



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 111 458**

⑫ Número de solicitud: 9500975

⑬ Int. Cl.⁶: C05G 1/00

/(C05G 1/00

C05D 9:02

C05B 11:08)

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **22.05.95**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.98**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.03.98

⑱ Solicitante/s: **Turol Trading, S.L.**
Ctra. Mora de Rubielos, Km. 1,8
44424 La Escaleruela-Sarrión, Teruel, ES

⑲ Inventor/es: **Martín Blesa, Generoso**

⑳ Agente: **Esteban Pérez-Serrano, M^a Isabel**

㉑ Título: **Abono fosfatado con azufre y oligoelementos para su uso agrícola e industrial y procedimiento para su preparación.**

㉒ Resumen:

Abono fosfatado con azufre y oligoelementos para su uso agrícola e industrial y procedimiento para su preparación.

El abono se obtiene mezclando subproductos procedentes de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, resultantes del ataque al slack con ácido sulfúrico, con fosforita en una relación subproducto: fosforita de 50-75:50-25 (P:P). El abono contiene 8-15% de P₂O₅ total, 4-8% de Ca, 20-40% de SO₃ [sulfatos], 3-8% de Fe (II), 0,5-3% de Fe (III), 0,05-0,3 de Mn y 3-5% de humedad. Estos abonos son útiles para aportar fósforo, prevenir y controlar la clorosis férrica y como materia prima para fabricar otros fertilizantes complejos.

ES 2 111 458 A1

DESCRIPCION

Abono fosfatado con azufre y oligoelementos para su uso agrícola e industrial y procedimiento para su preparación.

Campo de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico del aprovechamiento de subproductos generados durante la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, y, en concreto, se refiere al empleo de dichos subproductos en la elaboración de abonos fosfatados con azufre y oligoelementos para su uso agrícola e industrial.

Antecedentes de la invención

El bióxido de titanio, pigmento con importantes aplicaciones industriales, puede obtenerse a partir de la ilmenita o del slack (concentrado de ilmenita con un mayor contenido en titanio y menor en hierro). El proceso de fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, a partir del slack, comprende una primera etapa de ataque con ácido sulfúrico a dicho slack y una segunda etapa de hidrólisis que conduce a dicho bióxido de titanio. El efluente generado en este procedimiento se suele someter a un proceso de preconcentración, desde un 22 % en ácido sulfúrico hasta un 29 %, y a una concentración posterior hasta un 68 %. El concentrado se filtra en filtros rotativos a vacío.

El residuo de la filtración es una mezcla de sulfatos metálicos no almacenable como desecho por problemas de lixiviación, cuya única aplicación desarrollada hasta la fecha ha sido la producción de ácido sulfúrico mediante tostación, para lo que son necesarias costosas inversiones.

La presente invención proporciona una solución al problema medioambiental asociado con el tratamiento de los subproductos procedentes de la fabricación de bióxido de titanio vía sulfato, cuyo aprovechamiento no requiere la realización de costosas inversiones.

Descripción detallada de la invención

Esta invención proporciona nuevos abonos fosfatados con azufre y oligoelementos, así como un procedimiento para su preparación a partir de subproductos procedentes de la fabricación de bióxido de titanio vía sulfato. Además, la invención se refiere al empleo de tales subproductos en la elaboración de los abonos antes citados.

Los nuevos abonos proporcionados por esta invención presentan el análisis tipo que se indica a continuación.

Análisis tipo [% en peso]

8 % - 15 % de P_2O_5 total

6 % - 12 % de P_2O_5 soluble en agua y citrato amónico neutro [en forma de $(PO_4H_2)_2Ca$ y PO_4H_2Ca]

20 % - 40 % de SO_3 [en forma de sulfatos]

4 % - 8 % de Ca

3 % - 8 % de Fe (II)

0,5 % - 3 % de Fe (III)

0,05 % - 0,3 % de Mn

3 % - 5 % de humedad.

Estos abonos, constituidos por una mezcla de fosfatos cálcicos y sulfatos ferroso y cálcico, puede obtenerse mezclando (a) un subproducto procedente de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, en concreto, el subproducto resultante del

ataque al slack con ácido sulfúrico, con (b) fosforita, en una relación del 50 % - 75 %, en peso, de subproducto, con un 50 % - 25 %, en peso de fosforita, bajo las condiciones que se indican más adelante en relación con el procedimiento general de preparación de estos abonos.

El subproducto procedente del ataque al slack con ácido sulfúrico es una mezcla de sulfatos metálicos que posee el análisis tipo que se indica en la Tabla 1.

TABLA 1

Análisis tipo del subproducto obtenido por ataque al slack

Fe	10 %	Al	1,1 %
MgO	4,5 %	TiO ₂	1,7 %
Mn	0,15 %	Cr	0,1 %
Ca	0,07 %	Na	0,13 %
H ₂ SO ₄	27,5 %	H ₂ O	12,5 %

[% en peso]

La fosforita es un producto que se encuentra en la Naturaleza en forma de extensos yacimientos de origen sedimentario. Tiene una composición rica en $Ca_5(PO_4)_3X$, donde X puede ser F, Cl, OH ó $0,5CO_2$. El mineral más frecuente es el flúor-apatito $Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$. El análisis tipo de una fosforita se indica en la Tabla 2.

TABLA 2

Análisis tipo de una fosforita

P_2O_5	30,0 %	CO ₂	7,9 %
SO ₃	7,9 %	SiO ₂	2,4 %
CaO	51,5 %	MgO	0,5 %
Fe ₂ O ₃	0,5 %	Al ₂ O ₃	0,5 %
Na ₂ O	0,8 %	K ₂ O	0,1 %
Fe	3,5 %	Cl	0,03 %

[% en peso]

La fosforita es un producto comercialmente disponible y de él se extraen todos los demás productos con contenido en fósforo utilizados en Agricultura.

Esta invención también proporciona un procedimiento para la fabricación de abonos fosfatados con azufre y oligoelementos que comprende las siguientes etapas:

a) mezclar íntimamente un subproducto procedente de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, con fosforita;

b) formar montones con la mezcla resultante de la etapa a);

c) dejar reposar la mezcla durante, aproximadamente, unas 24 horas, transcurridas las cuales se vuelve a mezclar;

d) repetir el mezclado durante varios días consecutivos; y

e) dejar reposar el montón durante un período de tiempo suficiente para que pueda actuar el ácido sulfúrico libre procedente del subproducto de fabricación del bióxido de titanio sobre la fosforita.

En una realización particular de esta invención, el subproducto procedente de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, resul-

tante del ataque al slack, se mezcla con la fosforita en una relación de 50 % - 75 %, en peso, de subproducto, con un 50 % - 25 %, en peso, de fosforita.

La mezcla del subproducto procedente de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, con la fosforita se realiza, preferentemente, en un terreno liso, con ayuda de una pala mecánica, hasta que ambos productos quedan íntimamente unidos, y se forman montones de dimensiones y geometría variables.

La mezcla resultante se puede dejar en reposo durante, aproximadamente, unas 24 horas, transcurridas las cuales se vuelve a mezclar con ayuda de una pala mecánica y el montón se cambia de sitio al objeto de evitar su endurecimiento. Esta etapa de mezclado se puede repetir, preferentemente, durante, unos 4 días consecutivos. Una vez transcurrido ese tiempo se deja reposar el montón durante unos 25 días al objeto de que el ácido sulfúrico libre procedente del subproducto de la fabricación del bióxido de titanio actúe sobre la fosforita.

Estos abonos se pueden utilizar en agricultura como aporte de fósforo a los cultivos, para prevenir y controlar la clorosis férrica y para favorecer los procesos fisiológicos de las cosechas en los que interviene el hierro y el fósforo.

Alternativamente, estos abonos también pueden utilizarse como materia prima para la fabricación de otros fertilizantes complejos y compuestos como aporte de fósforo, hierro y azufre. Para la fabricación de estos abonos complejos se mezcla el abono proporcionado por esta invención con cantidades adecuadas de otros compuestos que proporcionen los elementos de interés. A modo de ejemplo, el abono proporcionado por esta invención se puede mezclar con cantidades adecuadas de otros compuestos tales como amoníaco, ácido sulfúrico, sulfato amónico, fosfato monoamónico y cloruro potásico. La mezcla de estos productos se puede realizar en un dispositivo adecuado, tal como en un tambor granulador, donde se forman gránulos que se secan, se enfrían, se tamizan y, a la fracción seleccionada, se le añade un antiapelmazante, tal como caolín aminado, talco, tierra de diatomeas, o similares, y se envasa.

Los abonos proporcionados por esta invención se pueden utilizar para todo tipo de cultivos extensivos e intensivos, en un amplio margen de dosificación, comprendido, en general, entre 200 y 1.400 kg/Ha. Como representativas, pueden mencionarse las siguientes dosificaciones:

- cereales de secano: 200-500 kg/Ha;
- alfalfa y cereal de regadío: 1.000-1.300 Kg /

Ha.

Adicionalmente, esta invención se refiere al empleo de subproductos procedentes de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, resultantes del ataque al slack con ácido sulfúrico, en la elaboración de abonos fosfatados con azufre y oligoelementos que comprende la mezcla de dichos subproductos con fosforita. El análisis tipo de los subproductos procedentes de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, se recoge en la Tabla 1 anterior. como se ha mencionado previamente, la mezcla de la fosforita con el subproducto procedente del ataque al slack, en una relación subproducto:fosforita de 50-75:50-25 (P:P), conduce a los abonos proporcionados por esta invención.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar formas concretas de realizar la invención, sin que deban ser considerados como limitativos del alcance de la misma. Los métodos analíticos utilizados para efectuar los análisis de los abonos y sus componentes han sido los Métodos Oficiales del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Pesca.

Ejemplo 1

Preparación de un abono

En un terreno liso, se mezclaron 60 kg de un subproducto procedente de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, resultante del ataque al slack, con un análisis tipo como el que se recoge en la Tabla 1 antes mostrada, con 40 kg de una fosforita cuyo análisis tipo se recoge en la Tabla 2 antes mostrada. La mezcla se realizó con la ayuda de una pala mecánica hasta que ambos productos quedaron íntimamente unidos, momento en el cual hicieron montones.

La mezcla amontonada se dejó reposar durante 24 horas, transcurridas las cuales los montones se voltearon, se volvieron a mezclar íntimamente con ayuda de la pala mecánica y se cambiaron de sitio. Este mezclado se repitió durante 4 días consecutivos y, finalmente, los montones se dejaron reposar durante 25 días, transcurridos los cuales se obtuvo un abono fosfatado con azufre y oligoelementos, cuyo análisis tipo es el siguiente (% en peso):

- 12 % de P_2O_5 total [en forma de $(PO_4)_2Ca_3$]
- 7,5 % de P_2O_5 soluble en agua y citrato amónico neutro
- 22 % de SO_3 [en forma de sulfatos]
- 5 % de Ca
- 5 % de Fe (II)
- 1 % de Fe (III)
- 0,1 % Mn
- 5 % de humedad.

REIVINDICACIONES

1. Abono fosfatado con azufre y oligoelementos, **caracterizado** porque presenta el siguiente análisis tipo [% en peso]:
 8 % - 15 % de P_2O_5 total
 6 % - 12 % de P_2O_5 soluble en agua y citrato amónico neutro [en forma de $(PO_4H_2)_2Ca$ y PO_4H_2Ca]
 20 % - 40 % de SO_3 [en forma de sulfatos]
 4 % - 8 % de Ca
 3 % - 8 % de Fe (II)
 0,5 % - 3 % de Fe (III)
 0,05 % - 0,3 % de Mn
 3 % - 5 % de humedad.

2. Un procedimiento para la fabricación de un abono fosfatado con azufre y oligoelementos, que comprende las siguientes etapas:

a) mezclar íntimamente un subproducto procedente de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, con fosforita;

b) formar montones;

c) dejar reposar la mezcla amontonada durante, aproximadamente, unas 24 horas, transcurridas las cuales se vuelve a mezclar;

d) repetir el mezclado durante varios días consecutivos; y

e) dejar reposar el montón durante un período de tiempo suficiente para que pueda actuar el ácido sulfúrico libre del subproducto de la fabricación de bióxido de titanio sobre la fosforita.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el subproducto procedente de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, es el resultante del ataque al slack.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicho subproducto procedente del ataque al slack presenta el siguiente análisis tipo:

S	19 %	Fe	21,3 %
SiO ₂	0,06 %	Al ₂ O ₃	0,45 %
CaO	0,01 %	Zn	0,34 %
Pb	0,03 %	As	0,01 %
MgO	0,25 %	Mn	1,65 %
Cu	0,01 %	Sn	12 ppm

(Continuación)

Bi	1 ppm	Co	40 ppm
Cd	1 ppm	Hg	0,01 ppm
Ni	30ppm	H ₂ O	8,2 %
H ₂ SO ₄	15,1 %	TiO ₂	1,5 %

[% en peso; ppm: partes por millón]

5. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el subproducto procedente de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, se mezcla con fosforita en una relación de 50 % - 75 %, en peso, de subproducto, 50 % - 25 %, en peso, de fosforita.

6. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la etapa de mezclado d), se repite durante 4 días consecutivos.

7. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque, en la etapa e), el montón se deja reposar durante 25 días.

8. Empleo del abono fosfatado con azufre y oligoelementos de la reivindicación 1, en agricultura, para fertilizar todo tipo de cultivos extensivos e intensivos en un intervalo de dosificación comprendido entre 200 y 1.400 kg/Ha.

9. Empleo del abono fosfatado con azufre y oligoelementos de la reivindicación 1, en agricultura, como aporte de fósforo a los cultivos.

10. Empleo del abono fosfatado con azufre y oligoelementos de la reivindicación 1, en agricultura, para prevenir y controlar la clorosis férrica.

11. Empleo del abono fosfatado con azufre y oligoelementos de la reivindicación 1, como materia prima para la fabricación de otros fertilizantes complejos y compuestos como aporte de fósforo, hierro y azufre.

12. Empleo de subproductos procedentes de la fabricación de bióxido de titanio, vía sulfato, resultantes del ataque con ácido sulfúrico al slack, en la producción de un abono fosfatado con azufre y oligoelementos que comprende la mezcla de dichos subproductos con fosforita.

13. Empleo según la reivindicación 12, **caracterizado** porque dicho subproducto se mezcla con fosforita en una relación subproducto : fosforita de 50-75 : 50-25 (P:P).



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 111 458
⑫ N.º solicitud: 9500975
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 22.05.95
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C05G 1/00 // (C05G 1/00, C05D 9:02, C05B 11:08)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES-2049127-A (TIOXIDE ESPAÑA S.A.) 01.04.94 * Todo el documento *	1-13
A	ES-2036949-A (TIOXIDE EUROPE, S.A.) 01.06.93 * Todo el documento *	1-13
A	US-4071347-A (PICCOLO et al.) 31.01.78 * Todo el documento *	1-13
A	EP-428015-A (RELAND INDUSTRIES, INC) 22.05.91 * Página 5, columna 7, líneas 29-33; reivindicación 1 *	1-3,5-13
A	EP-294857-A (WILLEMSSEN, G.) 14.12.88 * Página 2, columna 1, líneas 34-39; reivindicación 1 *	1-3,5-13
A	FR-1590621-A (BILLOT, P) 29.05.70 * Todo el documento *	1-3,5-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

16.01.98

Examinador

H. Aylagas Cancio

Página

1/1