarse aproximadamente 35 a 40% menos de fertilizante que en el caso de los superfosfatos, para satisfacer demandas iguales.

(4) El fertilizante preparado por activación mecánica contiene fosfato dicálcico utilizable por las plantas. La extracción de este fertilizante del suelo se realiza con ayuda de diversos ácidos húmicos producidos por las plantas. El contenido de fósforo del fosfato dicálcico no se fija químicamente al suelo en contraste con el superfosfato, en el cual una parte del contenido de fósforo reacciona químicamente con ciertos compuestos contenidos en el suelo y de este modo resulta inutilizable para las plantas. Por lo de

más, el modo de incorporación del fósforo procedente del fosfato dicálcico en las plantas es el mismo que se conoce para el superfosfato.

5 (5) A partir de un fertilizante activado a una velocidad de colisión óptima, las plantas son capaces de absorber aproximadamente 6% más de P_2O_5 que a partir del superfosfato tradicional, en el caso de demandas iguales.

10 (6) El fertilizante de acuerdo con la invención se puede aplicar a los campos bien sea solo o en mezcla con otros fertilizantes y otros materiales orgánicos.

15 (7) A partir del fosfato dicálcico preparado de acuerdo con la invención, puede prepararse una suspensión de fertilizante complejo que tenga una composición opcional por adición de bases de fertilizantes que contengan nitrógeno y/o potasio.

(8) Por una mecanización total, puede conseguirse una aplicación uniforme que tiene las mismas ventajas técnicas y biológicas que los fertilizantes líquidos.

20 Detalles adicionales de la invención se ilustran por los Ejemplos no limitantes siguientes.

Ejemplo 1

25 Material de partida: cola-apatito que tiene una concentración de P_2O_5 de 37,0% y fosfato monocálcico (superfosfato de calidad comercial) que tiene una concentración de P_2O_5 de 21,0%.

La homogenización se realizó procurando que los componentes se utilizaran en proporciones estequiométricas.

En un molino que tenía un sistema desintegrador utilizado para la activación, se dejó que las partículas colisionaran a diversas velocidades predeterminadas, a saber, a una velocidad de 40, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160 y 180 m/seg.

Se obtuvo un fertilizante que contenía fosfato dicálcico, que tenía un contenido de P_2O_5 de 30%. Se controló la estabilidad del producto por medidas de difracción de rayos X. Las medidas realizadas después de algunos meses de mostraron que el material de partida sufría una transformación permanente.

Se llevaron a cabo pruebas en campo sobre diversos suelos, con las mismas plantas y en las mismas condiciones. En el primer ensayo, no se añadió al suelo ningún fertilizante que contuviera P_2O_5 . En un segundo ensayo, se empleó un superfosfato de grado comercial que contiene fosfato monocálcico, y en un tercer ensayo se aplicó al suelo un fertilizante que contenía fosfato dicálcico preparado de acuerdo con la invención. En los experimentos segundo y tercero, las cantidades de P_2O_5 eran idénticas.

De la evaluación de los resultados de los experimentos anteriores pueden sacarse las conclusiones siguientes:

(1) Los resultados cualitativos y cuantitativos obtenidos en los campos que no se trataron con fertilizantes que contienen P_2O_5 fueron apreciablemente más deficientes que los parámetros de cultivo correspondientes obtenidos en los campos tratados con el fertilizante preparado de acuerdo con la invención.

(2) Los resultados de cultivo cualitativos y cuanti-

tativos conseguidos por medio de los fertilizantes que contenían fosfato dicálcico eran al menos iguales a los resultados obtenidos en los campos fertilizados con superfosfato. Además, cuando la activación se realizó a una velocidad de colisión de 80 a 110 m/seg, los fertilizantes preparados de acuerdo con la invención proporcionaron resultados mejores.

- (3) Se encontró también que la cantidad de P_2O_5 extraída del suelo por las plantas se hacía mayor con velocidades de colisión crecientes hasta un cierto límite. La cantidad de P_2O_5 extraída de un suelo tratado con un fertilizante que se había activado a una velocidad de 70 a 80 y 100 a 110 m/seg, respectivamente, era aproximadamente igual a la cantidad de P_2O_5 extraída del suelo tratado con superfosfato. Por otra parte, cuando la activación se realizó a una velocidad de colisión de 80 a 100 m/seg, la cantidad era aproximadamente 6% mayor en el caso de los suelos tratados con el fertilizante preparado de acuerdo con la invención. Los ensayos sobre plantas se realizaron con cebada, avena y cebolla.

Ejemplo 2

Se activó fosforita de Marruecos con fosfato monocálcico. La concentración de P_2O_5 de la fosforita era 33,0% y la del fosfato monocálcico era 21,0%.

Antes de la activación, los dos materiales se mezclaron y se homogenizaron en cantidades de acuerdo con las proporciones estequiométricas.

Durante la activación, se utilizaron las mismas

velocidades de colisión que en el Ejemplo 1, y la activación se llevó a cabo en un desintegrador.

Se obtuvo un fertilizante que contenía fosfato dicálcico, que tenía una concentración de P_2O_5 de 27,5%.

5 Se realizaron ensayos en campo como los descritos en el Ejemplo 1. Se encontró que la cantidad de P_2O_5 extraída por las plantas a partir del suelo se incrementaba paralelamente a las velocidades de colisión crecientes en el intervalo de 40 a 120 m/seg. El valor máximo era
10 aproximadamente 7 a 8% más alto que la cantidad absorbida a partir del fosfato monocálcico en las mismas condiciones.

Más allá de 120 m/seg, pudo observarse una ligera disminución, cuya magnitud era algo menor que en los experimentos del Ejemplo 1. Cuando el resultado obtenido en
15 los campos tratados con fosfato monocálcico era 100%, se detectó una disminución del 20%.

Ejemplo 3

20 Se preparó una suspensión de fertilizante completa como se describe a continuación.

Se preparó la mezcla siguiente:

215 g	de urea	(50 g de nitrógeno)
158 g	de sal de potasio	(100 g de K_2O)
25 357 g	de fosfato dicálcico activado	(100 g de P_2O_5)
270 g	de agua	
<hr/>		
1000 g	de mezcla	250 g de ingrediente activo

La urea y la sal potásica eran de calidad comercial. El fosfato dicálcico se molió a un tamaño de grano menor que 500 micras. No fue necesario agente de suspensión alguno.

5

La suspensión se preparó a la temperatura ambiente por agitación de la mezcla con un agitador de laboratorio. Al cabo de 45 minutos de agitación se obtuvo una suspensión estable. El orden de adición de los diversos componentes no tuvo influencia alguna sobre el carácter del producto final. La composición de ingredientes activos del producto final era la siguiente:

10

15

Nitrógeno (procedente de la urea)	5% en peso
K ₂ O (en forma de una sal de potasio)	10% en peso
P ₂ O ₅ (en forma de un fertilizante que contenía fosfato dicálcico)	10% en peso

25% en peso

20

Los valores de porcentaje arriba indicados se refieren al peso total del producto final.

Las proporciones anteriores pueden variarse dependiendo de la concentración de ingredientes activos de las sustancias de partida.

25

Si uno o más de los componentes contiene agua, la cantidad del agua añadida intencionalmente se reduce correspondientemente, en un caso extremo hasta hacerse nula.

La suspensión obtenida es estable, sin que pueda observarse sedimentación alguna. El fosfato dicálcico -debido a su carácter soluble en citrato- conserva sus características ventajosas también en forma suspendida. El fos

fato dicálcico preparado de acuerdo con la invención puede utilizarse en todas las suspensiones fertilizantes complejas empleadas generalmente en agricultura.

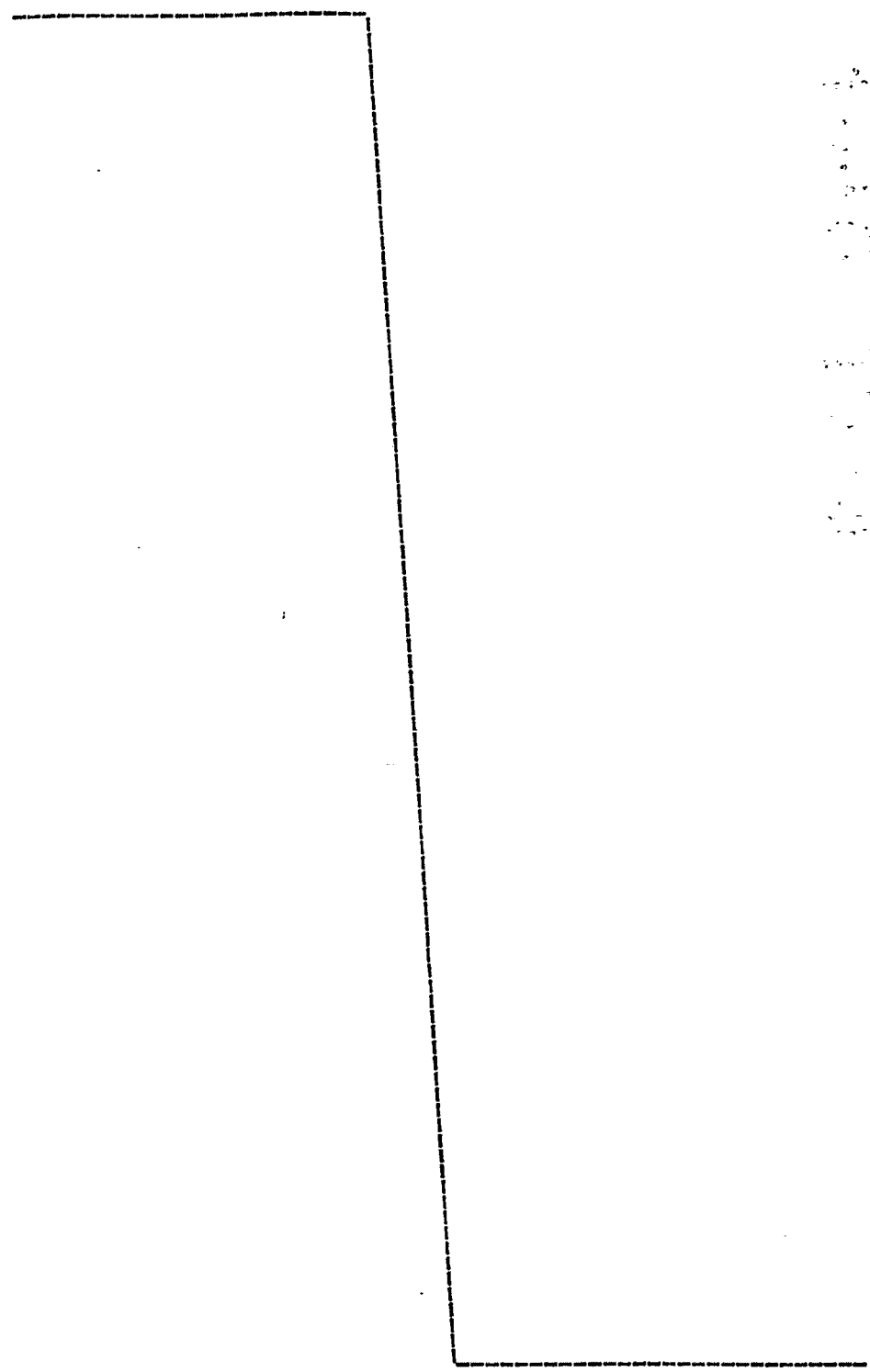
5

10

15

20

25



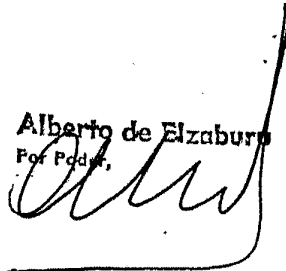
EXPEDIENTE NUM. 469.518

PATENTES - P.- 68.910

FE DE ERRATAS

En la página 16, línea 13, donde se lee "granular (incorrecto) debe leerse "reducir de tamaño" (correcto).

Alberto de Elzaburo
Por Poder,



REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª. Un procedimiento para preparar un fertilizante que contiene fosfato dicálcico a partir de un fosfato de origen mineral, en presencia de fosfato monocálcico, que comprende granular los granos mayores que 5 mm del fosfato tamizado o sin tamizar de origen mineral hasta un tamaño de grano de 1 a 4 mm, mezclar el fosfato con fosfato monocálcico y activar los cristales de fosfato haciendo colisionar los granos de la mezcla a una velocidad de 70 a 120 m/seg.

15

20

2ª. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que los granos mayores que 5 mm se granulan a un tamaño de 2 a 3 mm.

25

3ª. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que los granos se hacen colisionar a una velocidad de 80 a 100 m/seg.

4ª. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, que comprende llevar a cabo la activación con una cantidad estequiométrica de fosfato monocálcico calculada para la transformación del fosfato tricálcico en fosfato dicálcico.

30
06068

5ª. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera

mte

de las reivindicaciones 1ª a 4ª, que comprende activar la mezcla preparada y homogeneizada por la combinación de cizallamiento y/o presión o colisión.

5 6ª. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que se utiliza para la activación un molino de paletas batidoras, que tenga preferiblemente un sistema desintegrador.

10 7ª. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que se utiliza superfosfato de calidad comercial como fosfato monocálcico.

15 8ª. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, que comprende transformar el fertilizante que contiene fosfato dicálcico en una suspensión fertilizante combinada por adición de bases fertilizantes que contienen nitrógeno y/o potasio, y opcionalmente agua.

9ª. Un procedimiento para preparar un fertilizante que contiene fosfato dicálcico.

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

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUN 1978

25 P.A.

Alberro de Elizaburu
Por Poder

