

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

EFICIENCIA DE CONVERSION CURADO Y SOLUBILIDAD
DEL FOSFORO EN SUPERFOSFATO NORMAL

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR

Mauricio Amadeo Riera Menéndez

PREVIA A LA OPCION DEL TITULO DE

DOCTOR EN QUIMICA Y FARMACIA

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, OCTUBRE DE 1969



526.712
25382
1964
F. C. C. C.
7.9.9

UES BIBLIOTECA CENTRAL



INVENTARIO: 10123175

U N I V E R S I D A D D E E L S A L V A D O R

Rector

DR. JOSE MARIA MENDEZ

Secretario General

DR. JOSE RICARDO MARTINEZ

F A C U L T A D D E C I E N C I A S Q U I M I C A S

Decano

DR. RICARDO GAVIDIA CASTRO

Secretario

DRA. RHINA LEMUS DE SALGADO

Rosario Ripien Martínez, Dra. R. C. C. C. 133165

J U R A D O S

PRIMER EXAMEN GENERAL PRIVADO DE DOCTORAMIENTO

Presidente: Dr. Raúl Arévalo Alvarez

Primer Vocal: Dr. Ovidio Vásquez Gil

Segundo Vocal: Dra. Estela Monterrosa

SEGUNDO EXAMEN GENERAL PRIVADO DE DOCTORAMIENTO

Presidente: Dr. Julio César Morán Ramírez

Primer Vocal: Dr. Carlos Mata Gavidia

Segundo Vocal: Dr. Pedro José Rosales

J U R A D O D E T E S I S

Presidente: Dra. Lilia Uribe de Lecha

Primer Vocal: Dra. Margarita Menge Rico

Segundo Vocal: Dr. Mauricio Alvarez

DEDICATORIA.

A mis padres: Dr. Amadeo Riera Solsona y
Marta Hernández de Riera

A mis hermanas.

AGRADECIMIENTO ESPECIAL

A mi Profesor: Licenciado Alejandro Acevedo
por su valiosa cooperación y
su sincera amistad.

A Fertilizantes de Centro América por su ge-
nerosa colaboración.

"EFICIENCIA DE CONVERSION CURADO
Y SOLUBILIDAD DEL FOSTORO EN SU
PERFOSFATO NORMAL".

C O N T E N I D O

I	INTRODUCCION	Página # 1
II	MATERIALES Y EQUIPOS	" " 14
III	METODOS Y PROCEDIMIENTOS	" " 25
IV	RESULTADOS	" " 27
V	DISCUSION DE LOS RESULTADOS	" " 37
VI	CONCLUSIONES	" " 44
VII	SUMARIO	" " 49
VIII	GRAFICAS	" " 52
IX	BIBLIOGRAFIA	" " 62

I N T R O D U C C I O N

HISTORIA

Antes de emplear el superfosfato como fuente de fósforo para la nutrición de las plantas ya se conocían y aplicaban productos orgánicos, principalmente el fosfato de los huesos y el guano. El conocimiento de que los huesos y el guano aplicados a las tierras de cultivo incrementan las cosechas, era familiar a los antiguos, pero en ningún caso es posible decir donde y por quién fue descubierto su valor nutritivo y quienes efectuaron la primera aplicación. En el año 1563 Palissy en Francia escribió refiriéndose al uso de estiércol, huesos y otras materias orgánicas para tratar la tierra, "Ustedes admitirán que cuando ponen estiércol en el campo, es para devolver a la tierra algo que le ha sido quitado" (13). En Inglaterra en el año 1780 se comenzó la aplicación del fosfato de los huesos molido que daba un mayor rendimiento y en 1786 en la Crónica de Londres, con fecha 2-8, 1786, decía en parte como sigue: "Un caballero de Herndon quien tiene importantes cultivos, ha construido un molino movido por el Arroyo -- Brent, para moler huesos y obtener un polvo grueso para abonar la tierra. Según experimentos hechos en algunas partes del reino, la tierra fertilizada con esta clase de abono se ha vuelto sorprendentemente prolífera, y se cree que la calidad enriquecedora no se agotaría en menos de 20 años".

Justus von Liebig, fundador de la química agrícola y reconocido también como fundador de la industria fertilizante química, ejerció una gran influencia sobre la factura tecnológica de los fertilizantes con su publicación en el año 1840 de su notable libro, "Organic Chemistry in its applications to Agriculture and Physiology". Sus indicaciones de cómo tratar al hueso con ácido --

para hacer más accesible sus elementos fertilizantes a la planta, hicieron posible que se estableciera en Inglaterra la industria del superfosfato. El 23 de Mayo de 1842 en la Gran Bretaña, se expidieron patentes a los Sres. John Bennet Lawes y James Murray, para la fabricación de superfosfatos.

Como avance de gran importancia, la industria de superfosfato se desarrolló a través del aporte de muchas personas que colaboraron con ideas, experimentos agronómicos en el campo y en el laboratorio, en la fabricación y en el mercado del nuevo producto y se incluyen, entre los pioneros que se destacaron ante los diferentes pasos del desarrollo, a James Murray en Irlanda, Heinrich Wilhelm Kohler en Bohemia, Gotthold Escher en Moravia, Justus von Liebig en Alemania y John Bennet Lawes en Inglaterra.

NOMENCLATURA.

Ordinariamente se atribuye a J.B.Lawes el haber inventado el término superfosfato. Sin embargo, la historia demuestra que George Person, un médico inglés, inventó el nombre en 1797. James Murray, un médico irlandés, usó los términos superfosfato y superfosfato en su patente concedida por Escocia en Mayo 12 de 1842 (13).

De acuerdo con la propuesta ICAITI 44007, define el superfosfato normal como: "Producto proveniente del tratamiento de la roca fosfórica y otros fosfatos insolubles con ácido sulfúrico con análisis garantizado de 19% de pentóxido de fósforo asimilable a 8.3% expresado como elemento".

En la industria de los fertilizantes y en el campo agronómico el producto con un contenido del 20% de P_2O_5 , se designa como Superfosfato Normal, Sencillo o Simple, y el producto que contiene

del 43 al 48 de P_2O_5 como Superfosfato triple.

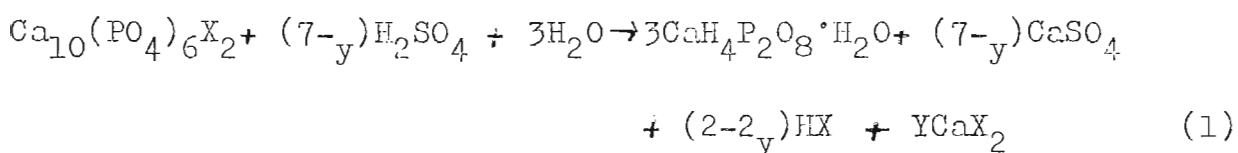
QUIMICA DEL SUPERFOSFATO.

Variaciones en la composición de las materias primas reaccionantes usadas en la fabricación del superfosfato afectan la velocidad y el grado de las reacciones químicas primarias con los cambios concomitantes en las reacciones secundarias no deseables. Además, las reacciones químicas en la producción de superfosfato están afectadas por la temperatura y concentración del producto, la temperatura y concentración del ácido, la relación roca: ácido, el grado de pulverización de la roca y la duración en el período de reacción.

Los compuestos químicos que se encuentran en mayor proporción en el superfosfato son: a) Sulfato de Calcio combinado con 0, 0.5 ó 2 moles de agua de hidratación y b) fosfato de calcio monohidratado. Los componentes que se hallan en menos cantidad son: fosfato dicálcico, fosfato de hierro y calcio, fosfato de aluminio y calcio y algunos otros.

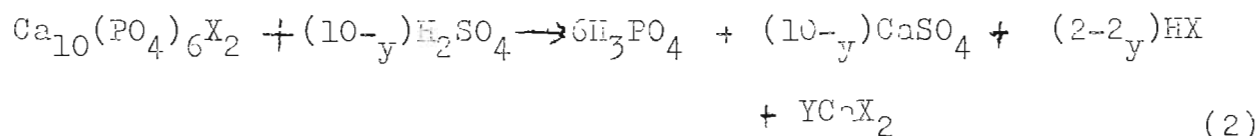
No es factible predecir todas las reacciones químicas que ocurren cuando reacciona el ácido y la roca al mezclarse, pero el conocimiento de las principales reacciones aceptadas como razonables por los investigadores son suficientes para comprender los fundamentos químicos del proceso.

Debido a que la apatita es el mayor constituyente de la roca fosfórica, la ecuación de la reacción predominante en la fase acidulante, se puede escribir de la manera siguiente:

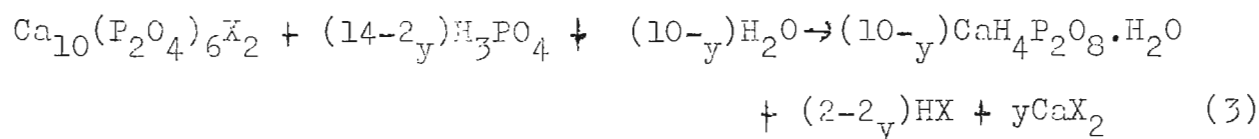


X se usa para representar F, OH, $1/2 \text{CO}_3$, Cl, o $1/2 \text{SiF}_6$, la y es la fracción sin reaccionar de CaX_2 de la apatita.

La reacción 1, comprende dos pasos:



El ácido fosfórico libre, reacciona al mismo tiempo con la apatita remanente, para dar fosfato monocálcico:



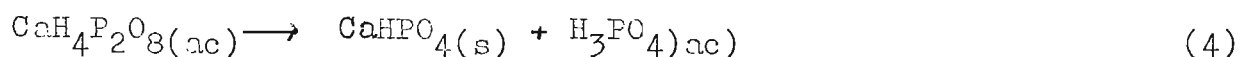
La reacción 2, produce ácido fosfórico (H_3PO_4) el cual reacciona con más apatita para formar nonofosfato de calcio, como se presenta en la reacción 3. Estas dos reacciones son ambas consecutivas y simultáneas; así, la reacción 3, puede iniciarse antes de que el ácido sulfúrico se haya agotado en la reacción 2. La reacción 2, es relativamente rápida y se completa en corto tiempo. Se estima que la reacción 2, solubiliza cerca del 70% del fosfato, mientras que el 30% remanente se solubiliza más lentamente de acuerdo a la reacción 3.

Es práctica usual en el proceso, mezclar ácido sulfúrico de una concentración del 60 al 80% con el fosfato de roca pulverizado. De esta reacción heterogénea, resulta que los primeros compuestos formados en la fase sólida se encuentran disueltos en ácido sulfúrico líquido. La solubilidad del sulfato de calcio formado en la reacción 2, rápidamente se excede, sobresaturándose la solución con respecto a esta sal, y el sulfato de calcio comienza a cristalizar como anhídrido (CaSO_4), hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) o como dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La temperatura y la concentración de fos-

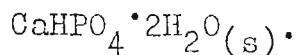
fato en la fase líquida, determinan el hidrato que persistirá en la fase sólida.

Como la disolución de la apatita se efectúa de acuerdo a la reacción 2, el ácido fosfórico inicial es parte de la fase líquida y como la concentración del mismo se incrementa, compete más y más con el ácido sulfúrico como reaccionante sobre la roca no atacada. Cuando la reacción 2, se completa, el ácido fosfórico restante en la fase líquida reacciona y el proceso continúa de acuerdo a la reacción 3. De hecho la reacción simultánea del ácido fosfórico puede contribuir a la desaparición del ácido sulfúrico en la fase líquida por subilizar más calcio que precipita al ión sulfato. La fase líquida disminuye en volumen con el consumo de ácido sulfúrico, ácido fosfórico y por la remoción del agua que en parte se evapora por el calor de reacción y en parte como agua de cristalización. El volumen de la fase líquida también se afecta por la temperatura, debido al exceso de calor durante la última parte de la reacción.

Es obvio la gran dificultad en completar la reacción 1, cuando la roca y el ácido sulfúrico se usen en proporciones estequiométricas. La presencia de ácido fosfórico en la fase líquida en equilibrio pone de manifiesto la dificultad de obtener una completa conversión de la roca. Sin embargo, la fase líquida en el superfosfato sencillo puede estar en equilibrio con dos fases sólidas: $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y CaHPO_4 . La última sal y su hidrato son perfectamente comunes en muchos superfosfatos y pueden formarse del fosfato monocálcico acuoso, como sigue:



o bien,



El ácido fosfórico formado en la reacción es disponible para reaccionar con roca no atacada, y el desplazamiento del ácido en la reacción cambia el equilibrio de la ecuación 4, para producir más fosfato dicálcico.

ESCALA DE REACTIVIDAD DE LA ROCA

La velocidad de reacción del ácido sulfúrico con el fosfato de roca depende de un número de factores tales como:

- 1) Variación en la reactividad de la roca, según su origen.
- 2) Área de superficie de la roca o grado de fineza.
- 3) Acidez de la fase líquida.
- 4) Temperatura de reacción.
- 5) Relación roca: ácido.
- 6) Recubrimiento de la roca por sales sólidas precipitadas.

La mayor parte de las variedades de roca fosfórica son porosas, agregados de gánulos de apatitas criptocristalinas. La reactividad intrínseca de una roca y su grado de fineza son consideraciones muy importantes que determinan la velocidad de reacción en la manufactura del superfosfato (14).

Muchas propiedades de la roca fosfórica han sido empleadas para establecer una medida cuantitativa arbitraria de reactividad (14). Entre estas propiedades estén la superficie específica, el grado de fluorinación o carbonatación, la solubilidad en citrato de amonio neutro o en ácido cítrico, velocidad de disolución en ácido fosfórico diluido (38%) y la respuesta agronómica de la roca en un suelo deficiente de fósforo.

La superficie del área efectiva para reaccionar con ácido, pa

ra un tamaño de fracción determinado, varía ampliamente entre los diferentes tipos de roca por la variación en la porosidad y la mayor superficie interna de las rocas más reactivas. La superficie efectiva disponible a reaccionar con el ácido se incrementa moligndo la roca a un tamaño de partícula menor. Este incremento de la velocidad inicial de la reacción en la producción de superfosfato es una forma muy efectiva de disminuir el tiempo de curado (14).

INFLUENCIA DEL ACIDO SULFURICO

Las propiedades del ácido sulfúrico que afectan la velocidad de reacción con la roca fosfórica son aquellos que influyen en: 1) Acidez y fase líquida, 2) Temperatura de la reacción y 3) La naturaleza de las sales precipitadas y su velocidad de precipitación de la fase líquida, como resultado de su temperatura y compsición. El efecto de una propiedad del ácido es influenciada grandemente por otras propiedades y viceversa. El efecto de esta interacción es mayor por la concentración y temperatura del ácido, que influyen grandemente sobre la fase líquida en el superfosfato.

El efecto combinado de la concentración y temperatura del ácido sobre la conversión del P_2O_5 en roca de Florida fue estudiado por Hatfield y colaboradores (9). Para un tiempo de curado de 4 horas, el máximo de conversión se obtuvo con ácido sulfúrico 62% y una temperatura de $135^{\circ}F$ para determinada combinación de fineza de la roca y relación roca:ácido. Un máximo de conversión similar se obtuvo con otras combinaciones de tiempo, fineza de roca, y cantidad de ácido; pero en condiciones de concentración del ácido y temperatura diferentes. La concentración del ácido sulfúrico es importante porque la cantidad en la fase líquida y su acidez original son directamente afectados durante la reacción. El calor

de reacción es mayor para el ácido concentrado, y esto tiende a disminuir la fase líquida por evaporación del agua. El sulfato de calcio es menos soluble en ácido sulfúrico concentrado y precipita de la fase líquida fuertemente sobresaturada en finas partículas sobre la superficie de la roca sin reaccionar, paralizando la reacción por el recubrimiento y la falta de fase líquida.

Cuando se usa ácido sulfúrico muy diluido, la cantidad de agua es alta y la temperatura se eleva muy poco y, por lo tanto, la velocidad de la reacción disminuye; el uso de ácido muy diluido requiere secado artificial para remover el exceso de humedad. El determinar la óptima concentración del ácido, implica tener presente las propiedades físicas del producto y la velocidad de reacción. La concentración óptima generalmente está en el ámbito de concentración del 55 al 75% de ácido sulfúrico, dependiendo de las propiedades de la roca, temperatura y cantidad de ácido.

TEMPERATURA DEL ACIDO.

La roca reacciona con el ácido sulfúrico a una velocidad que depende de la temperatura de su alimentación. Diluciones de ácido muy concentrado a ácido muy diluido, elevan considerablemente la temperatura. Altas temperaturas dan como resultado una reacción inicial muy rápida, que induce a una gran evaporación de agua y también a una rápida precipitación del sulfato de calcio; el resultado es retardar la reacción tal como ocurre con el uso de ácido sulfúrico muy concentrado. La interacción entre los efectos del ácido concentrado y la temperatura sobre la velocidad de la reacción se explica así: el efecto retardado del ácido de alta concentración puede parcialmente sobreponerse reduciendo la temperatura del ácido, y el efecto retardado del ácido muy caliente puede parcial-

mente sobreponerse por dilución. Esta generalización no siempre es verdadera, particularmente si se procede con ácido concentrado frío y con ácido diluido caliente. Las condiciones óptimas de concentración y temperatura varían con las propiedades de la roca.

La temperatura de la masa reaccionante es una importante variable en la producción del superfosfato. Prácticamente en todas las Plantas se deben controlar los cambios de temperatura de reacción causados por variaciones en la temperatura del ácido, normalmente debidos a las variaciones en dilución. La mayoría de los - productores usan la temperatura que resulta de diluir ácido de - 78%, si no hay cambios marcados en la temperatura ambiente. El aumento teórico de temperatura al diluir ácido de 78 a 70% es de - 50°F. Por esta razón, la temperatura después de la dilución puede estar en un ámbito de 60° a 150°F. En plantas en que se usan ácidos fuertes (93 a 98%), la dilución da muy altas temperaturas. El aumento teórico de temperatura al diluir ácidos de estas concentraciones al 70% son de 200° y 260°F. La mayoría de las plantas - que trabajan con ácidos de alta concentración tienen sistemas de enfriamiento para bajar la temperatura del ácido después de la dilución (14).

Relación Roca:Acido.

Aumentando la cantidad de ácido por unidad de roca aumenta la cantidad de fase líquida y por lo tanto puede incrementarse la velocidad inicial de la reacción. La temperatura de la reacción es controlada por la tendencia de dos balances, el incremento de la velocidad de la reacción que tiende a aumentar la temperatura, y la capacidad calórica del líquido que requiere más energía para clavar la temperatura.

Cuando el exceso de ácido es suficientemente grande, el último efecto predomina, es decir, el aumento en la velocidad de reacción es más que contrapesado por el volumen del líquido, y el aumento de temperatura no será tan elevado como el producido con pequeñas cantidades de ácido. Una deficiencia estequiométrica del ácido puede dar mayores aumentos de temperatura por la pequeña cantidad de fase líquida.

La cantidad de ácido por unidad de roca es una de las variables más importantes en la producción de superfosfato y por su aspecto económico en muchas ocasiones recibe más atención que otras condiciones del proceso. La cantidad de ácido teóricamente necesaria para convertir el fosfato insoluble de la roca a fosfato asimilable, se calcula en base de la composición química de la roca, -- sin embargo la producción se puede desviar de la cantidad estequiométrica por una serie de razones, entre ellas: a) acelerar el tiempo de curado cuando, por ejemplo, el costo extra del ácido se justifica por la necesidad de adquirir un producto de alta concentración en un tiempo determinado, b) si se usa en la producción fertilizantes completos en la misma planta, una sobreacidulación puede ser deseable para obtener una mayor absorción del amoníaco, especialmente si el costo del ácido es bajo, c) en algunas ocasiones es más conveniente usar un déficit de ácido, para mantener el fósforo asimilable a un nivel deseado, d) excepto situaciones especiales, el objetivo de fijar la relación roca:ácido es obtener el menor costo total de las materias primas por unidad de fósforo asimilable producido.

CURA DEL SUPERFOSFATO

La temperatura y el contenido de humedad en el almacenamiento

del superfosfato afecta la velocidad de las reacciones en el curado. En la pila de curado prosigue la reacción entre la roca y el ácido, la cual comenzó en el cono de reacción y continúa en el "den", sobre la banda transportadora y en el almacenaje y va decreciendo gradualmente hasta completar la conversión. En la proximidad a completarse la reacción, el rendimiento es generalmente expresado en términos de conversión del fósforo de la roca a una de las formas solubles. En el almacenamiento la reacción está gobernada por la velocidad de difusión del ácido en los centros de roca sin reaccionar. Un período de cura corto se mejora generalmente con una reacción rápida causada por factores que aumentan la difusión en el "den" y almacenamiento, tales como roca finamente pulverizada y alta relación roca:ácido.- La porosidad del producto y un adecuado contenido de humedad, proveen una red de interconexión de la película líquida, y una adecuada temperatura fomentan la difusión en el den y en el almacenaje.

Gran cantidad de investigaciones se han reportado para reducir el período de tiempo del curado (2,8,15). En la generalidad de estos métodos reportados, el calentamiento ha sido empleado para acelerar la cura. "Cura rápida" es el término usado para describir tales procesos.

Bridger y colaboradores (2) investigaron, a escala de planta piloto, las técnicas de cura rápida e informaron que usando un ácido más diluido que de ordinario y limitando el grado de secado, se aceleró la cura hasta cierto grado. Secaron el material a una humedad intermedia y lo almacenaron por 2 ó 3 días. Sin embargo, tal superfosfato curado rápidamente fue más perjudicial para los sacos que el material curado ordinariamente en el almacén. También observaron que si el superfosfato se secaba a una humedad tan baja

como de 4%, se detenía la conversión casi totalmente, mientras - que el mismo secado acerca de 11% aumentaba la conversión de 90 a 98% en un período de 2 días. Aparentemente una cierta cantidad de humedad debe estar presente para promover la distribución del ácido libre en la mezcla y ayudar en otras formas a que se completen las reacciones de conversión.

Se informó que se logró más éxito en el proceso de cura rápida cuando el objetivo era producir un superfosfato adecuado para ser saturado con amoníaco inmediatamente y para propósitos de granulación. Young y Heill, (15) hicieron algunas investigaciones sobre procesos de cura rápida con este objeto como incentivo. Utilizaron roca más fina, ácido diluido y una relación más elevada de roca:ácido de las que se usan ordinariamente, y los resultados de su plan piloto mostraron una conversión de 95% en una hora.

MATERIALES Y EQUIPO

MATERIALES

Las materias primas empleadas para la producción de superfosfato sencillo en la Planta de Acidulación son: roca fosfórica, ácido sulfúrico y agua.

La roca es importada del Estado de Florida, el ácido sulfúrico se produce en la propia planta y el agua es de fuente natural.

Características de la Roca: La roca usada en la Planta es del tipo de Florida, la cual tiene una apariencia de arena, el color varía desde café obscuro original a negro amarillo claro y gris; vienen de este material en los embarques con cierto grado de tamaño que debe cumplir de acuerdo a las especificaciones físicas de la Planta.

Tamiz No.	Min.	Max.
+10	_____	10
-10/+30	_____	20
-30/+100	70	_____
-100	_____	15

Promedio densidad suelta 95 lb/ pies³.

Promedio densidad compacta 110 lb/pies³.

Además debe de cumplir ciertas características químicas especificadas por la Planta.

Análisis Químico	Min.	Max.
% P ₂ O ₅ total	33.0	_____
% BPL	73.0	_____
% Fe y Al	_____	4.0
% Humedad	_____	3.0

La muestra representativa de roca procedente de los embarques

almacenados en los silos, se toma en forma acumulativa, y de cada camión descargado en la tolva de alimentación a los elevadores, y transportadores de roca a los silos, con un muestrador se coge una muestra parcial, que se deposita en un recipiente que se mantiene tapado, con el objeto de que el producto no pierda o aumente su contenido de humedad. Al finalizar la descarga, se homogeniza el contenido total de los recipientes, se reduce el volumen de la muestra a un tamaño adecuado para el trabajo del Laboratorio.

Durante los días de producción y con el objeto de estudiar la variación del contenido de fósforo y calcio se tomaron muestras de roca molidas durante la alimentación al proceso.

Acido Sulfúrico: El ácido sulfúrico alimentado a la Planta de Acidulación es de una concentración de 94% que corresponde a una densidad de 1.8218 a 90°F, y se produce en la Planta de Acido Sulfúrico, por la dilución del ácido de 98.8%. La Planta posee cuatro tanques para almacenamiento de ácido con una capacidad de 500 TC, cada uno. Del almacenamiento el ácido se suministra directamente a la Planta por medio de una cañería de 2" de diámetro empleando una bomba de 20 gl/min. de capacidad, en el sistema de dilución el ácido se diluye a 82% y de aquí se alimenta al cono de reacción donde nuevamente se diluye a la concentración del 72%.

Agua: El agua procede de un pozo profundo, de donde es enviada a un tanque de almacenamiento de una capacidad de unos 100.000 galones; el agua es usada en acidulación sin ningún tratamiento químico. Además de participar en las reacciones químicas del proceso, sirve para enfriar el intercambiador de calor que baja la temperatura del ácido diluido y para lavar los gases del sistema lavador de gases.

MATERIALES DE LABORATORIO: El trabajo analítico se efectuó en el Laboratorio Químico de Fertiles, es un laboratorio especializado en el análisis de materias primas y en fertilizantes químicos.

Este laboratorio, el cual presta servicio a la Planta las veinticuatro horas del día, efectúa determinaciones de nitrógeno, fósforo, potasio y otros elementos como calcio, magnesio, boro, azufre. Cuenta con un aparato Kjeldahl para determinación de nitrógeno, un fotómetro de llama para determinación de potasio y equipo completo para determinaciones de fósforo y demás elementos. Tiene además los reactivos y cristalería necesaria para determinaciones volumétricas y gravimétricas de los métodos analíticos de fertilizantes, materias primas y trabajos especiales de la Planta.

Las muestras incubadas para el presente estudio eran de 2 kg. de peso después de reducir las a este tamaño por homogenizaciones sucesivas, fueron colocadas en frascos de polietileno con tapa hermética, de una capacidad de 2 1/2 kg. y almacenadas en el laboratorio, donde la temperatura promedio en el día es de 27°C. Dos muestras representativas fueron tomadas de distintos lugares de la bodega de almacenamiento y para poder comparar las condiciones de almacenamiento y curado del superfosfato de la Planta con muestras curadas en el laboratorio.

EQUIPO: Entre los equipos de la Planta de acidulación están: silos de almacenamiento de roca sin moler, molino de rodillos, tolva de roca pulverizada, elevadores de roca pulverizada, alimentador gravimétrico, tolva de alimentador gravimétrico, cono de reacción, rotámetros, sistema de dilución para ácido sulfúrico, intercambiadores de calor, torre de enfriamiento, sistema lavador de gases, deno reactor, cortador, bandas transportadoras, bodega de almacenamiento y curado, etc.

Silos de Almacenamiento: La Planta dispone de cinco silos cilíndricos de los cuales uno está inscrito entre los mismos. De los cinco silos, uno está diseñado para alimentar el molino, habiendo que transferir la roca de los restantes, al silo de alimentación, operación que se hace por medio de tornillos de transferencia, elevadores y bandas transportadoras. De los cinco silos cuatro de ellos tienen una capacidad de 1.160 TM cada uno y el que está inscrito entre ellos tiene una capacidad de 600 TM.

Molino de Rodillos: El tipo de molino es de roca Raymond y muele la roca a una finura de tamiz, que puede ser prefijada según la necesidad del caso, siendo la de trabajo actualmente de $3\% + 100$, $9\% + 200$, la capacidad del molino en estas condiciones de 5 TC por hora. Tiene un alimentador de roca el cual es automático y mantiene un flujo continuo de roca para la molienda; el grado de finura se regula según la succión del ventilador en el ciclón, que sirve para separar la roca gruesa de la pulverizada; la misma succión succiona la roca pulverizada a la tolva destinada para roca pulverizada.

Tolva de roca Pulverizada: Tiene una capacidad para 80 TC de roca pulverizada y una altura de 22 pies, está equipada con vibradores en las paredes para evitar que la roca se pegue a las paredes y no pueda fluir al transportador que la descarga en el elevador.

Elevador de roca pulverizada: Este es un elevador sellado de canchales que alimenta la tolva del alimentador gravimétrico.

Tolva de alimentador gravimétrico: Tiene una capacidad de 2 TC y tiene por objeto suministrar una cantidad constante de roca al alimentador gravimétrico.

Alimentador Gravimétrico: Este consta de una banda que pesa 27 lb. de roca pulverizada por pie lineal de banda; el peso es controlado por una balanza, con un compensador automático de corrección

de peso. Además hay una transmisión que regula la velocidad del número de pies/hora, que la banda suministra al transportador de tornillo, que alimentan al cono de reacción.

Cono de Reacción: En este equipo es donde se mezclan las materias y donde se inicia la reacción de acidulación; la roca es alimentada en el cono por medio de un transportador de tornillo y es dispersada a la caída al cono por un deflector. El ácido sulfúrico de 82% de concentración se alimenta al cono por medio de 4 boquillas de distribución que están colocadas con un ángulo tal que permite mezclarse bien con la roca y el agua. La cantidad de agua para diluir la concentración del ácido de 82% a 72% es alimentada al cono por 2 boquillas, que se encuentran en posición adecuada, similar a las del ácido, para su mejor distribución con la roca y el ácido.

Rotámetros: Son instrumentos de medición que aforan la cantidad de líquido en libras que es alimentado en un flujo continuo.

Hay tres rotámetros para fijar los flujos de ácido y agua, Para la cantidad de ácido al 94% que se alimenta al sistema de dilución, el rotámetro tiene una capacidad de 27.000 lb/ hora.

Otro rotámetro de 3150 lb/hora de capacidad regula la cantidad de agua que también se alimenta al sistema de dilución junto con el ácido de 94% con el objeto de bajar su concentración a 82%, el 3er. rotámetro regula la cantidad de agua que hay que alimentar al cono con el fin de diluir el ácido a 72%, cuando reacciona con la roca y su capacidad es de 4700 lb/hora.

Sistema de Dilución: Es el equipo donde se efectúa la dilución del ácido de 94% a 82%; tiene dos entradas, para el flujo de ácido de 94% y la otra para el agua, produciéndose la dilución en el interior de él, con gran aumento de temperatura.

Intercambiador de Calor: Aparato destinado a enfriar el ácido procedente del sistema de dilución a una temperatura de unos 120°F; este aparato es enfriado con agua.

Torre de Enfriamiento: Está destinada a enfriar el agua procedente del intercambiador de calor.

Sistema lavador de gases: Este tiene por objeto eliminar con agua los gases tóxicos que se desprenden durante la acidulación principalmente compuesta del flúor, mediante su absorción o solubilidad en agua, asperjada por el sistema lavador.

Den o reactor: Es la parte de la Planta donde continúa la reacción de acidulación en el cono; tiene una transmisión que regula la velocidad; generalmente tarda un tiempo de 48 minutos en dar una revolución completa; su piso está formado por paletas, unas 250, unidas entre sí por cadenas. Está capacitado para operar con un volumen de producción de 25 TC/hora y por medio de la regulación de la velocidad se regulan las condiciones de temperatura de la reacción y contenido en el producto sin curar.

Cortador: Este se encuentra dentro del den en el extremo en que el den descarga el producto y tiene como función desmenuzar o pulverizar el producto a descargar el den sobre la banda transportadora. Está formado por 4 paletas horizontales las cuales tienen dientes para facilitar la operación.

Bandas Transportadoras: Está constituido por una banda de hule que tiene un largo de 285 pies de ojo a ojo, transporta el material desde la caída del den hasta la banda de la bodega de almacenamiento; la banda de la bodega tiene un largo de 58 pies, es reversible y movible por medio de un carro eléctrico con el objeto de almacenar el producto en distintos sitios de la bodega; subes transporta

dores tienen una capacidad de 25 TC/hora.

Bodega de Almacenamiento y Curado: Esta tiene una capacidad de 5500 Mc y está dividida en 5 tramos con una capacidad cada uno de 1000 TC.

PROCEDIMIENTOS

Previo análisis de la muestra general representativa del embarque, se efectuó el cálculo de las cantidades de ácido sulfúrico 100% a reaccionar con 100 lbs. de roca, basándose en los porcentajes de calcio y fósforo obtenidos en el análisis. El calcio y el fósforo son los mayores constituyentes de la roca fosfórica a reaccionar con el ácido sulfúrico, en la reacción de acidulación. La relación molar roca:ácido usada en el presente balance de equivalencia se calculó de la siguiente ecuación:

$$A = 0.691 (R-1) P$$

A= cantidad de H_2SO_4 100%

0.691= relación de 1 mol H_2SO_4 : 1 mol de P_2O_5

R= relación molar CaO/P_2O_5

P= % de P_2O_5 en roca.

Cálculo de la cantidad de ácido a reaccionar: (Ver cuadro 1)

$$\text{Moles de CaO} = \frac{49.25}{56.08} = 0.878$$

$$\text{Moles de } P_2O_5 = \frac{33.25}{141.96} = 0.234$$

$$\text{Relación de Moles} = \frac{CaO}{P_2O_5} = \frac{X 0.878}{0.234} = 3.752$$

Aplicando los valores obtenidos en la ecuación:

$$A = 0.691 (3.752-1) \times 33.25$$

$$A = 63.22 \text{ lb de H}_2\text{SO}_4 \quad 100\%/100 \text{ lb de roca.}$$

También de acuerdo a Young Hill (15) la relación molar roca: ácido = 1 se puede calcular de acuerdo a la siguiente relación:

$$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SO}_3}{\text{CaO}} = 1$$

Cálculo de los moles de ácido sulfúrico, expresado como SO_3 .

$$\frac{0.234 + X}{0.378} = 1.0$$

$$X = 0.644 \text{ moles de SO}_3$$

$$\text{lb de ácido}/100 \text{ lb roca} = 0.644 \times \frac{80.07}{.8163} = 61.18$$

Las cantidades de ácido sulfúrico 100% y de roca a reaccionar expresadas en porcentaje son:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 38.73$$

$$\text{Roca} = 61.27$$

Cálculo de las libras de roca y ácido necesarias para producir una tonelada seca de superfosfato con un contenido del 5% de humedad:

$$\text{lb de ácido 100\% / por TC de Superfosfato} = 38.73 \times \frac{1900}{100} = 736 \text{ lb}$$

$$\text{lb de roca per TC de Superfosfato} = 61.27 \times \frac{1900}{100} = 1164 \text{ lb}$$

La operación se planeó originalmente para una producción de 12 TC por hora, pero en la calibración del alimentador gravimétrico se obtuvo una variación de 1.8 lb más de roca por pie de banda alimentada, motivo por el cual se procedió a efectuar la debida corrección en la alimentación de los líquidos.

Cálculo de la alimentación del ácido sulfúrico para una producción de 12.8 TC de Superfosfato.

Acido Sulfúrico 100% 736 lb.

Roca fosfórica 1164 lb

$1164 \times 12 = 13968$ lb de roca

$13968 \div 27 = 517$ pies de banda del alimentador gravimétrico para 12 TC/hora. Corrección por el exceso de roca que pesa el alimentador gravimétrico.

$517 \text{ pies} \times 1.8 \text{ lb} = 931$ lb. de roca alimentada en exceso.

$\frac{13968 + 931}{1164} = 12.8$ TC de Superfosfato producido.

$12.8 \text{ TC} \times 736 \text{ lb ácido sulfúrico } 100\% = 9421$ lb de ácido sulfúrico 100%

Cantidades de Materiales a reaccionar en 1 hora para producir 12.8 TC.

Acido Sulfúrico 100% = 9421 lb

Roca Fosfórica = 14899 lb

Cálculo de las libras de Acido Sulfúrico 94%, que se debe alimentar:

$\text{lb de ácido del } 94\% = 9421 \div \frac{94}{100} = 10022$ lb

Cálculo para fijar la cantidad en el rotámetro de ácido alimentado del sistema de dilución. El rotámetro tiene una capacidad de

suministro de 27000 lb/hora, para el 100% de su escala.

$$\text{Porcentaje en el rotámetro} = \frac{10022 \times 100}{27000} = 37.12\%$$

Cálculo de la cantidad de agua que hay que agregar al sistema de dilución para diluir la concentración del ácido de 94% a 82%.

$$\text{lb /ácido al 82\%} = 9421 \div \frac{82}{100} = 11489$$

$$\text{lb de agua} = 11489 - 10022 = 1467$$

La capacidad del rotámetro de agua que alimenta el sistema de dilución, es de 3158 lb/hora, para el 100% de su escala.

$$\text{Porcentaje en el rotámetro} = \frac{1467 \times 100}{3150} = 46.57\%$$

Cálculo de la cantidad de agua que hay que agregar al cono de reacción para diluir la concentración del ácido de 82% a 72%.

$$\text{lb de ácido al 72\%} = 9421 \div \frac{72}{100} = 13085$$

$$\text{lb de agua} = 13085 - 11489 = 1596$$

La capacidad del rotámetro que suministra agua al cono es de 4700 lb/hora para el 100% de la escala.

$$\text{Porcentaje del rotámetro} = \frac{1596 \times 100}{47000} = 33.96\%$$

Velocidad de transmisión del alimentador gravimétrico.

Número de piés por hora 517

Número de piés por minuto 8.6

M E T O D O S Y P R O C E D I M I E N T O S

Para los análisis químicos y físicos se empleó la metodología de la empresa, que se basa principalmente en los métodos para fertilizantes de "Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists" (A.O.A.C.) y también Analytical Methods Specification (A.M.S.) Esso Research and Engineering Company. Los métodos analíticos empleados se detallan a continuación:

- Determinación volumétrica de fósforo total (11)
- Determinación volumétrica de fósforo insoluble (11)
- Determinación de fósforo asimilable (11)
- Determinación de fósforo soluble en citrato (11)
- Determinación de fósforo soluble en agua (11)
- Determinación gravimétrica de Sulfato (11)
- Determinación volumétrica de calcio (11)
- Determinación de aluminio como oxinato (11)
- Determinación de hierro por dicromatometría (11)
- Determinación gravimétrica de sílice (11)
- Determinación de acidez libre (1)
- Determinación de concentración de ácido sulfúrico (10)
- Determinación de fluor (11)
- Determinación de humedad (1)
- Determinación densidad suelta y compacta (1)
- Determinación granulométrica (1)

R E S U L T A D O S

Después de haber estudiado durante dos meses todos los aspectos relativos al proceso, operación, propiedades y condiciones de la producción, almacenaje y curado del Superfosfato sencillo en la Planta de Acidulación, e el trabajo preliminar básico al presente estudio, se inició, a partir de la producción del día 26 de junio, una investigación sobre eficiencia de conversión del fósforo, tiempo de curado y solubilidad de los compuestos del fósforo, presentes en el superfosfato sencillo, producido a partir de la acidulación de la roca fosfórica con ácido sulfúrico.

Para el cálculo en el balance de materiales de las cantidades de roca y ácido que se alimentaron, se efectuó un análisis de roca en una muestra representativa, procedente del embarque del producto almacenado en los silos, además durante la producción de los días 26, 27, 28 y 30 de junio se tomaron muestras de la roca alimentada al proceso, con el objeto de analizarlas y comprobar la variación en las concentraciones de P_2O_5 y CaO principalmente, que son los elementos que más influyen en el balance de materiales aplicado. Los datos de los análisis químicos y físicos efectuados en la muestra representativa y en muestras tomadas durante la producción, se presentan en el cuadro 1, y para su identificación se numeraron de 1 a 5, las letras a y b sirven para designar el original y el duplicado: 1, muestra representativa; 2, muestra día 26; 3, muestra día 27; 4, muestra día 28 y 5, muestra día 30 de junio.

CUADRO I

ANALISIS QUIMICOS Y FISICOS DE LA ROCA ALIMENTADA
DURANTE LA PRODUCCION DE SUPERFOSFATO SENCILLO

No.	% P ₂ O ₅ Total	% CaO	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃	% Al ₂ O ₃	% F	% Humedad	% menos Tamiz 200
1	33.12	49.25	3.25	2.96	1.23	4.16	0.50	
	<u>33.04</u>	<u>48.78</u>	<u>3.65</u>	<u>3.10</u>	<u>1.20</u>	<u>4.20</u>	<u>0.50</u>	
Promedio	33.08	49.02	3.28	3.03	1.22	4.18	0.50	86
2	32.95	50.55	3.68	2.86	1.23	3.96	0.37	
	<u>33.12</u>	<u>49.76</u>	<u>3.59</u>	<u>2.96</u>	<u>1.24</u>	<u>4.00</u>	<u>0.40</u>	
Promedio	33.04	50.16	3.73	2.91	1.24	3.98	0.39	87
3	33.07	49.10	5.09	2.44	1.35	3.94	0.57	
	<u>33.10</u>	<u>49.39</u>	<u>5.13</u>	<u>2.67</u>	<u>1.24</u>	<u>4.00</u>	<u>0.53</u>	
Promedio	33.09	49.25	5.11	2.56	1.30	3.97	0.55	89
4	32.97	49.12	2.86	2.68	1.23	4.02	0.29	
	<u>33.05</u>	<u>49.32</u>	<u>2.93</u>	<u>2.58</u>	<u>1.24</u>	<u>3.99</u>	<u>0.32</u>	
Promedio	33.01	49.22	2.90	2.63	1.24	4.00	0.31	85
5	33.24	51.30	3.35	2.63	1.45	4.14	0.37	
	<u>33.24</u>	<u>51.25</u>	<u>3.38</u>	<u>2.56</u>	<u>1.31</u>	<u>4.18</u>	<u>0.40</u>	89
Promedio	33.24	51.28	3.37	2.60	1.38	4.16	0.39	87

Durante cada turno de producción está establecido analizar una muestra de ácido procedente del sistema de dilución, cuya concentración es de 82% y que alimenta al cono de reacción. La muestra se toma, con todas las medidas de seguridad, y para ello se deja drenar primeramente una cantidad convencional para remover el ácido estático en la línea de muestreo, luego se muestrea en un frasco que para el caso suministra el Laboratorio. El ácido de 94%, sólo en determinadas ocasiones se analiza al ser alimentado en la Planta de Acidulación, debido a que su concentración se controla en la Planta de Acido en forma rutinaria por varios métodos, durante su dilución y almacenamiento.

Los análisis efectuados en las muestras, se presentan en el cuadro II.

CUADRO II

CONCENTRACION DEL ACIDO SULFURICO ALIMENTADO
AL CONO DE REACCION.

Fecha	Promedio diario
26 de Junio	81.4%
27 " "	82.3%
28 " "	83.7%
29 " "	82.0%
30 " "	81.1%
Promedio alimentado:	82.3%

El agua se emplea en la Planta de Acidulación para la dilución del ácido, tanto en la T de dilución donde la concentración se baja de 94% a 82%, así como la que se alimenta en el cono de reacción que nuevamente baja la concentración de 82% a 72%, que es la concentración a que se hace reaccionar el ácido con la roca. Esta agua

tiene una dureza promedio de 90ppm. expresada como carbonato de calcio y no se efectúan análisis de rutina. De acuerdo con el cálculo en el Balance de Materiales, las cantidades a alimentar de roca, ácido 94% y agua en la T de dilución y en el cono de reacción, se fijaron en la hoja de flujos calculada para obtener una producción por hora de 12.8 TC de Superfosfato Sencillo con un contenido final de agua del 5%, cuando el producto está curado. Las cantidades por hora alimentadas en los rotámetros y en el alimentador gravimétrico para una producción de 12.8 toneladas cortas fueron las siguientes:

Rotámetro ácido sulfúrico 94%	37.1 %
Rotámetro agua T dilución	46.6 %
Rotámetro agua al cono	34.0 %
Pies de roca alimentados por minuto	8.6
Pies de roca alimentados por hora	517

La Planta normalmente se opera durante dos turnos de 8 horas cada uno o sea en total 16 horas al día, de los cuales la primera hora es preparación y revisión del equipo y en la última hora se acorta la alimentación de materias primas, pero el resto del equipo (den, cortador, transportadores, sistema colector de gases, etc.) continúa en operación para dejar el den descargado, porque el producto del cono tarda aproximadamente 48 minutos para descargar en el transportador que lo deposita en el silo de curado, pues el superfosfato no debe permanecer indefinidamente en el reactor porque se deshidrata debido a la alta temperatura y en tales circunstancias, con el transcurso del tiempo se endurece, ocasionando problemas de operación en su limpieza.

La operación de la Planta durante los días en que se estudió

su producción fue normal de acuerdo al procedimiento establecido en la Empresa. Durante la operación, las muestras parciales de roca se tomaron cada hora y al final del segundo turno se obtuvo una muestra compuesta del día. Las muestras de superfosfato analizadas en cada turno se componen de muestras parciales tomadas cada hora, los cuales se mantienen en la Planta en un recipiente de plástico con tapa y al terminar el turno se entregan al Laboratorio. En el Laboratorio cada muestra se homogenizó y se dividió en dos partes: una para el análisis inmediato que sirve de control a la producción y otra que se guardó en un recipiente de plástico en el mismo Laboratorio para el correspondiente estudio de la conversión del fósforo. Durante el día la temperatura promedio de las muestras almacenadas en el Laboratorio fue de 27°C.

De acuerdo a los inventarios diarios de la Planta, durante los días en que se efectuó el estudio en la Planta de Acidulación, el total de la producción en toneladas cortas fue de 720.55, los consumos de materia prima así como la producción diaria, se detalla en el cuadro III.

CUADRO III

CANTIDAD DE ROCA Y ACIDO ALIMENTADOS AL CONO Y PRODUCCION DE SUPERFOSFATO

Los números expresan toneladas cortas.

Fecha	Roca	Acido como 100%	Superfosfato
26 de junio	92.97	56.85	157.68
27 de "	88.65	24.21	150.35
28 " "	50.98	31.46	86.46
29 " "	112.76	68.65	191.24
30 " "	<u>79.46</u>	<u>48.61</u>	<u>134.82</u>
Totales:	424.85	260.08	720.82

Las muestras para el estudio del porcentaje de conversión, se analizaron el mismo día de la producción y en cuatro ocasiones más hasta llegar a un promedio de 32 días de almacenamiento, con el objeto de conocer, entre otros factores, el tiempo de cura adecuado para obtener un bajo contenido de fósforo insoluble en citrato. Al último muestreo del producto en estudio se le corrieron una serie mayor de determinaciones con el objeto de estudiar la solubilidad de los diferentes compuestos del fósforo, así como las concentraciones de calcio, y fluor y se identifican en la siguiente forma: 1, muestra del día 26, turno de 7 a 15 horas; 2, muestra del día 26, turno de 15 a 23 horas; 3, muestra del día 27, turno de 7 a 15 horas; 4, muestra del día 28, turno de 15 a 23 horas; 5, muestra del día 29, turno de 7 a 15 horas; 6, muestra del día 29, turno de 15 a 23 horas; 7, muestra del día 30, turno de 15 a 23 horas. Los resultados analíticos de cada muestra durante los diferentes días en que se analizaron, se detallan en el cuadro IV.

Con anticipación a los días en que se sonotó a estudio la operación y producción de la Planta de Acidulación, se efectuaron pruebas preliminares con el objeto de conocer y estudiar los diferentes problemas a resolver durante el trabajo de investigación. Entre los puntos estudiados, debido a la gran demanda y consumo de superfosfato en la Planta de Granulación, se tomaron varias muestras de la bodega de almacenamiento para conocer la concentración del fósforo total e insoluble en citrato y el porcentaje de fósforo asimilable, donde se observó que al término de 2 semanas el superfosfato tenía bajos valores de fósforo insoluble en citrato, por este motivo en el presente trabajo se incluyen dos muestras de producto procedentes del silo, curado bajo las condiciones nor

nales de la Planta, con el objeto de comparar dichos resultados con los obtenidos en el Laboratorio, que son condiciones no idénticas a la del silo de almacenamiento y curado. Las muestras se identifican con los números 8 y 9 y los resultados **se** presentan en el Cuadro V.

CUADRO IV

DATOS ANALITICOS DE SIETE MUESTRAS DE SUPERFOSFATO SENCILLO, CURADAS EN EL LABORATORIO PARA EL ESTUDIO DE CONVERSION

No.	Días	%P205 Total	%P205 Ins.	%P205 Asim.	%P205 S. agua	%P205 S. Cit.	%Acidez	%Humedad	%CaO	%S04	%F	%Conversion
1	1	19.29	2.44	16.05			7.65	8.5				87.35
	7		1.27	18.02			6.05	7.8				93.42
	14		0.44	18.85			4.74	8.0				97.71
	23		0.25	19.04			4.50	8.0				98.70
	33	19.68	0.17	19.51	18.55	0.96	4.25	6.45	29.80	41.63	1.44	99.13
2	1	19.77	1.56	18.16			7.21	8.0				91.86
	7		0.92	18.85			5.07	7.6				95.35
	14		0.42	19.35			4.20	7.6				97.88
	23		0.19	19.58			4.00	7.6				99.04
	33	19.86	0.15	19.62	18.72	0.90	3.89	6.4	29.69	41.21	2.17	99.79
3	1	19.33	2.35	16.98			7.87	9.0				87.84
	7		1.16	18.17			5.49	8.6				94.00
	13		0.55	18.78			4.73	8.7				97.15
	22		0.27	19.06			4.31	8.5				98.60
	33	19.50	0.13	19.37	18.28	1.09	3.73	6.8	29.09	41.16	1.57	99.33
4	1	19.33	2.56	16.67			9.06	7.8				86.24
	7		2.15	17.18			7.61	7.9				88.88
	13		1.10	18.23			6.30	8.1				94.31
	21		0.25	19.08			4.78	8.0				98.71
	31	19.55	0.14	19.41	18.35	1.06	4.63	6.5	28.89	41.56	2.07	99.28
5	1	19.88	2.61	17.27			7.61	8.3				86.87
	6		1.82	18.04			5.76	7.4				90.74
	18		0.43	19.45			4.35	7.8				97.84
	24		0.30	19.58			3.40	7.9				98.49
	32	20.00	0.19	19.71	18.43	1.28	3.08	5.6	30.08	41.06	1.79	98.55
6	1	19.67	2.27	17.40			6.90	8.5				88.46
	6		1.33	18.34			4.92	8.3				93.24
	18	.35	0.35	19.32			3.70	8.1				98.22
	24		0.25	19.52			3.00	8.1				99.24
	32	20.20	0.14	20.06	18.53	1.53	2.58	5.4	28.79	40.35	1.72	99.31
7	1	19.71	2.23	17.48			6.80	10.0				88.69
	7		0.67	19.04			3.58	8.9				96.60
	17		0.33	19.38			3.40	8.8				98.33
	23		0.18	19.53			2.61	9.0				99.09
	33	19.88	0.09	19.79	18.16	1.63	2.59	7.0	29.70	40.04	1.74	99.55

CUADRO V

RESULTADOS ANALITICOS DE DOS MUESTRAS DE SUPERFOSFATOS
CURADO EN LA BODEGA DE ALMACENAMIENTO

No.	% P ₂ O ₅ Total	% P ₂ O ₅ Ins. en Cittrato	% P ₂ O ₅ Asimi- lable	% P ₂ O ₅ Sol. en Agua	% P ₂ O ₅ Sol. en Cittrato	% Acidez	% Humedad	% Conversión
8 a	20.76	0.42	20.34	18.45	1.89	2.87	4.56	97.98
b	<u>20.98</u>	<u>0.42</u>	<u>20.56</u>	<u>18.23</u>	<u>2.33</u>	<u>2.89</u>	<u>4.55</u>	<u>98.00</u>
Promedio	20.87	0.42	20.45	18.34	2.11	2.88	4.56	97.99
9 a	20.33	0.42	19.91	17.85	2.06	3.13	4.96	97.93
b	<u>20.25</u>	<u>0.47</u>	<u>19.78</u>	<u>17.87</u>	<u>1.91</u>	<u>3.01</u>	<u>5.03</u>	<u>97.68</u>
Promedio	<u>20.29</u>	<u>0.45</u>	<u>19.85</u>	<u>17.86</u>	<u>1.98</u>	<u>3.07</u>	<u>5.00</u>	<u>97.82</u>
Promedio General	20.58	0.43	20.20	18.10	2.05	2.98	4.78	97.90

DISCUSION DE LOS
RÉSULTADOS

Los análisis químicos efectuados sobre cuatro muestras de roca tomadas durante la producción presentan una variación muy pequeña entre sí y también con respecto a los valores de la muestra general. El valor promedio de P_2O_5 en las muestras es de 33.10 y para el CaO de 49.98% y en la muestra general los valores son, para P_2O_5 33.08 y CaO 49.02%. Como se observa la concentración promedio de fósforo en la roca alimentada es prácticamente igual el valor promedio que se tomó para todo el embarque. La variación del calcio es del orden de la unidad, pero este elemento presenta en la roca una mayor variación que el fósforo y su concentración puede estar comprendida entre 46.1 a 50.2%. Los análisis físicos - practicados en las muestras de roca, dan un valor promedio del 10% retenido sobre un tamiz Tyler No. 200, este porcentaje es ligeramente más bajo que el obtenido en pruebas anteriores con valores promedio del 15%, los valores obtenidos a través del tamiz - No.100, son prácticamente iguales a los datos obtenidos en otras ocasiones.

El grado de fineza de la roca molido está relacionado a varios factores entre ellos el costo de la molido y la reducción en la capacidad del molino causada por un mayor grado de fineza. La roca alimentada en la Planta tiene un tamaño en que el 87% es menor del tamiz No.200 y presenta condiciones favorables para producir un superfosfato de buenas condiciones físicas y buen rendimiento en el curado, aunque la capacidad del molino es bajo y el costo de la molido alto.

La concentración promedio del ácido alimentado fue de 82.3% para obtener una concentración final en el cono de 72%, cuando el ácido reacciona con la roca. El valor promedio es aceptable, pero

Las concentraciones de los días 28 y 30 presentaron una desviación de +1.4 y -1.2 respectivamente con relación al valor 82.3.

Estas desviaciones aunque aceptables desde un punto de vista general del proceso, son la principal causa en la fluctuación o variación del porcentaje de ácido libre en los resultados. La muestra No.4 presenta un valor en ácido libre de 9.06 y la No.7 de 7.80 (gráfica 7), durante los días de producción correspondiente a las mismas muestras, la concentración promedio del ácido fue de 83.7 y 81.1% respectivamente. En el producto ensayado para las mismas muestras los valores son 4.63 y 2.59 la diferencia se mantiene en el producto curado, como un exceso en ácido libre.

En tiempos pasados, la tendencia general en la manufactura del superfosfato era trabajar con ácido de baja concentración para hidratar completamente el sulfato de calcio, en la actualidad la mayoría de las Plantas trabajan con concentraciones de ácido de 68 a 75 con un promedio de 71%, y la anhídrita es la forma corriente de presentarse el sulfato de calcio en el superfosfato curado (14)

El estudio de la conversión del fósforo en el Laboratorio se efectuó en 7 muestras que se analizaron por duplicado cada una el día de la producción y después a los 7, 14, 23 y 31 días (como promedio de tiempo para todas las muestras). La concentración promedio inicial de fósforo insoluble en citrato fue de 2.30%, el menor valor se obtuvo en la muestra No.2 con 1.66% P_2O_5 y es el resultado que presenta una mayor desviación con respecto a otros, las seis muestras restantes presentan valores comprendidos entre 2.23 a 2.61% P_2O_5 (gráficas 1, 2 y 3). De acuerdo a la literatura y aún en casos de investigación en Plantas piloto y en pruebas de laboratorio (2, 8, 14, 15) se reportan valores parecidos o

ligeramente mayores al obtenido en las condiciones de planta. A la primera semana los valores de la concentración de fósforo insoluble en citrato presentan la mayor variación; la muestra No.4 tiene el mayor valor 2.15% y la muestra No.7 la menor concentración 0.67%, la muestra 4 según los análisis presenta un alto contenido de humedad y un alto porcentaje de acidez, condiciones adecuadas para la conversión. A los 14 días los valores presentan, con excepción de la muestra 4, valores muy semejantes, el promedio general es de 0.52% P_2O_5 insoluble en citrato con una conversión promedio del 97.34%.

A los 23 días de curado, el valor mayor de fósforo insoluble en citrato es de 0.50% lo que equivale en todas las muestras a una conversión promedio de 98.84; representando la muestra No.5 el valor mínimo con 98.49%, (gráfica 2), lo cual pone de manifiesto que a las 3 semanas de curado el rendimiento obtenido en la conversión es alto para la roca procedente de Florida, lo normal es que se reporta con esta materia prima tratada con un exceso de ácido es 0.3 a 0.4% de fósforo insoluble en citrato en un mes de curado, lo que equivale a una conversión aproximada de 98% (14).

A los 32 días de curado, la conversión promedio alcanza el valor de 99.28% y el mayor porcentaje de fósforo insoluble en citrato lo presenta la muestra No.5 con 0.19% y el valor más bajo - 0.09% la muestra No.7.

De los datos del cuadro IV se obtiene que la concentración de fósforo insoluble en citrato tiene un promedio general de 0.52% a las 2 semanas de curado y su conversión 97.31%, solo la muestra No.4 presenta una baja conversión 94.31%, el resto de muestras está en el ámbito del 98%. A los 23 días, 3 semanas aproximadamen-

te, el promedio de concentración de las muestras es de 98.84% y a los 31 días la conversión promedio de las muestras es de 99.28%. Estos altos valores de conversión se originan por la alta concentración de ácido libre y también por el alto porcentaje de humedad en que se mantuvieron las muestras en el Laboratorio, ambas condiciones permiten incrementar el porcentaje de fósforo asimilable, pues aumenta el porcentaje de fósforo soluble en agua y también el soluble en citrato de amonio (15). Muestras tomadas en el silo de almacenamiento del superfosfato curado o en proceso de cura, de 2 a 4 semanas, se analizaron para estudiar el efecto producido - por las diferentes condiciones de almacenamiento, y curado entre las muestras del Laboratorio y el producto de la bodega, y se encontró que el superfosfato del silo a las 2 semanas (14 días) presentó un contenido 0.40% de P_2O_5 insoluble en citrato y una conversión de 98.0% con un 6% de humedad. Las muestras 8 y 9 son producto del silo a las 2 semanas de curado y presentan porcentajes de 0.42 y 0.45 con una conversión del 98.0 y 97% respectivamente. Las muestras 8 y 9 tienen porcentajes bajos, con respecto a las muestras del Laboratorio, en acidez libre y en humedad esta última - con valores próximos al 4% que es la mínima cantidad debajo de la cual el curado es muy lento (14) y prácticamente la conversión - llegó al máximo. Con el bajo porcentaje de humedad determinado los valores del fósforo total y asimilable se presentan altos, al compararlos con los valores de las muestras del Laboratorio.

La gráfica IV es altamente indicativa de las solubilidades de las diferentes fracciones del fósforo en superfosfato sencillo. Para el fósforo soluble en agua se obtuvieron valores comprendidos entre 18.72 y 18.16 y la literatura cita valores de 18.00 y

17.40 (2, 14, 15), además para superfosfato producidos en un den o trasevador tipo Broadfield los valores para el fósforo soluble en agua se encuentran en el ámbito de 16.65 - 19.39 con un valor promedio de 17.27 (14).

Los datos de fósforo insoluble en citrato reportados para las 6 muestras a los 31 días son muy bajos, menos de 0.20% y para las muestras del silo, los valores son de 0.42 y 0.45, la literatura cita valores de 0.40 y 0.33 (14) y para productos producidos en forma continua en den Broadfield, valores de 0.54 - 0.85 con un valor promedio de 0.72. Para fósforo soluble en citrato la literatura reporta valores (14) de 1.86 a 3.09 y también de 0.40 a 0.41 para el producto europeo (13), en las muestras del silo se obtuvieron valores de 2.11 y 1.98 que parecen estar más de acuerdo con el producto americano, las muestras de laboratorio presentan valores más bajos de 0.90 a 1.63.

El fósforo asimilable en las muestras de estudio y en las del silo, presentan valores altos aún a los 2 semanas de curado, solo la muestra No.4 tiene un valor bajo de 18.23% la No.1 tiene 18.85 y el resto de las muestras tiene valores superiores a 19%, las muestras del silo tienen valores de 20.45 y 19.85 con un promedio de 20.15% y un porcentaje de humedad de 4.56 a 5.03%.

Valores promedios de la literatura, para superfosfato como material de granulación son 16.99 y 18.33, 20.26, además en análisis representativos de superfosfatos (13) se da el valor de 20.70% con una humedad de 1.10%.

El contenido de fluor en la r ca se analizó con el objeto de obtener información general de la materia prima y del producto terminado y no con el propósito de investigar la volatilización del

fluor durante la acidulaci3n; pues la reacci3n entre la roca con el 3cido sulf3rico y el 3cido fosf3rico est3 afectada, de acuerdo con Fox y Hill (6) por la cantidad y concentraci3n de los 3cidos sulf3rico y fosf3rico, temperatura inicial, orden y forma de mezclar los reactivos, presencia de humedad y la relaci3n 3cido-roca. Los valores determinados de fluor son normales para roca fosf3rica procedente de Florida con contenido del 70 al 83% BPL, las especificaciones de la international Minerals garantiza un valor promedio de 3.81 y en la publicaci3n "Superphosphate" (14) valores comprendidos entre 3.4 y 4.0%. El contenido de fluor en el Superfosfato est3 dentro del 3mbito corriente en estudios realizados en la composici3n qu3mica del superfosfato (5, 6) donde se reportan valores de 1.41 a 2.15% con un promedio de 1.74 y los datos reportados en todas las muestras presentan un promedio de 1.62% con valor m3nimo de 1.44 y m3ximo de 2.17%.

Los valores de hierro y aluminio, reportados como 3xidos, tienen un valor promedio general de 2.75% Fe_2O_3 y 1.29% Al_2O_3 , para el hierro este valor se considera alto porque en embarques analizados anteriormente el porcentaje est3 comprendido entre 1.0 y 1.5%, el valor de 1.29% para el aluminio es normal con valores reportados en la literatura. El dato promedio de la s3lice es 3.74%, valor bajo comparado con lo reportado en "Superphosphate" (14) que es de 7.4 a 8.4%. Otros elementos presentes en la roca tales como magnesio y azufre reportado como SO_3 , etc., sus concentraciones son bajas, menor de la unidad y para fines del presente estudio no se analizaron.

C O N C L U S I O N E S

En la acidulación de la roca se trabajó con una relación molar roca:ácido = 1.0 y se alimentó ácido sulfúrico al caso de reacción al 72% de concentración y los datos experimentales demuestran que a las 2, 3 y 4 semanas la conversión alcanzada fue de 97.34, 98.84 y 99.28% respectivamente. El producto del silo, almacenado en condiciones ambientales, a las 2 semanas alcanza un 98% de conversión. Estos elevados valores de conversión son reflejo de los bajos porcentajes de fósforo insoluble en citrato determinados durante el tiempo de curado, cuyos valores promedio son: 2.30, 1.33, 0.52, 0.24 y 0.14% al primer día y a la 1, 2, 3, y 4 semana respectivamente.

Los datos de Laboratorio presentan altos porcentajes (99.3%) de conversión de fósforo no asimilable a fósforo asimilable, pero aunque las muestras provienen del producto a la salida del tan, o reactor dadas las condiciones de almacenamiento en el Laboratorio para el curado, éstas fueron muy favorables en acidez y humedad comparadas con el producto curado en la bodega, no obstante se pone de manifiesto que la relación roca-ácido con que se efectuó el balance de materiales para la presente investigación y que se ha mantenido en la operación de la planta, es adecuada dentro de las condiciones actuales para obtener un superfosfato curado de 0.4 a 0.5% de P_2O_5 insoluble en citrato.

Los análisis físicos de la roca indican que en promedio el 13% es retenido, el 37% pasa a través del tamiz No.200. Se denomina la roca que contiene una finura del 79% menor del tamiz 200 como tipo estándar, para los trabajos de acidulación, aunque la mayoría de las plantas que poseen su equipo para moler trabajan con roca más fina, que es más apta para trabajar con una mayor dilu--

ción del ácido y también para obtener un cura más rápida.

De acuerdo con Young y Heill (15) la conversión del fósforo guarda una estrecha relación con el tamaño de la roca, para un determinado período de tiempo, y los resultados publicados indican que la roca con un 79% menor de 200 la conversión fue del 89%, pero la conversión se incrementa al 95% con roca pulverizada al 90% -200, para tamaño de roca más pulverizada 96% -200, la conversión fué de 96% aunque las condiciones físicas mejoren dando un producto más poroso y friable. Hand y colaboradores (8) investigaron el efecto del tamaño de la roca sobre las características físicas del superfosfato y reportaron que el cura del producto mejora y aumenta decreciendo el tamaño de la roca, así como su condición física, que con roca al 79% a través de -200 es apelmazado o aplotado y se torna seco o semigranular con roca al 93-97% - 200.

La concentración del ácido empleado en la reacción de la roca, es prácticamente el prototipo de concentración usada en un den tipo Broadfield, donde la mayoría de las Plantas trabaja con una concentración de 71% y en la planta la concentración de trabajo es de 72%. La tendencia actual es usar una mayor concentración de ácido alimentado en el cono que elimina un alto porcentaje de humedad y permite obtener el sulfato de calcio como anhidrita. En estudios sobre el empleo de diferentes concentraciones del ácido para cada planta, pues influye el aspecto económico sobre varios aspectos, se encontró que la concentración actual 72%, es satisfactoria tanto en la operación, como en la presentación general del producto a la salida del den que tiene un aspecto seco y es friable, condiciones físicas que favorecen el proceso de cura. El superfosfato producido como materia prima para la Planta de Granulación, acepta

ácido en exceso que se refleja en un mayor rendimiento de conversión, mejora la amoniacación y aumenta el porcentaje de la fracción de fósforo soluble en agua, en exceso de ácido no se pierde pues equivale en el amoniacador, a producir sulfato de amonio.

La solubilidad es un aspecto muy relativo en los fertilizantes, en diferentes zonas hay diferentes criterios, principalmente cuando se trata del elemento fósforo. El Hand Book (7) define el fósforo asimilable como la suma de la fracción del fósforo soluble en agua más el fósforo soluble en citrato de amonio neutro y el AOAC (11) sigue el mismo criterio para reportar el contenido del fósforo asimilable en una muestra, también desde el punto de vista agronómico tanto el fósforo soluble en agua como el soluble en citrato son considerados asimilables el primero de rápida absorción por las plantas y el segundo de forma más lenta. En el área de Centro América la bondad de los compuestos del fósforo se califica por su mayor contenido soluble de agua. Los análisis efectuados demuestran que más del 90% de la fracción total es fósforo soluble en agua. El fósforo asimilable en las muestras estudiadas, es la fracción que representa el porcentaje de conversión cuyo valor máximo a las 4 semanas es de 99.7%, que a su vez indica el máximo rendimiento obtenido en la solubilización de los fosfatos de la roca.

El fósforo insoluble en citrato presentó valores tan bajos como los reportados en otras investigaciones (2, 8, 15) en las muestras incubadas, y en el producto curado en la bodega el valor de 0.42%, valor éste que se ha comprobado en varias ocasiones y que cumple el objetivo de este estudio, cual es producir superfosfato sencillo con un tiempo de curado de dos semanas.

Los valores de fósforo son en algunas muestras inferiores al 20%, pero esto se debe a que los porcentajes están expresados en base húmeda y la concentración de humedad en las muestras es superior al 5%.

S U M A R I O

En la Planta de Superfosfato Sencillo, ubicada en la Zona Industrial de Acajutla y propiedad de la Compañía Fertilizantes de Centro América (El Salvador) S. A., se efectuó, a partir del día 26 de junio, una investigación sobre la producción de Superfosfato Sencillo. Del trabajo de Planta efectuado durante la producción, así como el trabajo de investigación del laboratorio se obtuvieron las siguientes experiencias:

- 1.- El Balance de Materiales basado en la relación molar roca:ácido = 1.0 dió resultado satisfactorios en la acidulación de la **roca al obtener un producto** de bajo porcentaje de fósforo insoluble en citrato de amonio neutro y buenas condiciones físicas.
- 2.- El grado de finura de la roca pulverizada usada en el proceso mostró características físicas adecuadas, y se obtuvo un producto seco y friable.
- 3.- Tanto las muestras de Superfosfato estudiadas en el Laboratorio como las del silo de almacenamiento, a las 2 semanas presentan un contenido de 0.4% de fósforo insoluble en citrato, a las 3 y 4 semanas las muestras del Laboratorio contienen 0.25 y 0.15% respectivamente de fósforo insoluble en citrato. El contenido de fósforo asimilable a las 2, 3 y 4 semanas es de 19.05, 19.34 y 19.58% respectivamente, mientras muestras del silo a las 2 semanas presentan un promedio de 20.20%. La fracción de fósforo soluble en agua en todas las muestras, inclusive las del silo, no fué menor del 18% de P_2O_5 .
- 4.- El porcentaje de conversión del fósforo insoluble en citrato de amonio a fósforo asimilable, a las 2, 3 y 4 semanas fué de

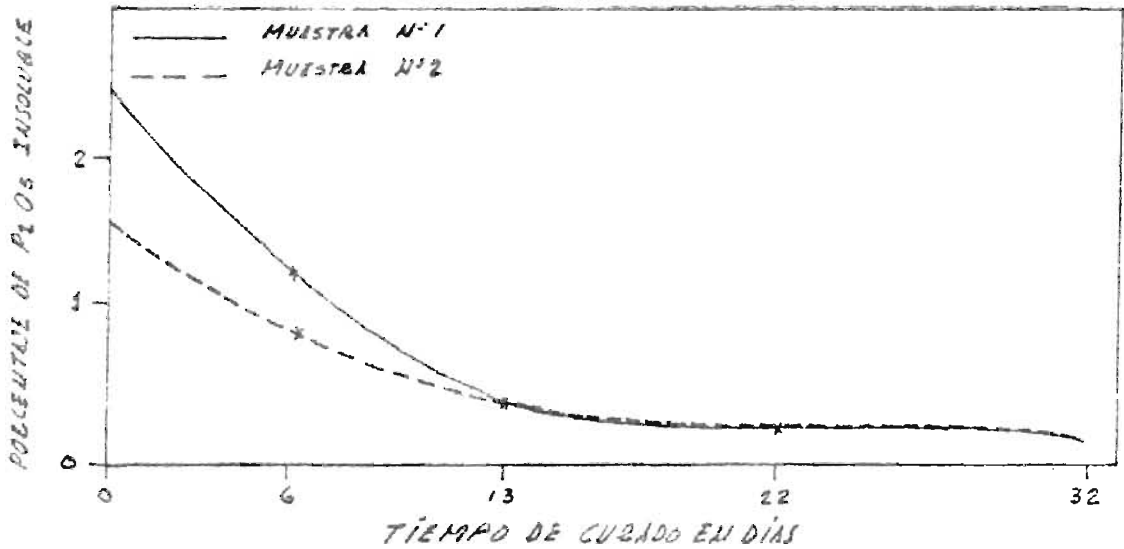
97.34, 98.84 y 99.28% respectivamente, muestras del silo de almacenamiento a las 2 semanas presentan una conversión de 97.90%.

5.- En la Planta, bajo las condiciones de proceso, operación y almacenamiento para la cura del producto, de acuerdo con los datos de investigación y experimentales, al término de dos semanas se obtuvo superfosfato con 0.5% P_2O_5 insoluble en citrato de amonio, 98% de conversión y 5% de humedad.

GRAFICAS

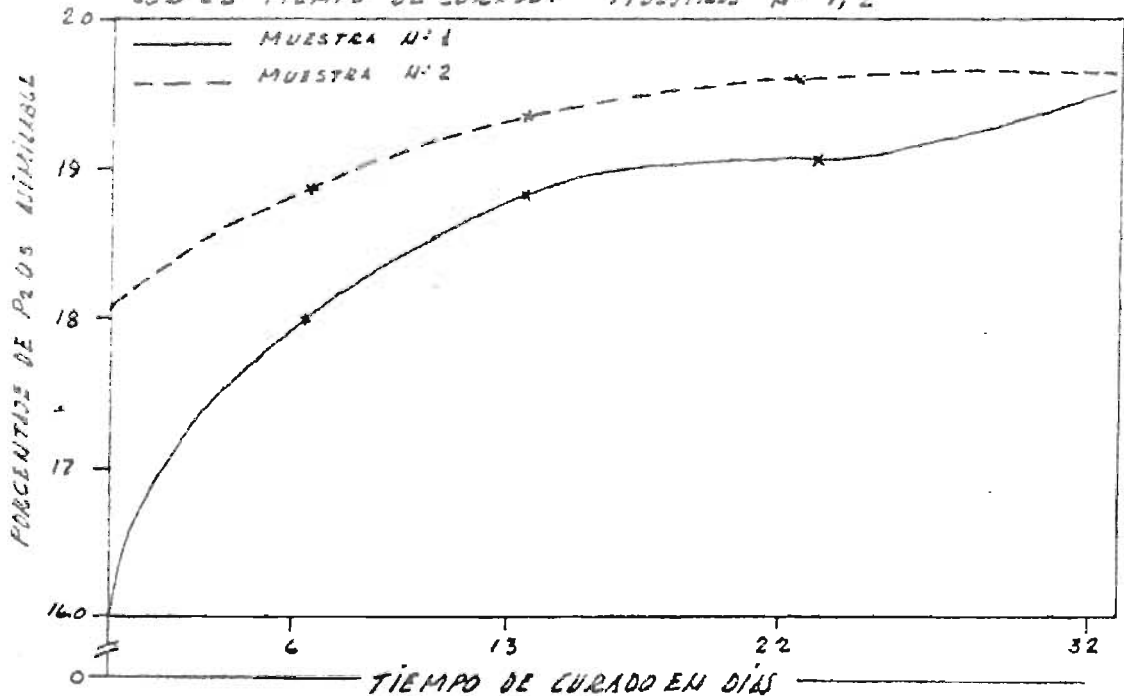
GRAFICA N° 1

VARIACION DEL PORCENTAJE DE FOSFORO INSOLUBLE EN RELACION CON EL TIEMPO DE CURADO. MUESTRAS N° 1, 2

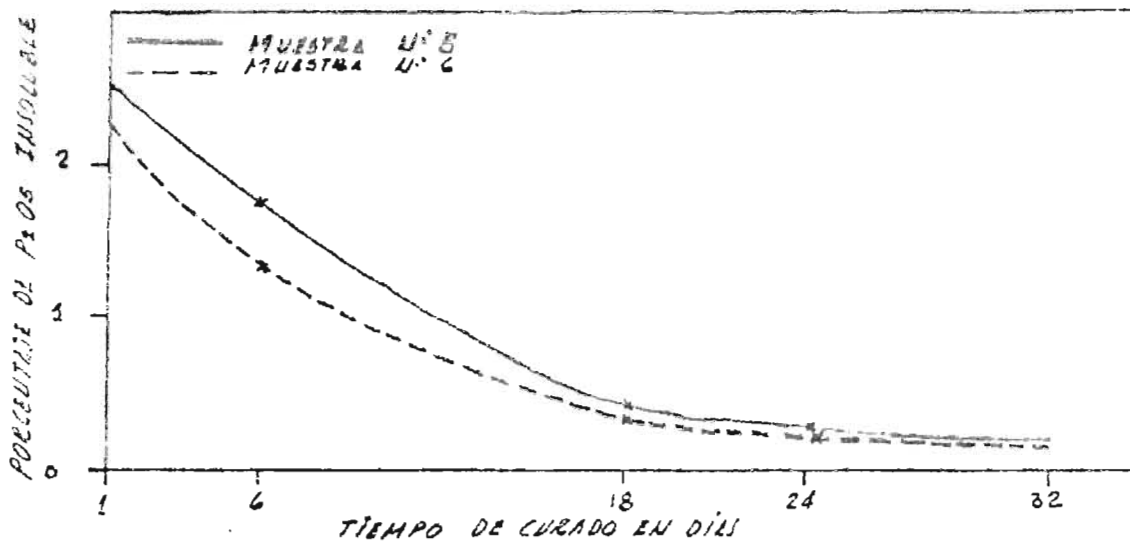


GRAFICA N° 2

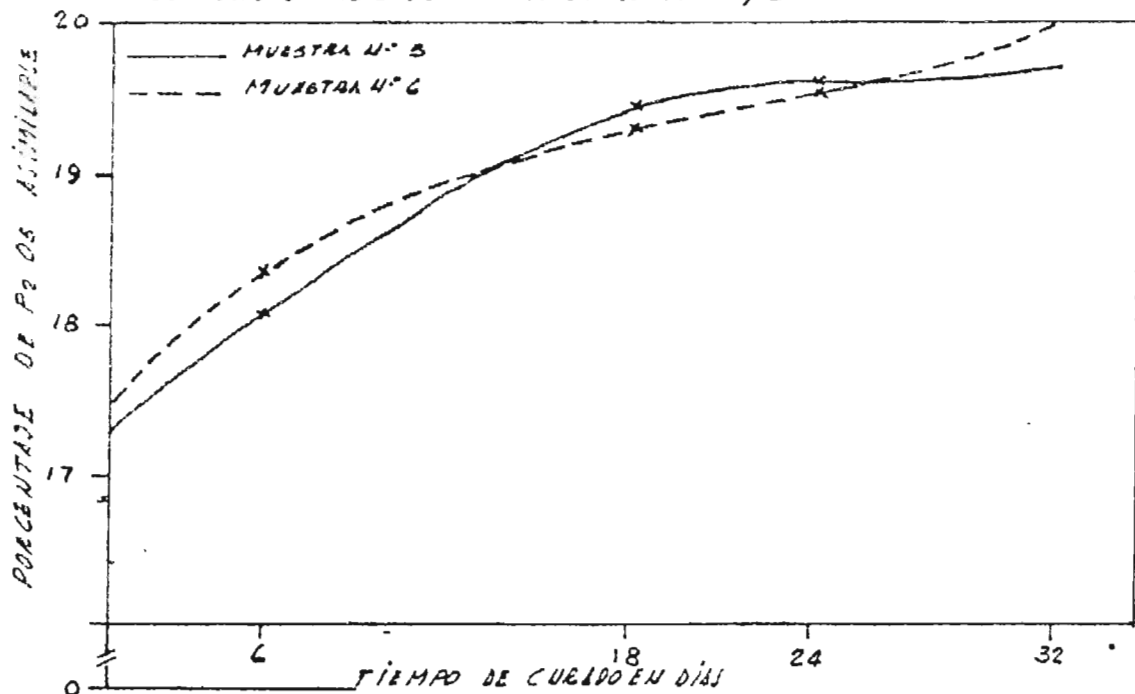
VARIACION DEL PORCENTAJE DE FOSFORO ASIMILABLE EN RELACION CON EL TIEMPO DE CURADO. MUESTRAS N° 1, 2



GRAFICA N° 3
 VARIACION DEL PORCENTAJE DE FOSFORO INSOLUBLE EN RELACION
 CON EL TIEMPO DE CURADO. MUESTRAS N° 5, 6

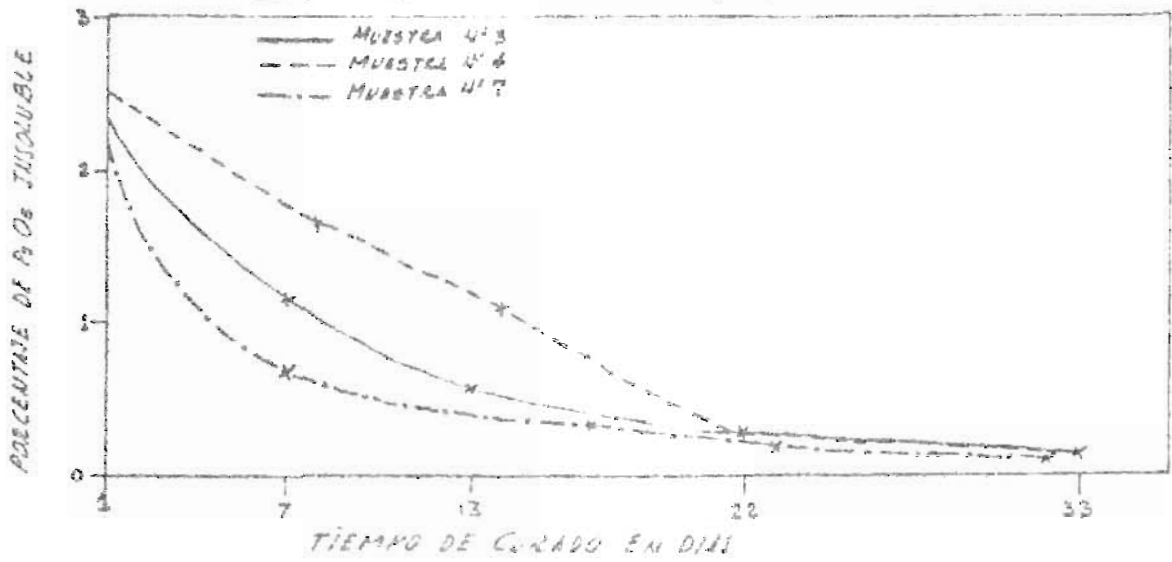


GRAFICA N° 4
 VARIACION DEL PORCENTAJE DE FOSFORO ASIMILABLE EN RELACION CON
 LOS DIAS DE CURADO. MUESTRAS N° 5, 6



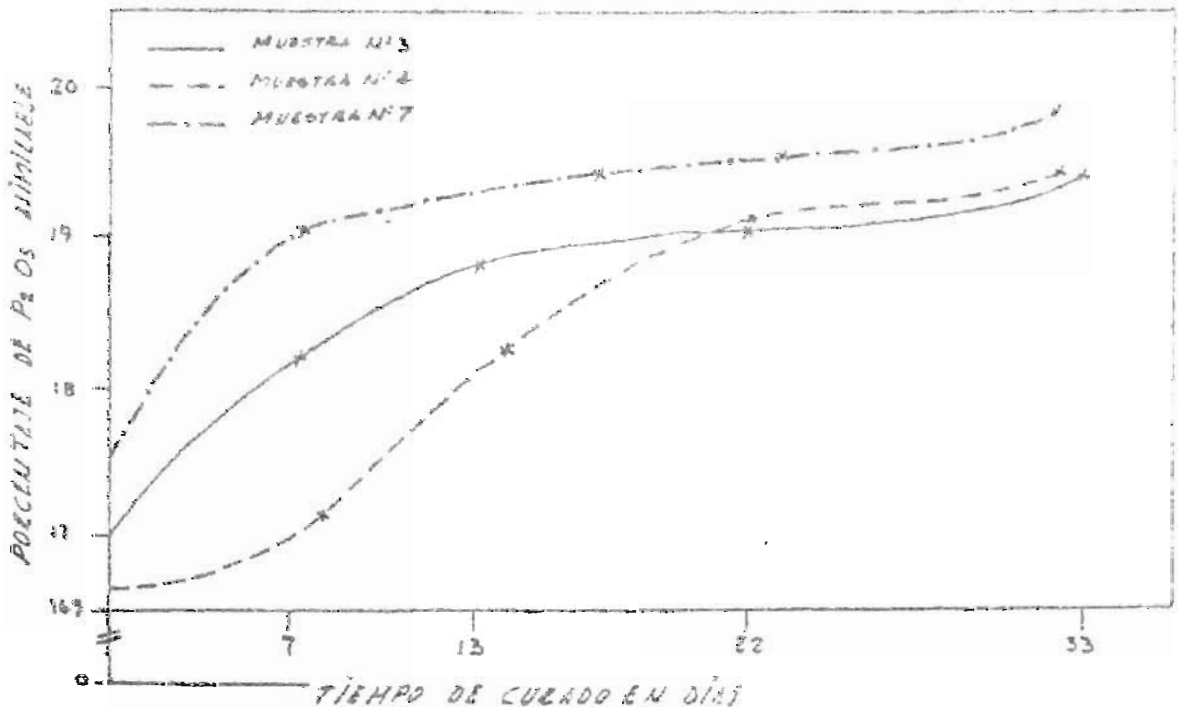
GRÁFICA N° 5

VARIACIÓN DEL PORCENTAJE DE FOSFORO INSOLUBLE EN RELACIÓN CON EL TIEMPO DE CURADO. MUESTRAS N° 3, 4, 7

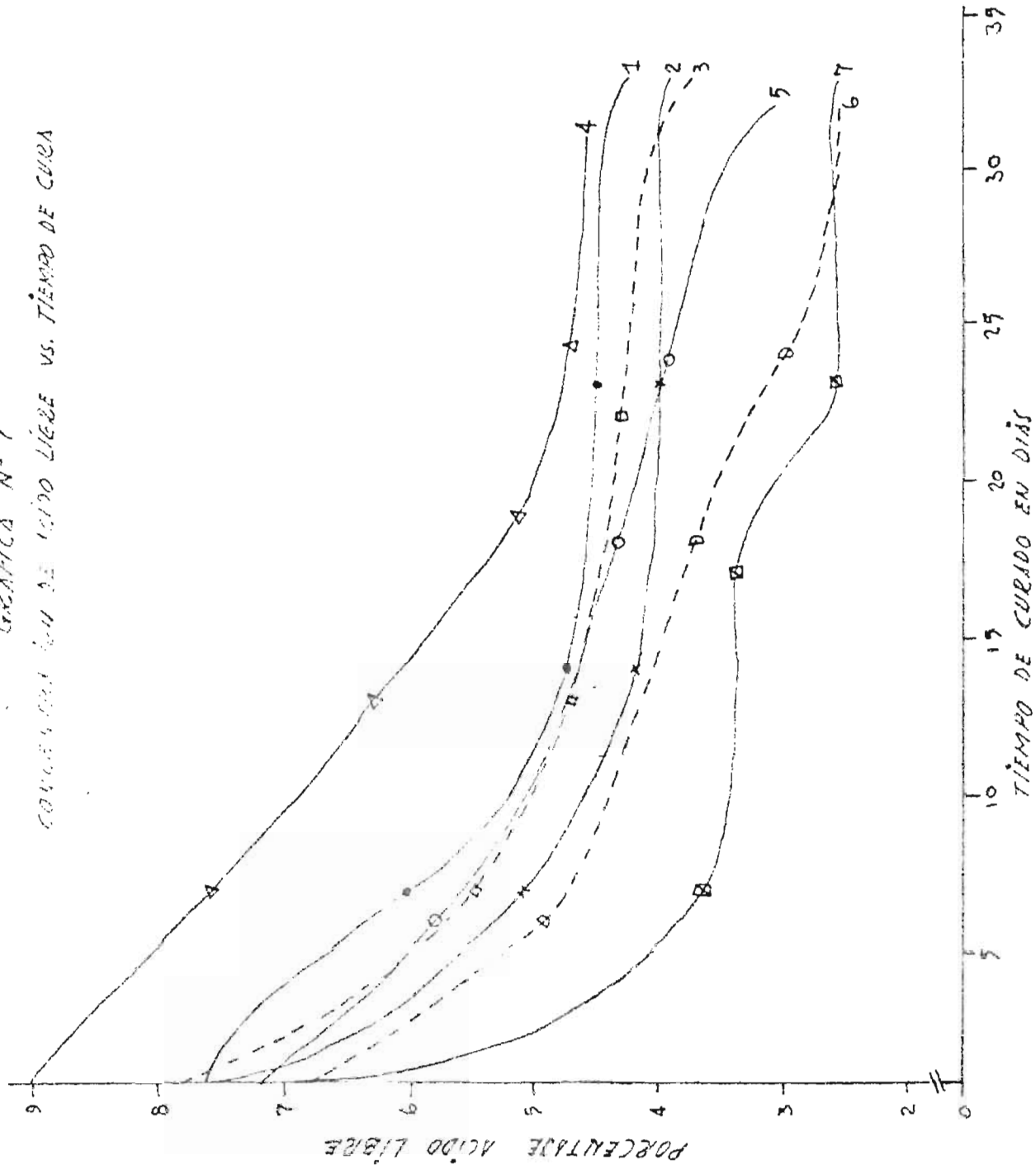


GRÁFICA N° 6

VARIACIÓN DEL PORCENTAJE DE FOSFORO SIMILABLE EN RELACIÓN CON EL TIEMPO DE CURADO. MUESTRAS N° 3, 4, 7

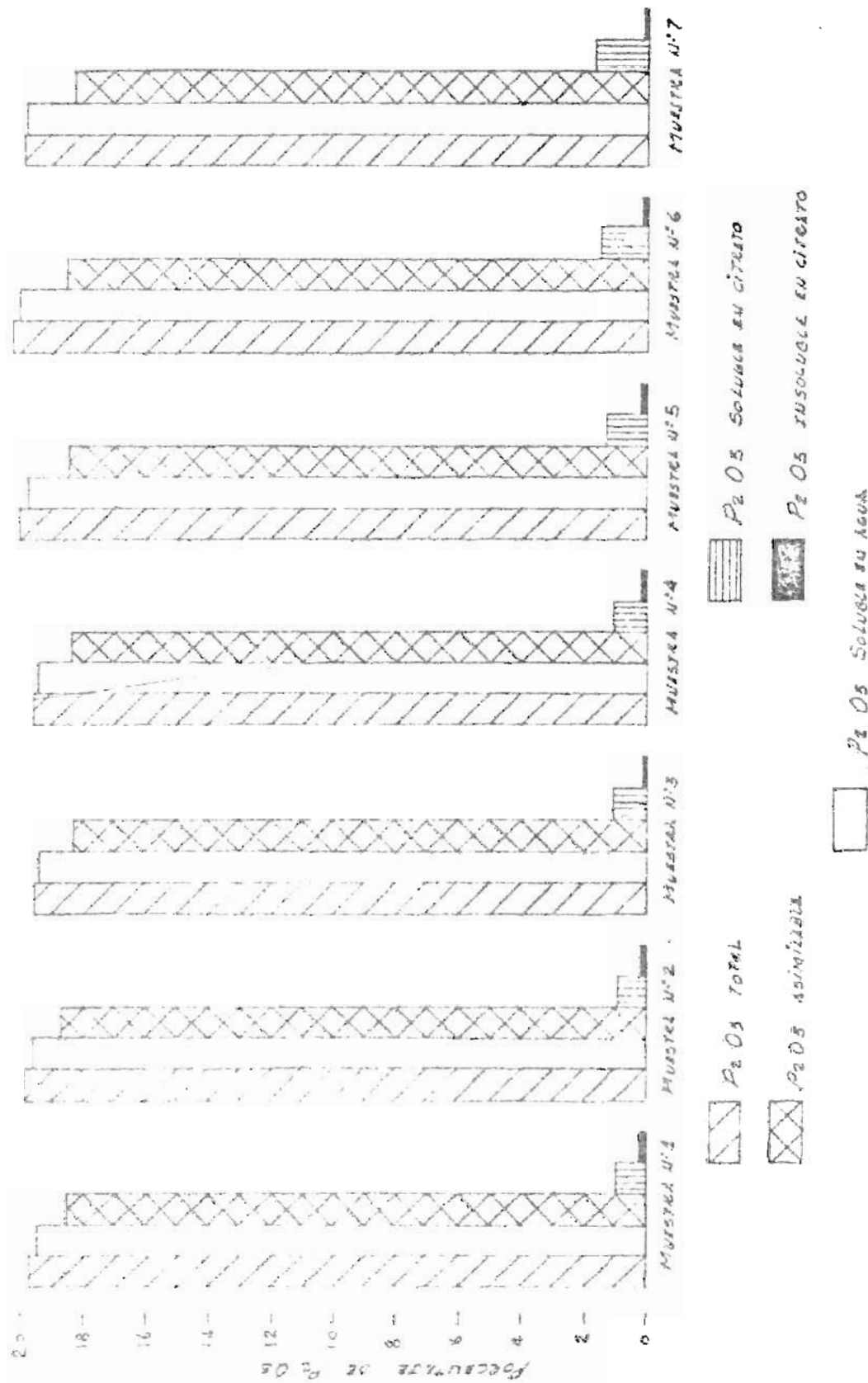


GRAFICA N° 7
 CONCENTRACION DE ACIDO LIBRE VS. TIEMPO DE CURA



GRAFICA N° 8

DAFOS QUANTIFICADOS DE LA SONDAS N° 10 DE LAS DIFERENTES FRACCIONES DEL FOSFORO
 EN UNO DE LOS SITIOS NORMALES



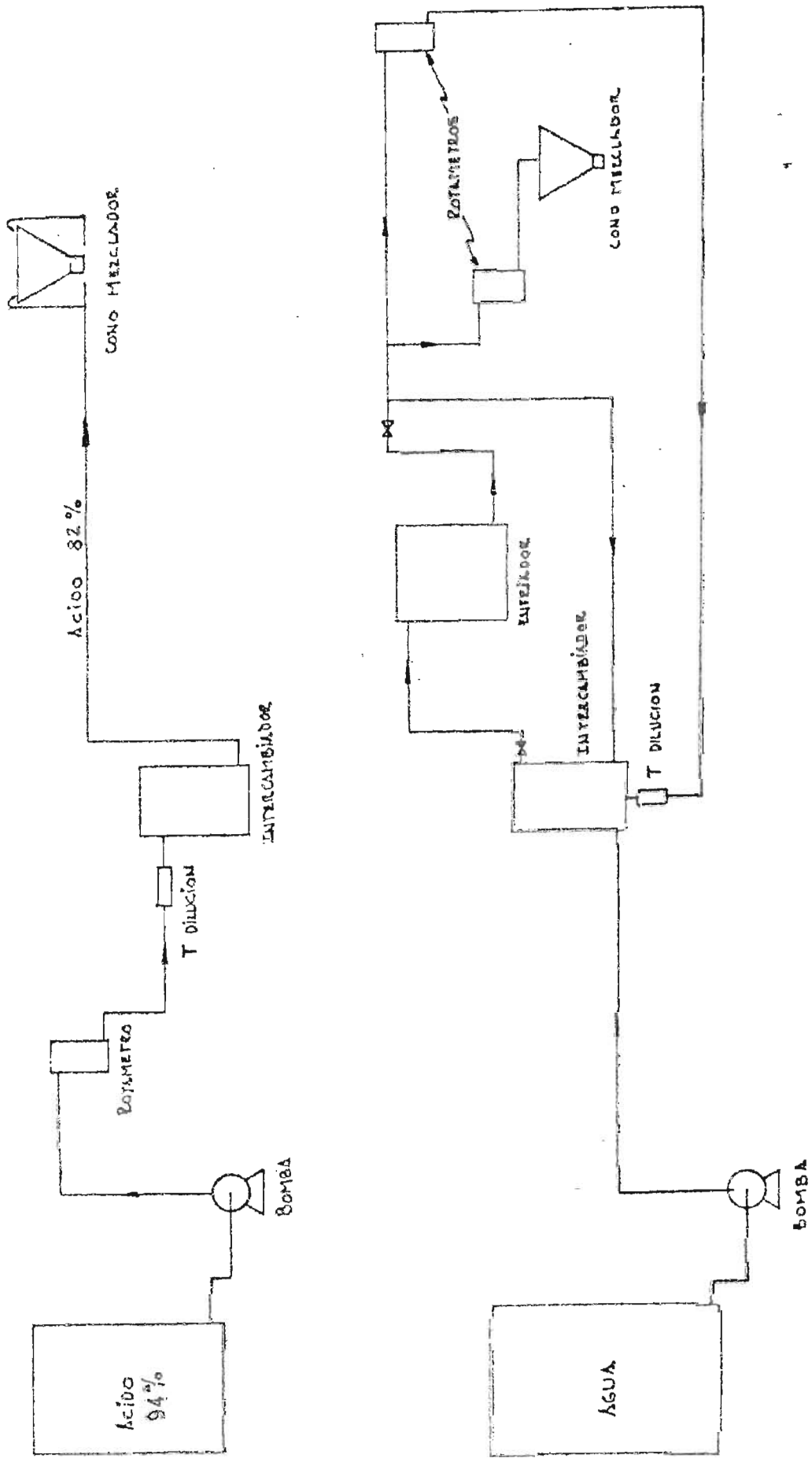
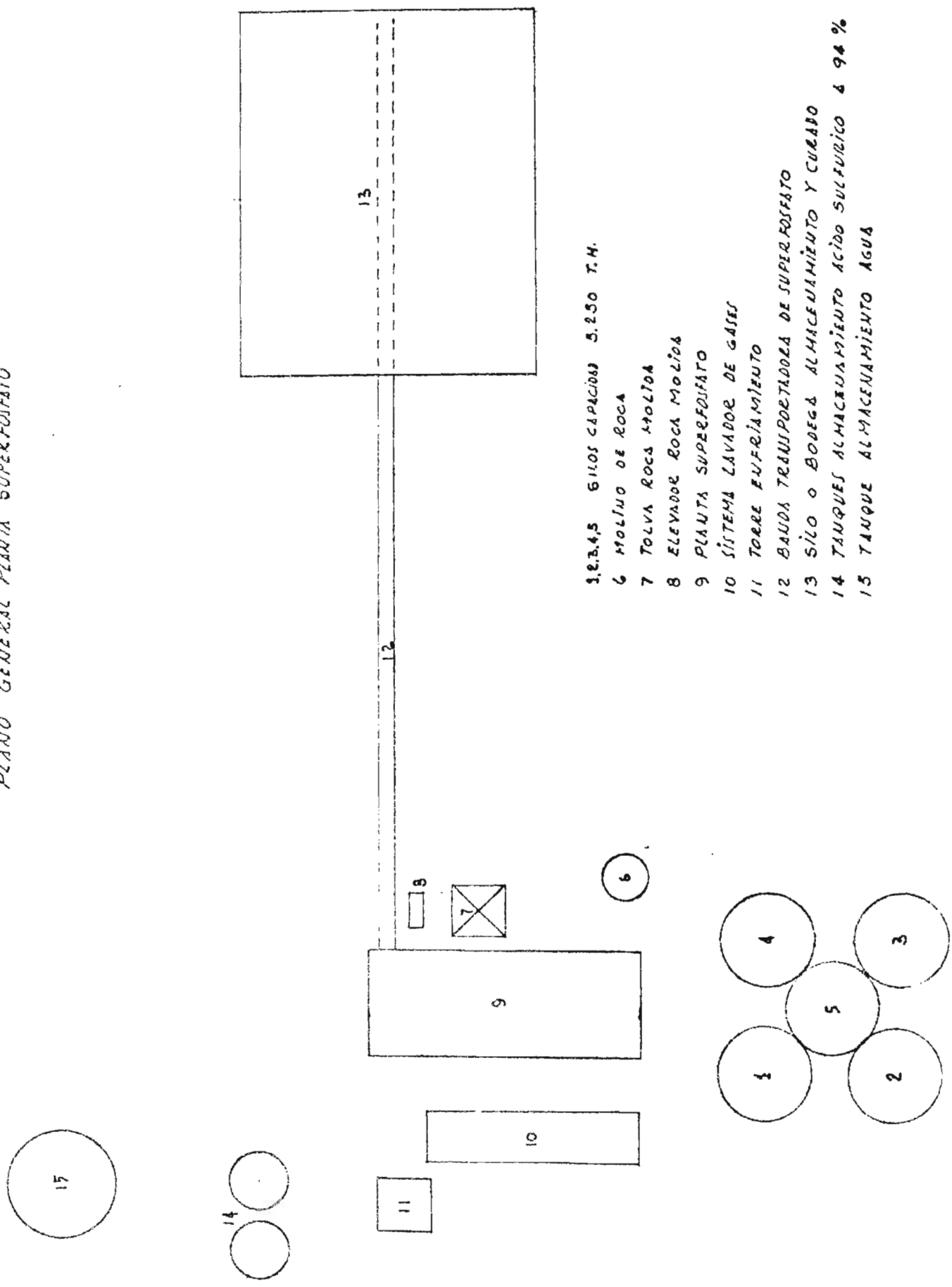


DIAGRAMA FLUJO DE LIQUIDOS DE LA PLANTA SUPERFOSFATO

PLANO GENERAL PLANTA SUPERFOSFATO



1,2,3,4,5 SILOS CAPACIDAD 5.250 T. M.

6 MOLINO DE ROCA

7 TOLVA ROCA MOLIDA

8 ELEVADOR ROCA MOLIDA

9 PLANTA SUPERFOSFATO

10 SISTEMA LAVADOR DE GASES

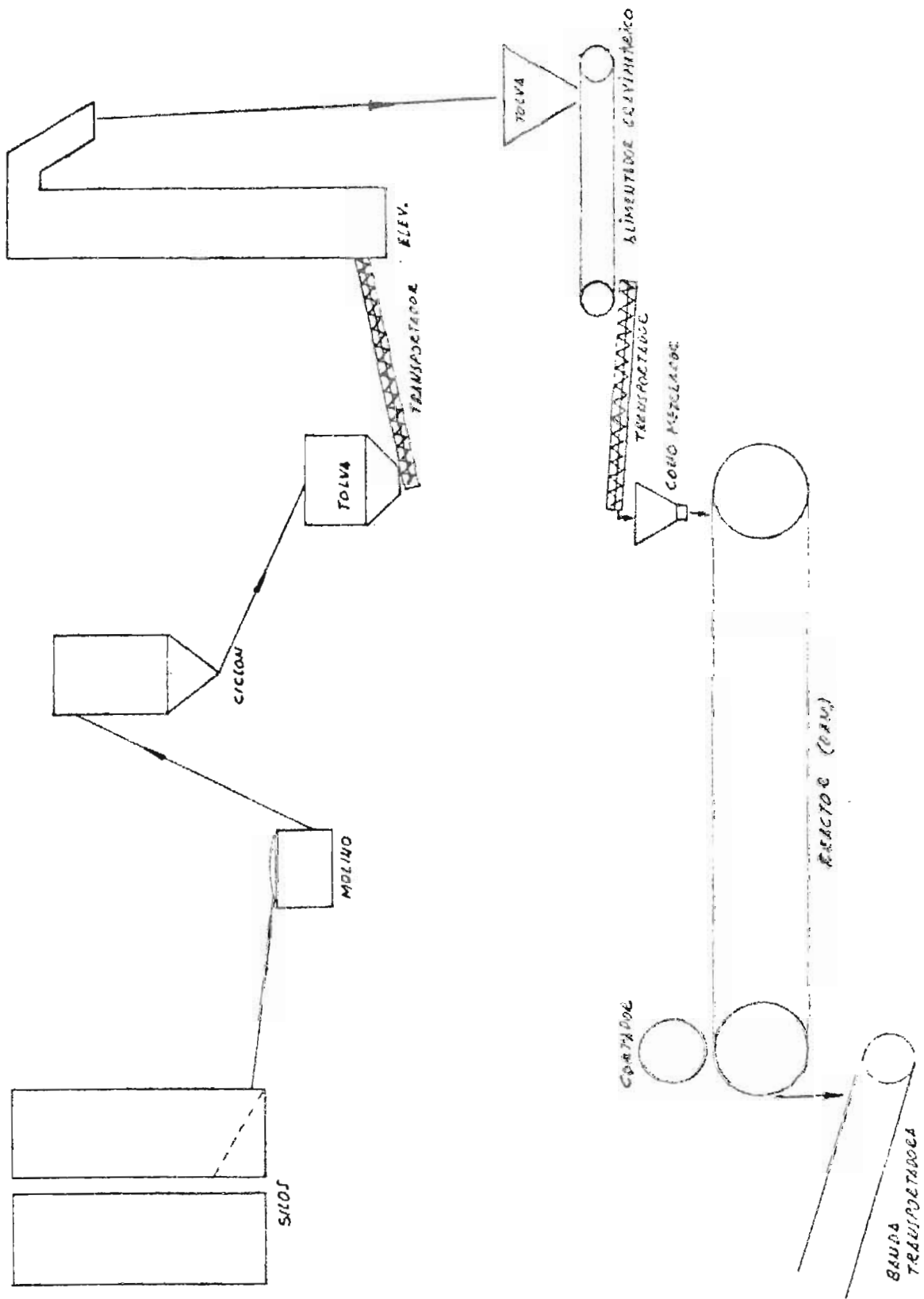
11 TORRE ENFRIAMIENTO

12 BAUDA TRANSPORTADORA DE SUPERFOSFATO

13 SILO O BODEGA ALMACENAMIENTO Y CURADO

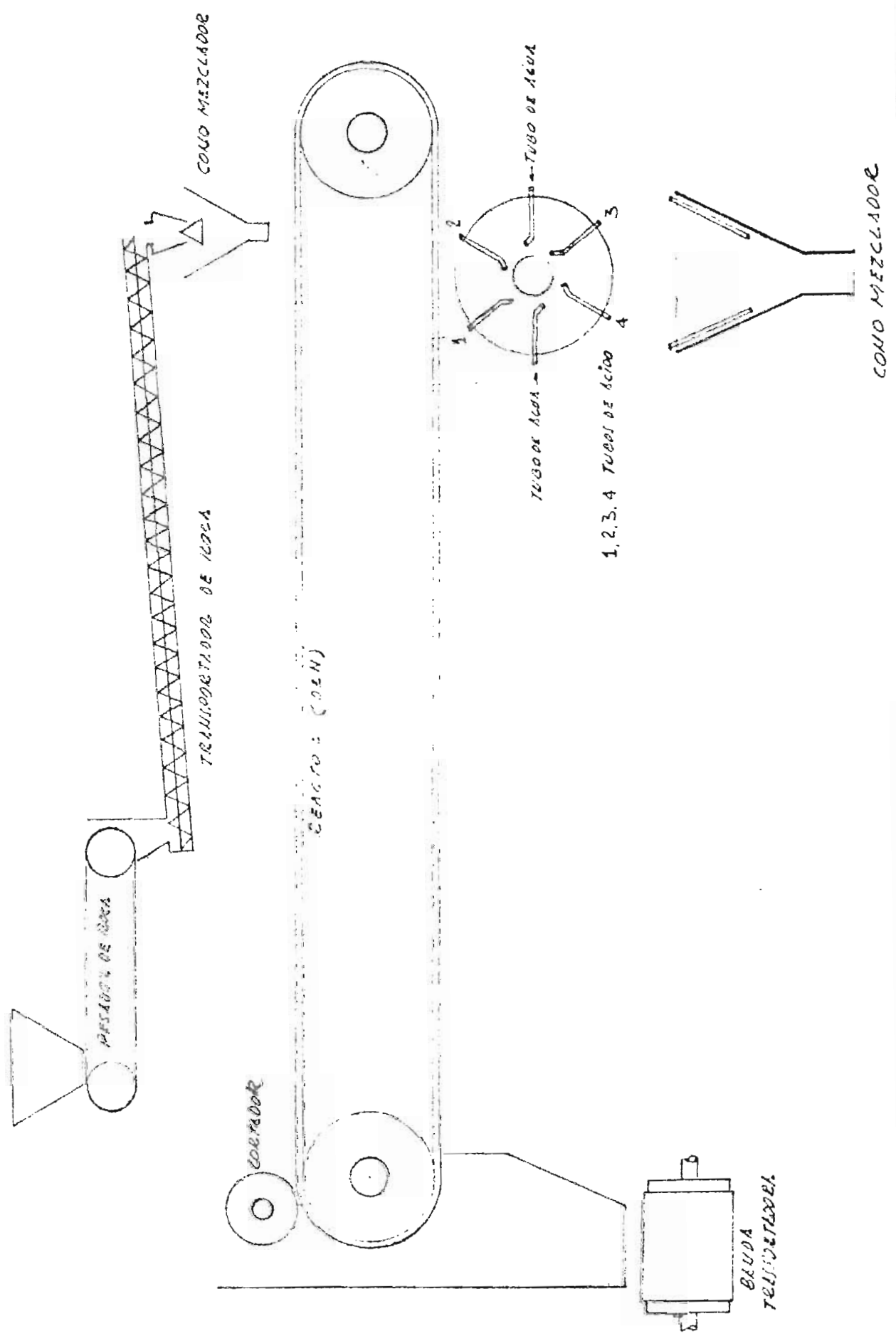
14 TANQUES ALMACENAMIENTO ACIDO SULFURICO A 94 %

15 TANQUE ALMACENAMIENTO AGUA



MECANICA DE PRODUCCION DE CEMENTO SUPERFALTA

DIAGRAMA DE ACIDULACION DE LA ROCA



B I B L I O G R A F I A

- 1.- Analytical Methods Specification. Esso Research and Engonneering Company.
- 2.- Bridger, G.L. y Drobot W. Agricultural an Food Chemistry, 4, 532 (1956).
- 3.- Bridger, G.L. y Kearns, J.L. Agricultural and Food Chemistry 4 526 (1956).
- 4.- Fertilizer Nitrogen, Its Chemistry and Technology. Edited by Vicent Sauchelli. Reinhold Publishing Corporation. Chapman & Hall. Ltd., London.
- 5.- Fox, E.J. Agricultural and Food Chemistry 11 447 (1963).
- 6.- Fox E.J. y Hill, W.L. Agricultural and Food Chemistry 7 478 (1959).
- 7.- Hand Book Farm Chemicals 52nd (1966).
- 8.- Hand L.D. Jr., Potts, J.M. y Slack A.V. Agricultural and Food Chemistry. 11, 44 (1963).
- 9.- Natfield, J.D. y Rindt, D.W, y Slack, A.V. Industrial and Enginering Chemical 51 677 (1959).
- 10.-Monsanto Chemical Company. Operating Instructions for Monsanto Contact Sulfuric Acid Plant. Monsanto Chemical Company S.T. Louis Missouri., USA.
- 11.-Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. William Harwitz Chairman and Editor. Published by the Association of Agricultural Chemists P.O. Box 540, Benjamin Franklin Station, Washington, D.C. 20044, Editorial Board. Tenth Edition, 1965.
- 12.-Sauchelli Vicent. Manual and Fertilizer Manufacture. Publica-do per Davis an Chemical Company. División of W.R. Grace & Co. Baltimore Md. Second Edition, March 1954.
- 13.-Sauchelli Vicent. Química y Tecnología de los Fertilizantes. Compañía Editorial Continental, S.A., México, Primera Edición, 1966.

- 14.- Superphosphate: Its History, Chemistry and Manufacture. United States Department of Agriculture and Tennessee Valley Authority. U.S. Department of Agriculture. Issued December - 1964.
- 15.- Young R.D. y Heil, F.G. Agricultural and Food Chemistry 5 , 682 (1957).