

Universidad Nacional de Ingeniería
Facultad de Ingeniería Industrial

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA
OBTENCION DE FOSFATO BICALCICO
GRADO ALIMENTICIO

TESIS DE GRADO

MARIO A. BAZAN GONZALEZ



LIMA - PERU

1966

INDICE

CAPITULO

- 1.- GENERALIDADES
 - 1.1.- Materias Primas
 - 1.1.1.- Fosfatos naturales más importantes. Origen.
 - 1.1.2.- La roca fosfórica de Florida EE. UU.
 - 1.1.3.- Acido clorhídrico.
 - 1.1.4.- Cal.
 - 1.1.5.- Floculante.
 - 1.2.- Usos del Fosfato Bicálcico Defluorado.
 - 1.3.- Fosfatos Defluorados para pienso. Procesos de Obtención.

CAPITULO II

- 2.- METODOS ANALITICOS UTILIZADOS
 - 2.1- Análisis de soluciones.
 - 2.1.1.- Análisis de Fluor.
 - 2.1.2.- Análisis de P_2O_5
 - 2.2.- Análisis de sólidos.
 - 2.2.1.- Análisis de Fluor.
 - 2.2.2.- Análisis de P_2O_5
 - 2.2.3.- Análisis de P_2O_5 soluble en citrato.

CAPITULO III

- 3.- ENSAYOS DE LABORATORIO
 - 3.1.- Consideraciones químicas del proceso
 - 3.1.1.- Ataque de la roca Fosfórica de Florida
 - 3.1.2.- Defluoración de los licores de ataque
 - 3.1.3.- Precipitación del Fosfato Bicálcio Defluorado
 - 3.2.- Ensayos de laboratorio
 - 3.2.1.- Consideraciones preliminares y limitaciones
 - 3.3.- Ensayos de ataque
 - 3.3.1.- Ensayos sobre la solubilidad del Fluor- P_2O_5 en ataques con HCl de 40 gpl.
 - 3.3.2.- Ensayos sobre la solubilidad del Fluor- P_2O_5 en ataques con HCl de 100 y 150 gpl.
 - 3.3.3.- Ensayos sobre tiempos de ataque
 - 3.3.4.- Ensayos sobre decantación de lodos de ataque
 - 3.4.- Ensayos de Defluoración de Licores de Ataque
 - 3.4.1.- Precipitación del Fluor con Hidróxido de Calcio
 - 3.5.- Ensayos de Precipitación de Fosfato Bicálcico Defluorado
 - 3.5.1.- Ensayos de precipitación con Hidróxido de Calcio
 - 3.5.2.- Ensayos sobre la decantación de Lodos Fluorados
 - 3.5.3.- Ensayos sobre la decantación de Fosfato Bicálcico
 - 3.6.- Ensayos de Redisolución de Lodos
 - 3.6.1.- Ensayos de obtención de Licor Defluorado con redisolución de Lodos

1. - Generalidades

1.1. - Materias Primas

1.1.1. - Fosfatos naturales más importantes. Origen

1. - Fosfatos naturales de composición química definida y con estructura cristalina

- Apatita

Es un fosfato tricálcico que va acompañado de fluoruro de calcio, de cloruro de calcio o de manganeso. (Fluorapatita, francolita y manganoapatita) que se presenta cristalizado en prismas exagonales, muy rico en caras, o bien en masas estalactíticas concrecionadas o terrosas. Cuando se presenta en la forma estalactítica el color varía de un blanco parduzco al pardo amarillento. Los cristales son translúcidos raramente transparentes y de tonalidad que va del pardo al pardo amarillento.

Su gravedad específica es relativamente mayor en la forma cristalina con respecto a las estalactitas.

Gravedad Específica		Forma
3.13	3.25	Cristalina
2.9	3.0	Estalactítica

De manera análoga la forma cristalina es la más dura. Presentando una dureza de 5 la forma cristalina y de 4.5 las estalactitas.

Las apatitas son minerales muy difundidos en la naturaleza como componente de las rocas primitivas y como sedimentos de formación más reciente.

Las apatitas representan el compuesto de fósforo más próximo al mineral fosforado original. Se sabe, en efecto; que los minerales de hierro contienen cierta cantidad de fósforo, elemento que deja sentir su influencia sobre los procedimientos adoptados en la Industria Siderúrgica. Es pues probable que los fosfuros de hierro, estuvieron en una época difundidos en la naturaleza como constituyente del "Magma primario", del cual se formaron las apatitas por oxidación de estos fosfuros durante los fenómenos eruptivos o por metamorfosis de los afloramientos. Las fuentes termales, procedentes de las profundida-

des de la tierra, llevaron a la superficie el fosfato de calcio, que se depositó probablemente en las hendiduras de las rocas por efecto de la evaporación o por la transformación del fosfato monocálcico y di cálcico en tricálcico cuando las aguas perdieron el ácido carbónico.

La variedad de apatitas estalactíticas representan un paso intermedio a la categoría de "Fosfatos conglomerados". Sin embargo las estalactitas, que aparentemente no presentan forma cristalina, con luz polarizada y observadas al microscopio revelan una estructura microcristalina perfectamente igual a la apatita cristalizada ordinaria.

2.- Rocas y conglomerados fosfáticos

- Fosforitas
- Los nódulos de fosfato
- Fosfatos concrecionados
- Fosfatos aglomerados
- Coprolitos
- Fosfatos coralinos
- Graves óseas.

- Fosforitas

Se denomina así a todos los minerales fosfáticos que no presentan formas cristalina o microcristalina como las apatitas. Pueden por tanto, las fosforitas, ser consideradas como una variedad impura de las apatitas, amorfa o concrecionada, fibrosa o compacta.

Bajo esta denominación están comprendidos los minerales fosfatados de origen sedimentario o de origen biológico que conservan su estructura original, de allí que se atribuye la formación de un yacimiento de fosforita a un proceso análogo el que ha dado lugar a los depósitos de guano de la época actual, salvo la diferencia de la interacción de especies marinas hoy desaparecidas.

A propósito, algunos yacimientos, tales como en Argelia y Tunisia, cabe destacar que no pueden ser estimados como originarios de las excreciones y restos de animales marinos, puesto que no se han en-

contrado trazas de éstos. Estos depósitos, deben haberse originado, por la acción de microorganismos elementales fijadores de fosfato. En épocas remotas y como acontece actualmente el fondo de los mares experimenta una lluvia intensa de microorganismos (fijadores del fosfato que se encuentra disuelto en los mares) que empieza a sedimentarse en el fango y a difundirse en él; luego se agrupan en torno a centros de atracción formando nódulos irregulares. Con estos microorganismos se depositan las deyecciones de los animales marinos, se confunden en el fango, quedando aprisionados en el mismo. Seguidamente a la eliminación de agua, el fango se transforma en un cemento que une los granulos fosfáticos. El mismo cemento que une los fosfatos o sus estratificaciones asume una dureza más o menos pronunciada, que varía desde las rocas duras del "HARD ROCK" de Florida al "SOFT PHOSFATE" de consistencia comparable al caolín.

- Nódulos y Cantos rodados de fosfato

Los fosfatos se presentan algunas veces en nódulos y en bloques; los cuales alcanzan dimensiones considerables. En bancos sumamente extensos se encuentran en el fondo de los valles o en los cursos de agua, o en amplias extensiones de terreno seco.

Se han expresado diversas hipótesis sobre el origen de estos fosfatos.

SCHWOFER:

Los considera como resultante del metamorfismo de los nódulos de carbonato de calcio bajo la influencia de las aguas de filtración cargadas de fosfatos.

CARNOT:

Afirma que la mayor parte de los nódulos de fosfatos están constituidos por conchas y restos vegetales saturados y transformados en materia fosfática. Según este autor, no se trataría de un llenado mecánico, debido a la introducción de fosfato en las cavidades pre-existentes, pues se ha podido comprobar que la riqueza en fosfato es mayor cuando más pequeña es la abertura y si el orificio es pequeño la masa es compac

ca, densa y homogénea. Cuando la abertura es grande, lo que sucede a veces, se halla únicamente carbonato de calcio o gránulos de cuarzo.

Parece ser lo más probable, que el fosfato de calcio hubiera tomado el lugar de la materia orgánica que formaba la fibra vegetal o que llenaba la concha.

- Fosfatos concrecionados

Representan una variedad de fosfatos de estructura similar a los calcareos concrecionados de las estalactitas. Su formación se debe a la disolución de materia fosfatada en las aguas cargadas de ácido carbónico. Estas aguas al perder su gas y encontrarse en la superficie han depositado, intermitentemente, en forma de delgadas costras las sales en solución. Estos depósitos se diferencian de los de origen marino por la ausencia de fósiles.

- Fosfatos aglomerados

Están formados por fragmentos de fosforitas o fosfatos concrecionados, a menudo mezclados con detritus de rocas calcareas, cementadas en tierras arcillosas o en precipitados ferrosos, silicios, etc.

- Coprolitos

Están constituidos por las deyecciones de animales de la fauna antediluviana o también pueden ser deyecciones de carnívoros terrestres depositados en cavernas, en cuyo caso tienen el aspecto de nódulos redondeados, constituidos por fosfato tricálcico originarios del fosfato de las deyecciones y con frecuencia enriquecidas por el aporte de los depósitos de aguas saturadas de fosfato. Tienen color blanco amarillento o grisáceo y llevan mezclados los restos fósiles de los animales de los cuales derivan o de aquellos que les sirvieron de alimento.

- Fosfatos coralinos

La mayor parte de las conchas presentan abundancia de calcareo sobre otro componente; sin embargo contienen fosfato tricálcico debido a la acción del agua cargada de fosfatos. Estas conchas original

mente bivalvos se encuentran en estratificaciones sobre los bancos de fosforita y otras veces se encuentran empastadas sobre la masa fosfática.

- Gravas óseas

Están formados por depósitos de huesos fósiles que han mantenido su forma. La mayor parte de los huesos encontrados en las gravas óseas pertenecen a animales carnívoros y generalmente las cavernas que lo contienen están llenas de arena, limo y fragmentos de rocas.

3.- Sedimiento de la época actual

- Guano

En general estos depósitos son el producto de la acumulación de las deyecciones de las aves marinas a las cuales se han agregados sus despojos y junto a ellos los mamíferos que viven de la caza de aves.

1.1.2.- La roca fosfórica de Florida EE.UU.

La roca fosfórica de Florida puede ser considerada como perteneciente al género de rocas y conglomerados fosfáticos, siendo su principal constituyente los nódulos y cantos rodados.

Composición promedio:

Los análisis realizados de la roca fosfática arrojan una composición promedio de:

P ₂ O ₅	34 %
CaO	46.8 %
Al ₂ O ₃	2.1 %
Fe ₂ O ₃	
F	4.0 %
SiO ₂	4.8 %
Ca CO ₃	7.1 %
Otros.....	0.7 %

La roca utilizada presentó un análisis promedio de mallas 90 - 93 % pasa mallas 100.

En todos los experimentos la roca original (que presentaba una humedad no mayor de 1%) fué secada en estufa durante el tiempo necesario para obtener peso constante a 30 grados centígrados (aproximadamente 1/2 hora).

1.1.3.- Acido clorhídrico

Se utilizó ácido clorhídrico técnico, obtenido por la síntesis del cloro con hidrógeno en un horno. La composición promedio del ácido industrial fué:

Cloro libre 70 - 100 ppm.

HCl 320 - 360 gpl.

El ácido concentrado de las características señaladas fué la materia prima usada para la preparación de los ácidos de ataque de diversos grados de concentración.

1.1.4.- Cal

La cal utilizada de grado técnico, con un 98% de CaO (cal viva) proviene de la firma Carbocal S.A. cuyos hornos se encuentran en San Mateo.

1.1.5.- Floculante

Se utilizó el "SUPERFLOC 20" preparado por la Cyanamide Company.

1.2.- Usos del Fosfato Bicálcico Defluorado

1.- Como Nutriente

El F.B.D. encuentra su principal aplicación como suplemento de Calcio y Fósforo en la dieta de los animales de granja.

El hecho de que el calcio y el fósforo sean los elementos nutrientes fundamentales en la cría de aves de corral así como en la producción de huevos, el uso del F.B.D. constituye un producto obligado en la preparación de alimentos balanceados.

El calcio suministrado por este producto, es un elemento necesario para la formación de la cáscara de los huevos, del plumaje. junto con el fósforo (Formando Fosfato Tricálcico) de la formación y desarrollo del esqueleto.

En una explotación intensiva, los requerimientos de ambos es crítico, tanto para el crecimiento como para la "postura", además de que la presencia de fosfato permite una mayor asimilación de los antibióticos suministrados a las aves para prevenir las epidemias.

2. - Como Fertilizante

El Fosfato Bicálcico Defluorado al presentar una elevada solubilidad en una solución de Citrato neutro (93 - 96%) y contener entre un 40 - 41% de Fósforo como P_2O_5 es una materia prima muy solicitada para la preparación de fertilizantes completos, con un alto contenido de Fósforo.

1.3. - Fosfatos Defluorados para pienso. Procesos de Obtención

Los fosfatos defluorados para piensos, en general pueden ser clasificados en dos grandes grupos:

1. - Por vía seca en el procedimiento del horno
2. - Por vía húmeda.

1. - Procesos por vía seca

El principal proceso es el utilizado por la CORONET PHOSPHATE COMPANY de Florida EE.UU., que produce fosfato defluorado para fines alimenticios calcinando la roca fosfórica sin llegar a fundirla - en presencia de SiO_2 y agua.

La roca fosfórica y el SiO_2 se muelen separadamente y luego se les añade agua hasta formar una papilla con 35 - 45% de humedad. Los materiales se pulverizan hasta que un 85% pase malla 200. Estas papillas se les mezcla posteriormente de tal manera, que el material - que se lleva al horno tenga una composición de 42 - 45% de SiO_2 y 55 - 58% de fosfato, calculado en base de producción seca. La carga se introduce dentro de un horno calentado a petróleo, con temperaturas en la zona de combustión de $1,500^\circ C.$, de 2 m. de diámetro por 40 de largo. La carga permanece durante 30 minutos en la zona de combustión, de 9 m. de largo, en este extremo caliente se introduce agua en forma de vapor. La carga se enfría con chorros de agua a la salida del horno, de este modo la defluoración es más eficaz debido a la presencia de exceso de vapor de agua.

Aún cuando el producto de este proceso de horno, mediante el cual se consigue la eliminación del fluor, no sea precisamente fosfato bicálcico se ha creído conveniente incluirlo por cuanto presenta una relación P_2O_5/F de aproximadamente igual a 250.

Composición promedio de un Fosfato Coronet:

P_2O_5	20 %
F	0.08 %
CaO	28.0 %
Materiales silícios insolubles...		48.0 %

En el cual el P_2O_5 se encuentra como fosfato tricálcico.

2. - Fosfatos defluorados por vía Húmeda

Entre los fosfatos defluorados por vía húmeda los más importantes por sus bajos costos de operación, son los obtenidos por el ataque de las rocas fosfatíferas con el ácido clorhídrico y posterior precipitación del fosfato bicálcico mediante el agregado de una suspensión de carbonato de calcio o hidróxido de calcio.

Estos procesos se convierten en rentables si se dispone de ácido clorhídrico de bajo precio, tal el caso de la producción de este ácido - como sub-producto de la fabricación del Sulfato de Potasio o de la producción de soda cáustica por el método electrolítico.

a. - Método de Potasse et Engrais Chimiques

La roca fosfática es tratada en forma continua, a temperatura ordinaria con ácido clorhídrico deluido de 28 - 30 gpl.

Las impurezas insolubles son separadas y lavadas por decantación. La solución conteniendo fosfato monocálcico, donde existen unos 24 - 26 gpl de P_2O_5 , es tratada con una solución diluida de Hidróxido de Calcio. En este proceso no existe una fase previa de defluoración, por cuanto la "Roca Fosfática Marroqui" que utiliza; además de ser un material muy blando, sólo solubiliza en el ataque 2 a 3 % del Fluor contenido en la roca original.

El dical así precipitado, es filtrado en un filtro rotativo Oliver y luego secado en un horno rotativo por inyección de aire caliente.

El producto final es prácticamente fosfato bicálcico dihidratado con un contenido de 40 - 41 % de P_2O_5 y 0.13 - 0.14 de Fluor.

b. - El Método De Nora

El proceso comprende desde el punto de vista químico:

- 1) Acidulación y disgregación de la roca fosfática
- 2) Neutralización de la acidez en exceso y precipitación del fluor
- 3) Precipitación del fosfato bicálcico.

El fosfato bicálcico es separado por decantación y posteriormente filtrado y luego secado en un horno rotativo, con inyección de aire caliente.

El proceso De Nora plantea la utilización del Carbonato de Calcio como reactivo neutralizante de la acidez clorhídrica en exceso y como precipitante del bicálcico.

2. - Metodos analiticos utilizados

2.1. - Análisis de soluciones

2.1.1. - Análisis de Fluor en soluciones

Para las soluciones de alto contenido de Fluor se miden con pipeta exactamente 19 ml. de muestra y se procede como en el análisis de Fluor en sólidos (ver sección 2.2.1.). El destilado se lleva a una fiola de 250 ml. y se completa el volumen con agua destilada. Tomar de esta solución 25 ml. medidos con pipeta y titular en la forma indicada en 2.2.1.

Cálculos:

$$F \text{ gpl} = \text{Gasto cc. de Nitrato de Thorio}$$

Para soluciones de bajo contenido de Fluor, menor de 0.1 gpl., se tomará todo el destilado.

Cálculos:

$$F \text{ gpl} = \text{Gasto cc. de Nitrato de Thorio} \times 0.1$$

2.1.2. - Análisis de P_2O_5 en soluciones

Reactivos:

-NaOH solución valorada 0.1 N

-Fenolftaleina Solución Alcohólica 0.1 %

-Metil Orange Solución Acuosa al 0.1 %

Procedimiento:

Se filtra la solución muestra y luego se toma 5 ml. con pipeta. Se lleva a una fiola de 100 ml. medidos con pipeta y se coloca en un erlenmeyer de 250 ml. se añade 30 ml. de agua destilada y 3 gotas de metil orange.

Se titula enseguida con NaOH 0.1N y se anota el gasto (A).

Seguidamente se añade 9 gotas de fenolftaleina al 0.1 % y se sigue añadiendo NaOH 0.1 N. hasta color rojo intenso, se anota el gasto total (B) (el gasto total (B) involucra todo el proceso de neutralización)

Cálculos:

$$\text{Acidez como HCl} = A \times 7.3 = \text{Cl}$$

$$\text{Acidez como } P_2O_5 = (B-A) \times 7.1 = P_2O_5 \text{ gpl}$$

2.1.3. - Análisis de lechada de cal

Reactivos:

HCl solución valorada 1.0 N

Fenolftaleína solución alcohólica 0.1 %

Procedimiento:

Se toman 5 ml. de la suspensión muestra, que se encuentra en permanente agitación y se colocan en un erlenmeyer de 250 ml., se añade 30 ml. de agua destilada y luego 5 gotas de fenolftaleína y se titula con HCl 1.0 N, hasta incoloro permanente.

Cálculos:

Alcalinidad como CaO = Gasto cc de HCl 1.0 N \times 5.6 = CaO gpl.

2.2.- Análisis de sólidos

2.2.1.- Determinación de Fluor

Reactivos:

-Acido Perclórico al 70 %

-NaOH al 30 %

-HCl solución 0.1 N

-NaOH solución 0.1 N.

-Alizarina. Solución acuosa al 0.1 %

-Solución Tampón PH 3

Preparación de soluciones:

a.- Solución Tampón:

Pesar 0.45 grs. de ácido monocloro-acético y agregar 2 grs. de NaOH puro. Llevar el PH a 3 mediante el agregado de HCl y diluir exactamente a 100 ml.

b.- Solución de Nitrato de Thorio

Pesar un equivalente de Nitrato de Thorio tetrahidratado y diluir a un litro en una fiola. Antes disolver en 100 ml. de agua destilada y agregar 2 ml. de ácido nítrico 6N.

Determinar el Factor de la solución con una solución que contenga mg. de Fluor por cc. (Para el efecto disolver en agua FNa y guardar en botella de polietileno).

Principio:

El método se basa en la destilación de fluor, contenido en la muestra

por ataque del ácido perclórico que libera el Fluor y ataque de éste último a la sílice lo que lleva a la formación de F_4Si (volátil) y que es destilado por arrastre con vapor y recogido como H_2SiF_6 (ácido - hexafluorsilícico) que se titula luego, en un medio de PH 3, usando - alizarina como indicador y Nitrato de Thorio como reactivo. El punto final de la titulación es la formación de un complejo de color rojo intenso que se forma al reaccionar el Thorio con la molécula de alizarina.

Procedimiento:

Poner en el balón de tres bocas 1.9 gramos de muestra pesados exactamente. Añadir 10 ml. de agua destilada y 6 perlas de vidrio corriente. Verificar que todo el aparato esté completamente listo y circulando agua por el condensador. Añadir 30 ml. de ácido perclórico al 70 %. Destilar manteniendo la temperatura entre $135 \pm 2^\circ C$. por espacio de 1 hora, regulando la temperatura mediante el agregado de pequeñas porciones de agua destilada a través del embudo. Al término de la destilación, el destilado deberá tener aproximadamente unos 150 ml. de volumen.

El destilado así obtenido se transfiere a una fiola de 250 ml. y se completa el volumen con agua destilada.

En caso de que la muestra sea de un alto contenido de fluor (superior a 0.5 %) se tomarán alícuotas de 5, 10, 20, 25 ml., teniendo en cuenta que resultados óptimos, se obtienen, en la titulación con el nitrato de thorio cuando la solución a titular no contiene más de 10 miligramos de fluor.

En caso de muestras de bajo contenido de fluor, se tomará todo el destilado para la titulación.

Preparación del destilado para la titulación:

El total del destilado o la alícuota elegida, se colocan en un erlenmeyer de 300 ml. se añade una gota de fenolftaleína y se neutraliza con la NaOH al 30 % (se añade gota a gota), decolorar la solución básica con HCl 0.1 N y añadir luego NaOH 0.1 N. (gota a gota) hasta de - bil coloración rosada y luego agregar HCl 0.1 N hasta decoloración, exactamente.

A la solución así exactamente neutralizada se añade 1 ml. de Alizarina y luego añade HCl 0.1 N hasta que la solución adquiera una coloración amarillo-verdosa, en este punto agregar 2.5 ml. de solución tampón Ph 3.

En este momento la solución está lista para la titulación propiamente dicha.

Titulación:

Añada gota a gota y agitando constantemente el erlenmeyer la solución de Nitrato de Thorio hasta que aparezca la primera coloración rojiza, que indica la formación de un colorante por reacción entre el exceso de Thorio con la Alizarina.

Cálculos:

Para muestras de bajo contenido de fluor, en las cuales se toma todo el destilado para la titulación:

$$\% F = \text{Gasto de cc. de Nitrato de Thorio } 0.1 \text{ N} \times 0.1$$

Para los otros se tomará en cuenta que:

$$1 \text{ cc. de Nitrato de Thorio } 0.1 \text{ N} = 1.9 \text{ miligramos de fluor.}$$

2.2.2. - Análisis de P_2O_5 total

Reactivos:

- Molibdato de Amonio al 6 %
- Solución Standar de NaOH
- Solución alcohólica de Fenolftaleina al 0.1 %
- Solución al 2 % de HNO_3
- Solución al 2 % de KNO_3

Preparación de reactivos:

a. - Solución de Molibdato de Amonio:

Se prepara disolviendo 60 grs. de Molibdato de Amonio $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$ en un litro de agua destilada (1 ml. de esta solución precipita 0.002 grs. de P_2O_5)

b. - Solución de Nitrato de Amonio:

Se prepara disolviendo 340 grs. de NO_3NH_4 hasta completar 1 litro.

c. - Solución de NaOH Standar:

Diluir con agua destilada 324 ml. de NaOH 1N. a un litro

d.- Solución Standard de HNO_3 :

Diluir con agua destilada 324 ml. de HNO_3 1N. a un litro.

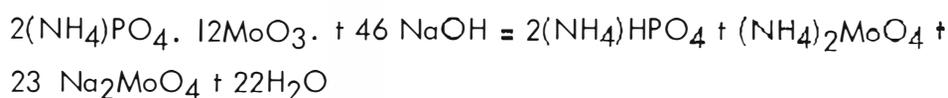
Fundamento:

El método se basa en lo siguiente: Si se trata una solución de un fosfato con nitrato de amonio, bastante HNO_3 y ligero exceso de molibdato amónico, se precipita cuantitativamente, a la temperatura de ebullición incipiente, (60° grados centígrados) todo el ácido fosfórico en forma de Fosfomolibdato amónico. Precipitado de color amarillo - de composición.



y habiendo bastante ácido molibdico siempre contiene por cada molécula de P_2O_5 . 24 moléculas de MoO_3 .

La reacción que tiene lugar al disolverse el Fosfomolibdato de Amonio amarillo en la solución de NaOH , es la siguiente:



De lo cual se deduce que 2 átomos de Fósforo corresponden a 46 equivalentes gramos de NaOH , o sea que 46 eq. de NaOH corresponden a una mol gramo de P_2O_5 :

$$1 \text{ eq. NaOH} = \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{46} = \frac{142}{46} \text{ grs. de P}_2\text{O}_5$$

de donde:

$$0.324 \text{ eq. NaOH} = 1 \text{ grs. P}_2\text{O}_5$$

Procedimiento:

Se pesa 1 gramo exactamente de la muestra y se colocan en un vaso de 100 ml. y se atacan con 30 ml. de HNO_3 conc. y 5 ml. de HCl conc. Se calienta la mezcla hasta ebullición, para permitir que los vapores - nitrosos sean evacuados totalmente, se enfria se le añade 40 ml. de agua destilada y se filtra, recibiendo el líquido filtrado en una fiola de 250 ml. se lava el vaso de ataque y el filtro recibiendo las aguas de lavado en la fiola. Completar el volúmen con agua destilada.

Agite bien el contenido de la fiola y luego con una pipeta tome 25 ml. y pongalos en un vaso de precipitación de forma alta de 400 ml. de -

capacidad con su respectivo agitador, en seguida neutralice con NH_4OH concentrado (agregando gota a gota) y añada 3 gotas en exceso.

A la solución, así neutralizada, agregue 5 ml. de HNO_3 conc. y 30 ml. de la solución de NH_4NO_3 , agite y caliente al baño maría a 60° grados centígrados, agitando siempre añada 30 ml. de solución de molibdato amónico, caliente nuevamente a baño maría y luego agitar mecánicamente durante 1/2 hora.

Dejar decantar y luego filtrar al vacío, usando como medio filtrante - pulpa de papel de filtro y un embudo gooch.

Lavar el precipitado por decantación; primero con la solución al 2 % de HNO_3 y luego con la solución de KNO_3 al 2 %, los siguientes lavados se realizan con pequeñas porciones de agua destilada, hasta que la acidez haya sido eliminada. (Se comprueba con papel de tornasol, sobre los líquidos de lavado).

Se transfiere la pulpa filtrante, que contiene parte del Fosfomolibdato Amónico amarillo, el vaso original y se lava bien el embudo gooch recibiendo las aguas de lavado en el mismo vaso.

Añadir 20 ml. de agua destilada y luego agregar la solución de NaOH Standar con bureta, en cantidad suficiente para disolver todo el precipitado, más un pequeño exceso.

Agregar ahora 4 gotas de fenolftaleína y titular con la solución de HNO_3 Standar.

Cálculos:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 \text{ Total} = \text{Ml. de NaOH} - \text{Ml de HNO}_3$$

2.2.3.- Análisis de P_2O_5 soluble en Citrato Amónico neutro

Reactivos:

Solución de Citrato Amónico Neutro (d = 1.09)

Mezcla Amónico Magnesiana

Solución de NH_4OH al 2.5 %

Preparación de Reactivos:

a.- Solución de Citrato Amónico neutro (densidad = 1.09)

-Pese 190 grs. de Acido Cítrico cristalizado y disuélvalo en 500 ml. de agua destilada

-A la solución anterior añada NH_4OH conc. hasta neutralización - usando papel de tornasol como indicador.

-Enfríese la solución y proceda de la siguiente forma:

Tome 50 ml. de la solución neutralizada de citrato amónico y controle el PH mediante un potenciómetro. Si la solución no tuviera un PH igual a 7.0; agregue con una pipeta graduada, gota a gota, NH_4OH conc. hasta que el PH sea igual a 7.0 exactamente. Volúmen gastado (A). Sobre esta base calcule la cantidad de ml. de NH_4OH conc. que se necesita para llevar a PH 7.0 el total de la solución.

-Controle el peso específico de la solución anterior de PH 7.0. Si fuera necesario agregue con mucho cuidado y en pequeñas porciones agua destilada de tal manera de que el peso específico sea igual a 1.09.

-Conservé esta solución en un frasco tapado y controle el PH con frecuencia (1 vez por semana basta).

b.- Mezcla Amónico - Magnesiana.

-Pesar 27.5 grs. de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y disuélvalos en 250 ml. de agua destilada.

-En otro vaso de 500 ml. disuelva 70 grs. de CaNH_4 cristalizado en 65 ml. de NH_4OH conc.

-Mezcle las dos soluciones y complete el volúmen con agua destilada a 500 ml.

-Deje reposar la solución durante 3 días y luego filtrese.

c.- Solución de NH_4OH al 2.5 %

-Diluir 100 ml. de NH_4OH conc. a 1 litro con agua destilada.

Fundamento del método:

El citrato de amonio disuelve al fosfato bicálcico al formar con los - iones fosfatos complejos amoniacaes. Esta solución en presencia de iones magnesio, en un medio altamente alcalino y rico en amonio precipita el ion fosfato como NH_4MgPO_4 , sustancia cristalina y de color blanco.

El fosfato magnésico amoniacal se descompone por encima de los 800°

grados centígrados para formar el pirofosfato magnésico.



Procedimiento:

- Pesar 1.250 grs. de fosfato. Ponerlo en un mortero.
- Agregar algunas gotas de Citrato y con el regatón hacer una pasta, dispersar perfectamente, añadir de nuevo citrato gota a gota. Actuar con el regatón hasta que se obtenga una molienda muy fina del fosfato añadir luego 5 ml. de citrato y dejar decantar, transferir el líquido claro a un vaso de precipitación de forma alta de 400 ml. - de capacidad.
- Repetir la operación anterior hasta que todo el fosfato haya sido completamente dispersado y no se observen grumos, utilizar en esta operación 100 ml. de citrato.
- Poner en el agitador mecánico durante 4 horas, pasar a una fiola de 250 ml. completar el volúmen con agua destilada y dejar sedimentar.
- Filtrar, sobre filtro seco y tomar del filtrado 100 ml. con un matraz aforado. Pasar a un vaso de precipitación de forma alta de 400 ml.
- Agregar agitando continuamente 50 ml. de NH_4OH concentrado y luego añadir 10 ml. de la Mixtura magnesiana, lentamente.
- Poner en agitador mecánico durante 1/2 hora.
- Dejar decantar, filtrar, lavar con la solución de NH_4OH al 2.5% - hasta ausencia de cloruros (se prueba tomando una porción del agua amoniacal de lavado, acidificando con HNO_3 y añadiendo una gotas de solución de Nitrato de Plata).
- Calcinar el filtro con el precipitado en un crisol de porcelana que haya sido previamente sometido a 1000° grados centígrados y tarado.

En principio se coloca el crisol con el papel de filtro en la boca de la muffle con la ventana de la misma abierta, de tal manera que la incineración del papel sea completa y no queden posteriormente residuos carbonosos que alterarían los resultados. Luego se cierra la muffle y se calcina a $950^\circ - 1000^\circ$ grados centígrados durante 2 horas, se enfría en el desecador y se pesa.

Cálculos:

Sabiendo que el residuo de la calcinación es Pirofosfato magnésico de Fórmula $Mg_2P_2O_7$ se tiene:

Peso de P_2O_5 en el Residuo calcinado = Peso del $Mg_2P_2O_7$ \times 0.6379

Puesto que se tomaron 0,4 grs. de muestra = $1.25 \times \frac{100}{250}$

% P_2O_5 S. en Citrato neutro = $P \times 127.54.$

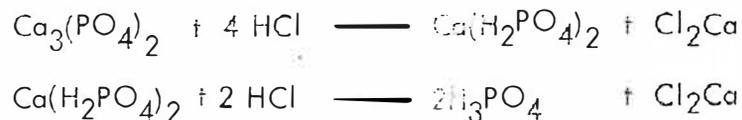
- 3.- Ensayos de laboratorio
 3.1.- Consideraciones Químicas del proceso
 3.1.1.- Ataque a la Roca Fosfórica de Florida

1.- Las condiciones ideales de ataque, consiste en suministrar la cantidad requerida de HCl para solubilizar el P_2O_5 , contenido en la roca, en forma de tricálcico, de tal manera de obtener una solución de Fosfato monocálcico.

Sin embargo la naturaleza dura de la roca de Florida (HARD ROCK), demostrada en los experimentos, es tal que es menos que imposible conseguir esta relación ideal de ataque.

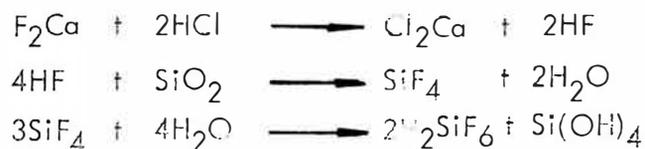
La experiencia demuestra que del fosfato puesto en solución, una parte considerable se encuentra como ácido fosfórico y el resto como fosfato monocálcico.

Reacción principal:



Al lado de la formación del fosfato monocálcico y del ácido, la fase de ataque involucra otras numerosas reacciones secundarias relativas a las impurezas de la roca.

Para el Fluor y la sílice podemos considerar



Para el Carbonato de Calcio:



2.- Relación de ataque teórico

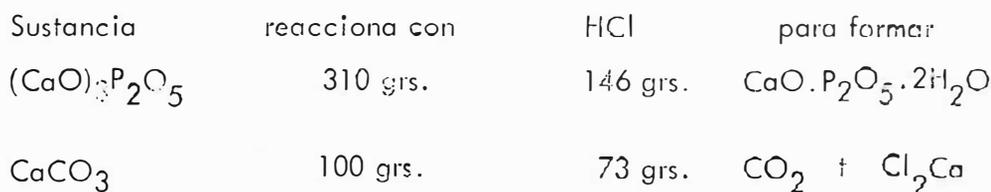
En general se denomina Relación de Ataque, a la relación en peso, entre el HCl y la roca que intervienen en el ataque. Cuando esta relación corresponde al cociente entre el HCl teórico requerido para solubilizar, estequiometricamente, el fosfato tricálcico al estado de fosfato monocálcico; más el necesario para la reacción con el carbonato se le denomina como "RELACION DE ATAQUE TEORICO".

Cálculo:

Se sabe que en 100 gramos de Roca hay:



Por lo tanto según las relaciones estequiométricas anteriormente con sideradas:



Luego 100 gramos de Roca requerirán:

$$\text{Para formar monocálcico } \frac{146}{310} \times 75 = 35.3 \text{ grs. de HCl}$$

$$\text{Para el ataque del } \text{CaCO}_3 \frac{73}{100} \times 7.1 = 5.2 \text{ grs. de HCl}$$

$$\text{Total HCl estequiométrico} = 40.5 \text{ grs. de HCl}$$

$$\text{Relación de ataque teórico } \frac{40.5}{100} = 0.405$$

3.1.2.- Defluoración de los licores de Ataque

1.- Reacciones:

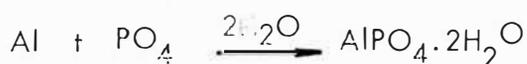
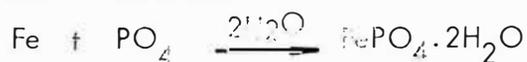
La reacción principal de la fase de defluoración es la formación de F_2Ca , al reaccionar el ácido Exa-fluorsilícico con el Hidróxido de Calcio.

Paralelamente a esta reacción se forman fosfatos insolubles de Hierro y Aluminio y una parte del P_2O_5 de la solución se precipita al estado de Fosfato bicálcico dihidratado.

Reacción principal:

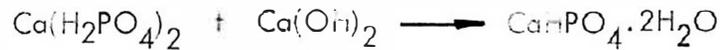


Reacciones co-laterales:



3.1.3.- Precipitación del Fosfato Bicálcico Defluorado

El Licor procedente de la defluoración, que es esencialmente una solución de fosfato monocálcico y cloruro de calcio, precipita el P_2O_5 en presencia de una suspensión de Hidróxido de Calcio en forma de Fosfato bicálcico dihidratado.



3.2.- Ensayos de Laboratorio

3.2.1.- Consideraciones Preliminares y Limitaciones

La serie de experimentos que a continuación se tratarán tienen su razón de ser en lo siguiente:

La Pureza de un Fosfato, destinado a la alimentación de animales de granja, está dada por la cantidad de Fluor que contiene. El Fluor debe encontrarse dentro de ciertos límites y en el caso del Fosfato Bicálcico Dihidratado es del Orden de 0.13 %.

Esta consideración, la presencia de Fluor en el producto, es la determinante que ha señalado el rumbo a los experimentos.

El comportamiento del Fluor, su comprensión y la interrelación que se establece con el P_2O_5 , en cada fase del proceso, es el objetivo principal del presente trabajo. De allí que el comportamiento de las otras impurezas, presentes en la roca original, hayan sido dejadas al margen.

La Obtención del F.B.D. por la vía húmeda conlleva operaciones de separación de Fases, vale decir decantación; tanto más importante es la separación de los lodos fluorados de licor claro defluorado; por cuanto, la pureza de este licor es el que en definitiva determina la pureza y calidad del Producto obtenido. Por consiguiente se ha añadido al presente estudio, algunos experimentos dirigidos a establecer en forma relativa, el comportamiento de los lodos en la decantación.

Los datos obtenidos de los ensayos realizados no pretenden ser definitivos y completos; a mi juicio constituyen un pequeño camino abierto a la investigación más profunda de estos hechos.

3.3. - Ensayos de Ataque

3.3.1. - Ensayos sobre la solubilidad del P_2O_5 - Fluor en ataques con HCl de 40 gramos por litro (gpl).ENSAYO N° 1

1. - Objetivo:

Determinar la influencia de la relación de ataque HCl/Roca sobre la solubilidad del P_2O_5 y del Fluor, utilizando ácido clorhídrico de 40 gpl. de concentración inicial.

2. - Descripción del experimento:

Se realizaron cuatro grupos de experimentos, cada uno por triplicado, en los cuales se atacó 100 gramos de roca Fosfórica con 500, 750, - 1,000 y 1,500 cc. de HCl de 40 gpl. de concentración.

En todos los casos se mezclaron la roca y el ácido, manteniéndose durante seis horas en agitación.

Luego de transcurrido el tiempo señalado, se dejó en reposo, se decantaron los licores, se filtraron y fueron analizados, siguiendo el método de análisis para el P_2O_5 y Fluor en soluciones.

3. - Resultados

Grupo "A"

	Exp.	P_2O_5	F
Roca..... 100 grs.	N	gpl.	gpl.
Vol. HCl..... 500 cc.	1A	11.0	0.25
Conc. ácido..... 40 gpl.	2A	11.0	0.25
	3A	12.5	0.27

Grupo "B"

	Exp.	P_2O_5	F
Roca..... 100 grs.	N	gpl.	gpl.
Vol. HCl..... 750 cc.	1B	18.0	0.48
Conc. ácido..... 40 gpl.	2B	19.0	0.50
	3B	19.5	0.56

Grupo "C"

	Exp.	P_2O_5	F
Roca..... 100 grs.	N	gpl.	gpl.
Vol. HCl..... 1000 cc.	1C	20.0	0.79
Conc. ácido..... 40 gpl.	2C	19.0	0.74
	3	20.0	0.80

Grupo "D"

	Exp.	P ₂ O ₅	F
Roca..... 100 grs.	N	gpl.	gpl.
Vol. HCl..... 1500 cc.	1D	17.0	0.68
Conc. ácido..... 40 gpl.	2D	17.0	0.65
	3D	16.5	0.60

4.- Cálculos:

Teniendo en cuenta que es mucho más significativo, obtener datos referidos a porcentajes, se debe por lo tanto realizar esta conversión.

a.- Cálculo de los gramos de P₂O₅ solubilizado en el ataque:

$$P_2O_5 \text{ sol. grs.} = \text{Vol.} \times \text{Conc. de } P_2O_5 \text{ gpl.}$$

Ejemplo: Experimento 1B

$$P_2O_5 \text{ sol. grs.} = 750 \text{ cc.} \times 18.5 \text{ gpl.} \times \frac{1}{1000} = 13.5 \text{ grs.}$$

b.- Cálculo del Fluor solubilizado:

$$F \text{ sol. grs.} = \text{Vol.} \times \text{Conc. F gpl.}$$

Ejemplo: Experimento 1B

$$F \text{ sol. grs.} = 750 \text{ cc.} \times 0.48 \times \frac{1}{1000} = 0.36 \text{ grs.}$$

c.- Cálculo del porcentaje de P₂O₅ solubilizado:

$$\% P_2O_5 \text{ sol.} = \frac{P_2O_5 \text{ sol. grs.}}{P_2O_5 \text{ en la roca}} \times 100$$

Teniendo en cuenta que el P₂O₅ contenido en la roca es el 34%

Ejemplo: Experimento 1B

$$\% P_2O_5 \text{ sol.} = \frac{13.5}{34.0} \times 100 = 40.0$$

d.- Cálculo del porcentaje de Fluor solubilizado:

$$\% \text{ Fluor sol.} = \frac{F. \text{ sol. grs.}}{F. \text{ en la roca}} \times 100$$

Teniendo en cuenta que el contenido de fluor en la roca es el 4%

Ejemplo: Experimento 1B

$$\% \text{ Fluor sol.} = \frac{0.36}{4.0} \times 100 = 9.0 \%$$

e.- Cálculo de la relación de ataque:

$$R. \text{ de A.} = \frac{HCl \text{ grs.}}{Roca \text{ grs.}}$$

$$HCl \text{ grs.} = \text{Vol.} \times \text{Conc.}$$

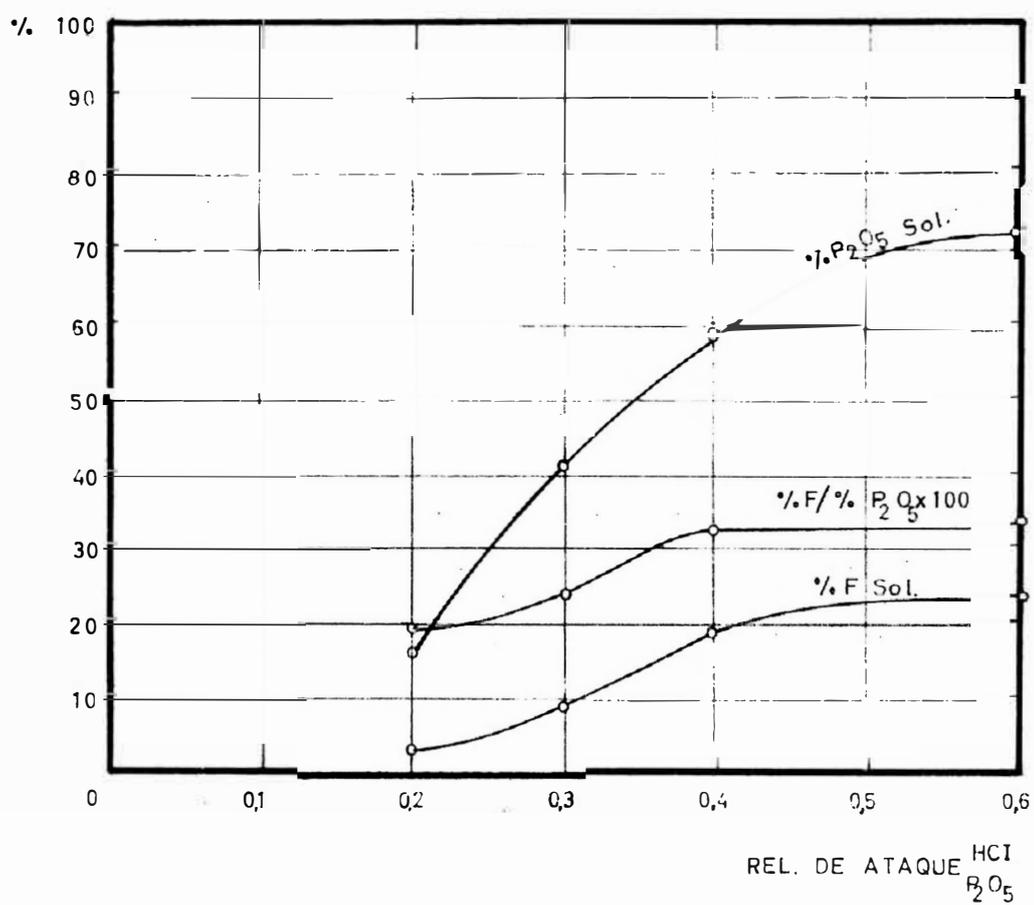
Ejemplo: Experimento 1B

$$R. \text{ de A.} = \frac{0.75 \text{ ltrs.} \times 40}{100} = 0.30$$

SOLUBILIDAD DEL FLUOR-P₂O₅ EN ATAQUE

Relacion de ataque variable $\frac{\text{HCl}}{\text{Roca}}$ 0.2-0.6

Concentr. inicial de HCl constante 40g pl.



ensayo nº 1

5.- Realizando los cálculos para cada experimento se obtiene el siguiente cuadro:

Exp.	(a) P ₂ O ₅	(b) F	(c) % P ₂ O ₅	(d) % F	(d)/(c) x 100
1A	5.5	0.125	16.2	3.1	19.1
2A	5.5	0.130	16.2	3.2	19.7
3A	6.2	0.135	18.2	3.4	18.7
1B	13.5	0.360	40.0	9.0	25.0
2B	14.2	0.370	41.7	9.2	22.0
3B	14.6	0.420	42.6	10.5	25.0
1C	20.0	0.790	60.0	19.7	33.0
2C	19.0	0.740	56.0	18.5	33.0
3C	20.0	0.800	60.0	20.2	33.0
1D	25.5	1.02	75.0	25.5	34.0
2D	25.5	0.97	75.0	24.2	32.0
3D	24.0	0.90	70.6	22.5	32.0

6.- Conclusiones y discusión de los resultados

- Se observa que cuando el ataque es débil y se solubiliza una pequeña cantidad de P₂O₅ (lo que sucede al utilizar una relación de ataque igual a 0.20) la solubilidad del Fluor en relación al P₂O₅ disminuye y aumenta luego, paralelamente al aumento del ataque, llegando a establecerse una relación más o menos constante, para ataques que logran solubilizar más del 50 % del P₂O₅ contenido en la roca.
- El aumento cuantitativo de la solubilidad del P₂O₅ muestra que cuando éste crece alrededor de 4.5 veces (pasa de 16% a 75%) el Fluor lo hace en 8 veces aproximadamente (para de 3% a 24%).
- El hecho constatado de la tendencia a establecerse una relación más o menos constante entre el porcentaje del P₂O₅ y de Fluor solubilizado y que sea sólo una parte, del contenido total de fluor el que se solubiliza, nos lleva a considerar que aproximadamente una tercera parte del Fluor de la roca parece por lo menos estar íntimamente a-

condicionada con el P_2O_5 en la estructura del fosfato. Sin embargo el mismo hecho mostrado en el experimento, de que ésta relación ($F \% \text{ sol.} / P_2O_5 \% \text{ sol.} \times 100$) no sea independiente de la intensidad del ataque (sólo se muestra independiente por encima de un 50 % de solubilización del P_2O_5) mueve a pensar de que el fosfato mineral - Florida posee ciertas zonas "BLANDAS" que solubilizan en un primer instante mayor cantidad de P_2O_5 que las denominadas "DURAS" determinando con ello un enriquecimiento de la solución en P_2O_5 , en forma relativa, en comparación con el Fluor.

-Se constata la naturaleza "DURA" del fosfato Florida, por cuanto; en los ataques realizados, en el primero (serie A) con una relación de ataque igual a 0.20 (la mitad del Teórico necesario) se solubiliza una exigua cantidad de P_2O_5 alrededor de 16 %; en el otro extremo (serie D) cuando se utiliza una relación igual a 0.60 (1.5 veces el teórico) se obtiene una solubilidad del orden de 75 % del contenido de la roca original.

-Por otro lado, demuestra la imposibilidad de controlar la solubilidad del fluor mediante ataque con ácido diluido, tal como ocurre en el proceso francés (debido a que utilizan otro tipo de fosfato que no es precisamente el Florida), puesto que la relación más alta entre las concentraciones de P_2O_5 y Fluor de las soluciones resultantes del ataque (dadas en gpl.) es cerca de 44 (exp. serie A) en tanto que esta relación debe ser del orden de los 222 para obtener el Fosfato Bicalcico Defluorado para fines alimenticios.

-El bajo rendimiento de ataque y la inutilidad del control de la solubilidad del Fluor, impiden que, en un proceso de este tipo, sea recomendable el uso de soluciones diluidas de ácido clorhídrico.

3.3.2.- Ensayos sobre la solubilidad del P_2O_5 - Fluor, en Ataques con ácido clorhídrico de 100 y 150 gpl. de concentración.

ENSAYO N° 2

1.- Objetivo:

Obtener información sobre el comportamiento del fluor y del P_2O_5 , en el proceso de ataque de la roca fosfórica de Florida con ácido clorhídrico de 100 y 150 gpl.

2. - Procedimiento:

Se efectuaron 2 series de experimentos; la Serie A en la que se usó ácido de 100 gpl. de concentración y la Serie B con ácido de 150 gpl.

Tanto la Serie A como la Serie B constan de 3 Grupos de experimentos. Cada grupo de 3 experimentos singulares.

En los experimentos de la Serie A se atacó 100 gramos de roca. Cada grupo consta de 3 experiencias en las cuales se mezclaron 100 grs. de roca con 400, 500 y 560 cc. de ácido.

En los experimentos de la Serie B, se atacó 200 gramos de roca. Cada grupo de esta serie consta de 3 experiencias en las cuales se mezclaron 200 gramos de roca con 530, 670 y 750 cc. de ácido.

En todos los casos se mantuvo la mezcla reaccionante en agitación durante 3 horas. Transcurridas las cuales, se procedió a analizar el P_2O_5 y el Fluor de la solución.

3. - Resultados:

Serie AGrupo A1

	Exp.	P_2O_5	F
Roca..... 100 grs.	N	gpl.	gpl.
Vol. HCl..... 400 cc.	A1-1	53.0	2.2
Con. ácido..... 100 gpl.	A1-2	51.0	2.1
R. de Ataque..... 0.4	A1-3	54.0	2.3

Grupo A2

Roca..... 100 grs.	A2-1	56.0	2.3
Vol. HCl..... 500 cc.	A2-2	53.0	2.2
Con. ácido..... 100 gpl.	A2-3	55.0	2.4
R. de Ataque..... 0.5			

Grupo A3

Roca..... 100 grs.	A3-1	58.0	2.4
Vol. HCl..... 560 cc.	A3-2	56.0	2.3
Con. ácido..... 100 gpl.	A3-3	54.0	2.3
R. de Ataque..... 0.56			

Serie B

Grupo B1	Exp.	P_2O_5	F
Roca..... 200 grs.	B1-1	79.0	3.3
Vol. HCl..... 530 cc.	B1-2	82.0	3.3
Con. ácido..... 150 gpl.	B1-3	80.0	3.4

Grupo B2

Roca..... 200 grs.	B2-1	83.0	3.6
Vol. HCl..... 670 cc.	B2-2	84.0	3.5
Con. ácido..... 150 gpl.	B2-3	85.0	3.5
R. de Ataque.... 0.5			

Grupo B3

Roca..... 200 grs.	B3-1	85.0	3.7
Vol. HCl..... 750 cc.	B3-2	87.0	3.5
Con. ácido..... 150 gpl.	B3-3	83.0	3.6
R. de Ataque.... 0.56			

Promediando los resultados anteriores se obtiene el cuadro siguiente:

Serie A

Grupo	R. A.	P_2O_5	gpl.
N		gpl.	gpl.
A1	0.40	53.0	2.2
A2	0.50	55.0	2.3
A3	0.56	56.0	2.3

Serie B

B1	0.40	80.0	3.3
B2	0.50	84.0	3.5
B3	0.56	85.0	3.6

4. - Cálculos:

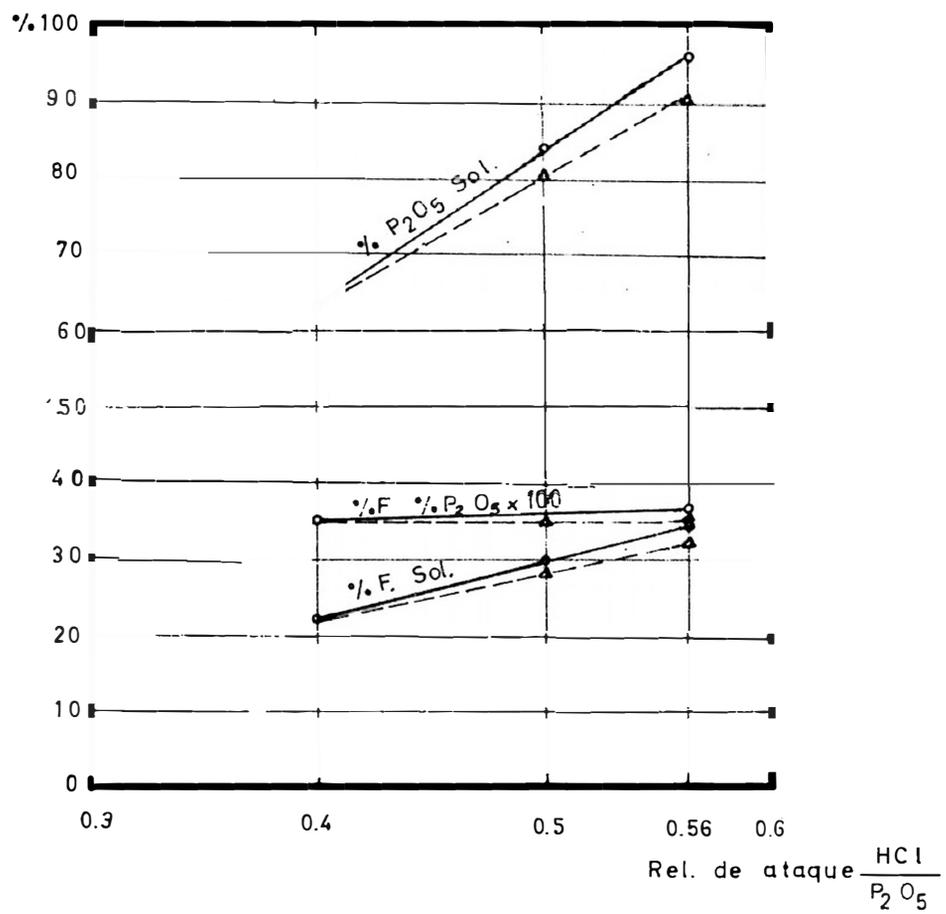
-Se siguió el mismo procedimiento descrito en la sección correspondiente del Ensayo N° 1.

SOLUBILIDAD DEL FLUOR P₂O₅ EN ATAQUE

Relacion de ataque variable $\frac{\text{HCl}}{\text{Roca}} 0.4 - 0.56$

Concentracion inicial de HCl 100 gpl

Concentracion inicial de HCl 150 gpl



ensayo nº 2

5. - De los cálculos de la sección 4 se obtiene el cuadro siguiente:

Grupo	P ₂ O ₅	F	(a)	(b)	(b) / (a)	100
			%P ₂ O ₅	% F	%F/%P ₂ O ₅	
N	g. sol.	g. sol.	sol.	sol.		
A1	21.2	0.38	62.4	22.0	35.2	
A2	27.5	1.15	81.0	28.7	34.2	
A3	31.4	1.29	91.3	32.2	35.3	
B1	42.2	1.75	62.3	22.0	35.3	
B2	56.3	2.34	33.0	29.2	35.2	
B3	64.0	2.70	94.0	33.7	35.3	

Nota: La tabla anterior ha sido confeccionada tomando los valores promedios por grupo de experimentos y aceptando que la roca posee 4 % de Fluor y 34 % de P₂O₅.

6. - Conclusiones:

-La solubilidad del P₂O₅ aumenta con la relación de ataque utilizada. Cuando la R. de Ataque es igual al teórico (0.40) se logra solubilizar un 62 % del P₂O₅ contenido en la roca.

Utilizando un exceso de 40 % de HCl sobre el teórico (r.a. 0.56) se logra solubilizar 91 % y 94 % para ataques con 100 y 150 gpl. respectivamente.

-El Fluor solubilizado de la roca aumenta al incrementarse la Relación de ataque utilizada, desde un 22 % a un máximo de 34 % que corresponde al ataque realizado con HCl de 150 gpl. de concentración. Lo que muestra un ligero aumento de la solubilidad del fluor en ataques con HCl moderadamente concentrados.

-Estos ensayos ponen de manifiesto que en ataques con ácidos de 100 y 150 gpl. la relación $\frac{\% F}{\% P_2O_5} \times 100$ cuando el rendimiento de ataque es superior a 60 % se mantiene aproximadamente constante e igual a 35.

-Estos hechos confirman, en forma general, la interpretación dada en las conclusiones del Ensayo N° 1.

3.3.3.- Ensayos sobre Tiempos de Ataque.

ENSAYO N° 3

1.- Objetivo:

Determinar los tiempos de ataque, manteniendo la relación de ataque constante, igual a 0.56, y variando la concentración del ácido clorhídrico.

2.- Procedimiento:

Se realizaron 3 Series de experimentos. La Serie A en la que se atacó 100 gramos de roca con HCl de 40 gpl. de concentración y se mantuvo la mezcla reaccionante en agitación mientras se tomaban muestras cada hora. Se analizó inmediatamente el contenido de P_2O_5 de la solución.

La Serie B en la que se atacó 100 grs. de roca con HCl de 100 gpl. y se mantuvo la mezcla reaccionante en agitación mientras se tomaban muestras cada 0.5 horas. Se analizó inmediatamente el contenido de P_2O_5 de la solución.

Serie C en la que se atacó 100 gramos de roca con HCl de 150 gpl. de concentración y se mantuvo la mezcla reaccionante en agitación mientras se tomaban muestras cada 0.25 horas. Se analizó inmediatamente el contenido de P_2O_5 de la solución.

3.- Resultados:

Serie A

Roca..... 100 grs.
Vol. HCl..... 1,400 cc.
Con. ácido..... 40 gpl.

	Exp. A1	Exp. A2	Exp. A3
Hras.	P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5
	gpl.	gpl.	gpl.
	4.0	4.3	4.5
2	7.0	8.0	9.0
3	13.0	12.0	14.0
4	17.0	15.0	16.0
5	17.0	17.0	17.0

	Exp. A1	Exp. A2	Exp. A3
Hrs.	P_2O_5 gpl.	P_2O_5 gpl.	P_2O_5 gpl.
6	17.0	17.0	17.0
7	17.0	17.5	17.0
8	17.0	17.5	17.0

Serie B

Roca..... 100 grs.

Vol. HCl..... 560 cc.

Con. ácido..... 100 gpl.

	Exp. B1	Exp. B2	Exp. B3
Hrs.	P_2O_5 gpl.	P_2O_5 gpl.	P_2O_5 gpl.
0.5	50.0	52.0	51
1.0	52.0	53.0	54
1.5	54.0	55.0	54.0
2.0	54.0	55.0	54.0
2.5	54.0	55.0	54.0
3.0	54.0	55.0	54.0

Serie C

Roca..... 100 grs.

Vol. HCl..... 370 cc.

Con. ácido..... 150 gpl.

	Exp. C1	Exp. C2	Exp. C3
Hrs.	P_2O_5 gpl.	P_2O_5 gpl.	P_2O_5 gpl.
0.25	74.0	72.0	76.0
0.50	80.0	81.0	80.0
0.75	83.0	84.0	84.0
1.00	86.0	87.0	85.0
1.50	88.0	87.0	86.0
2.00	88.0	88.0	89.0
3.00	88.0	88.0	89.0

4.- Cálculos:

a.- Relación de ataque:

$$R. A. = \frac{\text{Vol. Ltrs.} \times \text{Con. gpl. de ácido}}{\text{Roca grs.}}$$

Serie A

$$R. A. = \frac{1.4. \times 40 \text{ gpl.}}{100} = 0.56$$

Serie B

$$R. A. = \frac{0.56 \times 100 \text{ gpl.}}{100} = 0.56$$

Serie C

$$R. A. = \frac{0.37 \times 150 \text{ gpl.}}{100} = 0.56$$

b.- P_2O_5 en gramos solubilizado

$$P_2O_5 \text{ grs. sol.} = \text{Vol.} \times \text{Conc. } P_2O_5$$

c.- % P_2O_5 solubilizado:

Tomando en cuenta que 100 grs. de roca tienen 34 grs. de

 P_2O_5 .

$$\% P_2O_5 \text{ sol.} = \frac{P_2O_5 \text{ grs. sol.}}{34} \times 100$$

5.- Para confeccionar el cuadro que sigue, se promediaron los resultados de cada Serie (promedio aritmético). Los valores promedio fueron - utilizados en los cálculos de (b) y (c).

<u>Serie A</u>	(1)		
Hrs.	P_2O_5 gpl.	P_2O_5 g. sol.	% P_2O_5 sol.
	4.3	6.0	17.6
2	8.0	11.2	29.0
3	13.0	18.2	53.5
4	16.0	22.4	66.0
5	17.0	23.0	70.0
6	17.0	23.0	70.0
7	17.0	23.0	70.0
3	17.0	23.0	70.0

Serie B

Hrs.	(1)		
	P ₂ O ₅ gpl.	P ₂ O ₅ g. sol.	% P ₂ O ₅ sol.
0.5	51.0	28.6	82.0
1.0	53.0	29.7	90.0
1.5	54.3	30.2	90.0
2.0	54.3	30.2	90.0
2.5	54.3	30.2	90.0
3.0	54.3	30.2	90.0

Serie C

Hrs.	(1)		
	P ₂ O ₅ gpl.	P ₂ O ₅ g. sol.	% P ₂ O ₅ sol.
0.25	74.0	27.4	30.0
0.50	80.0	29.6	37.0
0.75	84.0	31.1	91.4
1.00	86.0	31.8	93.5
1.50	87.0	32.2	94.7
2.00	88.0	32.5	95.6
3.00	88.0	32.5	95.6

Nota: (1) Valores promedios de análisis de la concentración de P₂O₅.

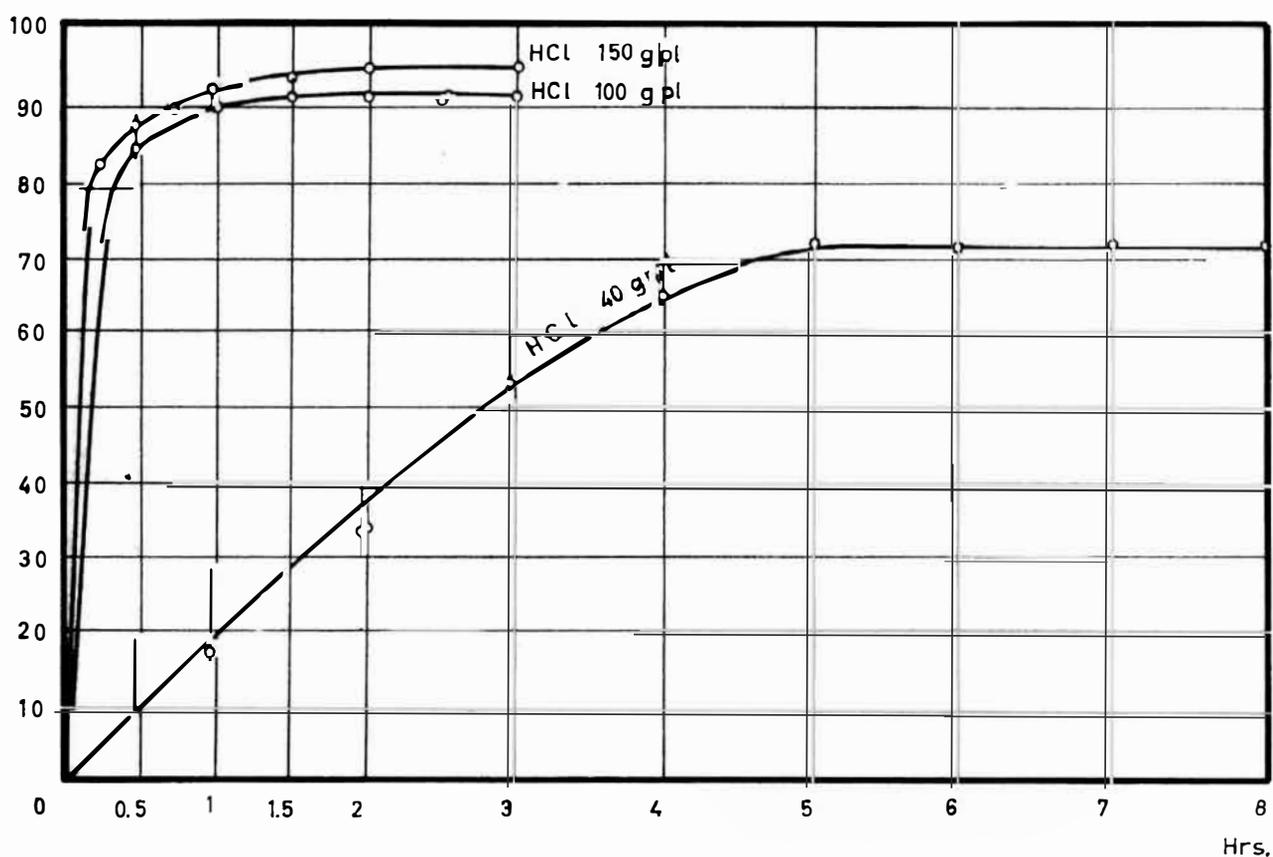
6.- Conclusiones:

- Desde el punto de vista de la economía de tiempo de reacción, el mejor resultado se obtiene en ataques con HCl de 100 gpl. de concentración; por cuanto, el progreso de la solubilización del P₂O₅ se paraliza después de 1 hora de la iniciación de la reacción. En segundo lugar el ataque con HCl de 150 gpl. se paraliza, prácticamente después de 1.5 horas y por último, cuando se utiliza HCl de 40 gpl. la reacción se inhibe a las 5 horas de iniciada.
- Desde el punto de vista del rendimiento, debe notarse que un rendimiento alto se obtiene en los ataques con HCl de 150 gpl., en las -

TIEMPO DE ATAQUE DE LA ROCA FOSFORICA FLORIDA

Relacion de ataque constante $\frac{\text{HCl}}{\text{Roca}} 0,56$

Concentr. inicial de HCl 40, 100 y 150 g pl.



ensayo n.º 3

que se alcanza un 95 % de solubilización del P_2O_5 ; siguiendo, en forma descendente, el ataque con 100 gpl., que solubiliza el 90 % del P_2O_5 y luego el rendimiento pobre de 70 % con el ácido de 40 gpl.

Si se combina el rendimiento y la economía de tiempo, los ataques - realizados con HCl de 150 gpl. muestran un alto rendimiento y un aceptable tiempo de reacción de 1.5 - 2.0 horas.

-El hecho de que la paralización de la reacción sea más rápida cuando se usa HCl de 100 gpl., y que se obtenga menor rendimiento, comparativamente a los resultados de los ataques con HCl de 150 gpl., puede explicarse de la manera siguiente:

a una misma relación de ataque (0.56) es evidente que un mayor volumen de solución de ácido de 100 gpl., a de ser usada y por tanto el P_2O_5 tendrá una mayor disponibilidad de volumen para disolverse; en tanto que la acción bufferizante del H_3PO_4 en solución, obtenido por la acción del HCl de 150 gpl., (ataques de volumen más reducido) es más notoria en este tipo.

3.3.4.- Ensayos sobre decantación de Lodos de ataque

ENSAYO N° 4

1.- Objetivo:

El siguiente ensayo que consta de 5 experiencias singulares tiene 2 objetivos, primero, determinar la concentración óptima de floculante por litro para una sedimentación de lodos muy rápida y; en segundo lugar, obtener información sobre los lodos residuales de ataque.

2.- Procedimiento:

a.- Estudio de la sedimentación. Se atacó 263 gramos de roca con 1000 cc. de HCl de 150 gpl. (relación de ataque igual a 0.56) y se prepararon 5 pruebas en las cuales el tiempo de reacción fué de 2 horas. Luego fueron transvasadas a los tubos de decantación (de un diámetro aproximado de 4.1 centímetros).

Se añadió posteriormente solución de "Superfloc 20" de 5 gpl. a cada tubo de la siguiente forma: al tubo N° 1 sin floculante; al N° 2, 1cc. de floculante; al tubo N° 3, 2cc. de floculante; al tubo N° 4, 3cc. de floculante y al último 4cc. de floculante. Se agitaron los tubos con su contenido de la misma manera, (haciendo girar 180° grados sobre el plano vertical, de izquierda a derecha alternativamente 5 veces) y luego se les dejó reposar.

Se midieron, durante ciertos intervalos, las alturas de la solución clara (L) y de la parte turbia (S).

b.- Lodos residuales. Terminada la parte de sedimentación, se recogieron las soluciones claras por decantación y luego, separadamente, se filtraron los lodos usando trompa de agua. Se lavaron y luego fueron secados en estufa a 120° grados centígrados hasta peso constante.

3.- Resultados:

Tiempo Hrs.	Prueba 1 (sin floc.)		Prueba 2 (1cc. de Floc.)	
	L. cm.	S cm.	L cm.	S cm.
1	16	61	29	48
2	35	42	45	32
3	49	28	55	22
4	55	22	61	16
5	60	17	62	15
6	62	15	62	15
7	62	15	62	15

Tiempo Hrs.	Prueba 3 (2cc. de floc.)		Prueba 4 (3cc. de floc.)		Prueba 5 (4cc. de floc.)		
	L cm.	S cm.	Tiempo min.	L cm.	S cm.	L cm.	S cm.
1.0	47	30	10	47	30	48	29
1.5	56	21	20	60	17	60	17
2.0	62	15	30	61	16	62	15
3.0	62	15	40	62	15	62	15
			60	62	15	62	15

El cuadro que sigue ha sido confeccionado con los cocientes, que resultan de la relación L/S de los datos de las pruebas anteriores.

Tiempo Hrs.	Prueba 1 L/S	Prueba 2 L/S	Prueba 3 L/S
1.0	0.26	0.6	1.56
1.5			2.66
2.0	0.83	1.4	4.13
3.0	1.75	2.5	4.13
4.0	2.5	3.8	
5.0	3.53	4.13	
6.0	4.13	4.13	
7.0	4.13	4.13	

Tiempo	Prueba 4	Prueba 5
min.	L/S	L/S
10	1.57	1.65
20	3.53	3.53
30	3.81	4.13
40	4.13	4.13
60	4.13	4.13

b. - Resultado de lodos residuales secos.

Prueba	R. S. grs.	Composición	
		% P_2O_5	% F
1	43.0	12.1	16.2
2	40.0	13.9	17.5
3	42.5	13.0	16.6
4	39.0	13.3	18.0
5	44.0	14.0	15.9

5.- Cálculos:

1. - Residuo Seco, referido al peso de roca atacada:

$$\% \text{ R. de A.} = \frac{\text{R. S. grs.}}{\text{Roca grs.}} \times 100$$

Ejemplo:

Prueba 1

$$\% \text{ R. de A.} = \frac{43 \text{ grs.}}{268 \text{ grs.}} \times 100 = 16.0 \%$$

2. - P_2O_5 Solubilizado en ataque:

$$P_2O_5 \text{ sol. grs.} = P_2O_5 \text{ roca} - P_2O_5 \text{ en R. S.}$$

Ejemplo:

Prueba 1

$$P_2O_5 \text{ sol. grs.} = 268 \times 0.34 - 43 \times 0.121 = 85.9 \text{ grs.}$$

3.- Fluor Solubilizado en ataque:

$$F \text{ sol. grs.} = F \text{ roca} \quad F \text{ en R. S.}$$

Ejemplo:

Prueba 1

$$F. \text{ sol. grs.} = 268 \times 0.04 - 43 \times 0.162 = 3.74 \text{ grs.}$$

4.- % P_2O_5 solubilizado en ataque:

$$\% P_2O_5 \text{ sol.} = \frac{P_2O_5 \text{ grs. sol.}}{268 \times 0.34} \times 100$$

Ejemplo:

Prueba 1

$$\% P_2O_5 \text{ sol.} = \frac{85.9 \text{ grs.}}{91.1 \text{ grs.}} \times 100 = 94.3 \%$$

5.- % F solubilizado en ataque:

$$\% F \text{ sol.} = \frac{F \text{ sol. grs.}}{268 \times 0.04} \times 100$$

Ejemplo:

Prueba 1

$$\% F \text{ sol.} = \frac{3.74}{10.72} \times 100 = 35.0$$

6.- Relación entre el % de Fluor solubilizado entre el % de P_2O_5

solubilizado:

Prueba 1

$$\% F \text{ sol.} / \% P_2O_5 \text{ sol.} = \frac{35.0 \%}{94.3 \%} \times 100 = 37.0$$

De lo anterior se obtiene el siguiente cuadro:

Prueba	R. S.	P_2O_5	F	P_2O_5	F
		R. S. gr.	R. S. gr.	Sol. gr.	Sol. gr.
N	16.0	5.2	6.98	85.9	3.74
2	15.0	5.56	7.00	85.5	3.72
3	16.0	5.5	7.06	85.6	3.66
4	14.5	5.2	7.02	85.9	3.70
5	16.4	6.2	7.00	84.9	3.72

Utilizando los datos del P_2O_5 sol. grs. y F sol. grs., y realizando los cálculos correspondientes, se obtiene:

Prueba	(a)	(b)	(b)/(a) x 100
	% P_2O_5 sol.	% F sol.	
	94.3	35.0	37.0
2	93.8	34.7	37.0
3	94.0	34.1	36.3
4	94.3	34.5	37.0
5	93.1	34.7	37.3

6. - Conclusiones:

a. - Sedimentación

-Los resultados obtenidos con el "superfloc 20" ponen de manifiesto que la cantidad óptima de floculante es una dosis de 3 por 1000, de floculante de 5 gpl., con relación al volúmen de licores turbios a tratar.

Los resultados obtenidos que, deben de ser tomados en forma relativa, demuestran sin lugar a discusión que cuando se utiliza el floculante; la velocidad de sedimentación (en la cantidad de 3 por 1000) se hace por la menos una 10 veces mayor que cuando no se le utiliza.

-Se observa además, como era de esperar que por encima de cierto nivel de floculante, en este caso 3 cc. por litro de suspensión, la velocidad de decantación es independiente de la cantidad de floculante utilizado.

b. - Lodos residuales de ataque

-El porcentaje de lodos secos de ataque, referidos a la cantidad de roca utilizada, es aproximadamente igual a 16 % teniendo un rendimiento en la solubilización del P_2O_5 del 94 %.

-El análisis de los lodos residuales por otro lado muestran, hecho ya tratado en otros ensayos anteriores, que en ataques con HCl de 150 gpl. y 0.56 de relación de ataque, el cociente de $\frac{\% \text{ Fluor sol.}}{\% P_2P_5 \text{ sol.}} \times 100$ se muestra como un valor más o menos constante e igual a 37.0

- 3.4.- Ensayos de Defluoración de licores de ataque
 3.4.1.- Precipitación del Fluor con Hidróxido de Calcio.

ENSAYO N° 5

1.- Objetivo:

Determinar las condiciones en las cuales se precipita el fluor y su relación con el P_2O_5 precipitado, de las soluciones provenientes de ataque, al añadir una suspensión de Hidróxido de Calcio de 100 gpl. de concentración como CaO. Obtener, una curva reproducible del Fluor y P_2O_5 precipitado contra el porcentaje de CaO añadido y las variaciones del PH de la solución.

2.- Procedimiento:

El presente ensayo consta de 5 Series de Experimentos. Cada Serie contiene 3 experiencias singulares, cuyos resultados fueron promediados para obtener las curvas.

a.- Ataque: En todos los experimentos se siguió la metodología siguiente, con la finalidad de contar con licores de ataque.

Se atacó 400 gramos de roca fosfórica con 1.5 litros de HCl de 150 gpl. de concentración. Se mantuvo la agitación durante 3 horas para completar el ataque, se dejó sedimentar los lodos y luego se separaron los licores claros mediante filtración, (usando trompa de agua). Los licores claros resultantes fueron analizados en su contenido de HCl y de P_2O_5 y de Fluor y posteriormente usados para la defluoración con lechada de cal.

b.- Preparación de la lechada de cal con una concentración de 100 gramos por litro de CaO.

Para cada experimento singular se preparó la cantidad requerida de la suspensión de la manera siguiente:

Se tomaron trozos de Cal (CaO) técnico y se sometió a una trituración y posterior molienda con un mortero.

El polvo fué tamizado y se desecharon las partículas que encontraban por encima de la malla 100. El polvo de Cal así obteni-

do se utilizó para preparar la suspensión de cal (CaO = 100 gpl.)

En cada experimento se pesó la cantidad de CaO necesario y luego se añadió agua, en la proporción requerida para tener una suspensión de 100 gpl. de CaO. Antes de ser usada, se dejó mezclar, con agitador mecánico, durante 1 hora, para que la Cal se hidrate y pase a la forma de hidróxido.

c.- Metodología de la defluoración:

En principio se calculó, estequiometricamente, la cantidad de CaO necesaria para la neutralización de la acidez clorhídrica y formación de fosfato bicálcico. Sobre este total se añadió:

El 20 % de CaO total en las experiencias de la Serie A							
El 30 %	"	"	"	"	"	"	" Serie E
El 40 %	"	"	"	"	"	"	" Serie C
El 50 %	"	"	"	"	"	"	" Serie D
El 60 %	"	"	"	"	"	"	" Serie E
El 80 %	"	"	"	"	"	"	" Serie F
El 100%	"	"	"	"	"	"	" Serie G

En cada exp. se tomaron 1,000 cc. de licor de ataque y se añadió la suspensión de cal de 100 gpl. El tiempo de agitación fue de 2 horas, luego se filtraron los lodos y se separó la solución clara. Los lodos fueron lavados y secados en estufa (120° C.) durante 2 horas y se analizó el porcentaje de fluor y P_2O_5 .

Los licores claros fueron analizados en su contenido de Fluor y P_2O_5 .

3.- Resultados:

Serie A

Exp.	<u>Reactivos</u>			Licor de ataque		20% de CaO requer.	
	HCl	P ₂ O ₅	F	p.HCl	p.P ₂ O ₅	CaO	H ₂ O
	gpl.	gpl.	gpl.	grs.	grs.	grs.	cc.
A1	33	87	3.5	29.1	34.3	12.7	127
A2	39	86	3.6	30.0	34.0	12.8	128
A3	40	85	3.6	30.7	33.5	12.8	128

Al añadir la suspensión de la lechada de cal; en los tres experimentos no se formó precipitado y se anotó el PH que en promedio fué igual a 0.7

Nota:

p.HCl = gramos de CaO (técnico) necesario para neutralizar la acidez clorhídrica

p.P₂O₅ = gramos de CaO (técnico) necesario para forma Bicálcico.

Serie BReactivos

Exp.	Licor de ataque				CaO req.		30% de CaO req.	
	HCl	P ₂ O ₅	F	Vol.	p.HCl	p.P ₂ O ₅	CaO	H ₂ O
	gpl.	gpl.	gpl.	Lt.	grs.	grs.	grs.	cc.
B1	35	88	3.7	1.	26.8	34.7	18.5	185
B2	37	86	3.6	1.	28.0	34.0	18.6	186
B3	37	87	3.7	1.	28.0	34.3	18.7	187

Serie B

Resultados de análisis de lodos y licores después de la defluoración

Exp.	Lodos secos			Licores			
	P ₂ O ₅	F	L.S.	P ₂ O ₅	F	PH	Vol.
N	%	%	grs.	gpl.	gpl.		cc.
B1	37.2	5.83	11.5	70	2.6	0.9	1,185
B2	39.6	5.67	12.6	68	2.5	1.0	1,186
B3	38.7	5.56	13.2	67	2.5	1.0	1,187

Serie C

Exp.	Licor de ataque				CaO req.		40% de CaO req.	
	HCl	P ₂ O ₅	F	Vol.	p. HCl	p. P ₂ O ₅	CaO	H ₂ O
N	gpl.	gpl.	gpl.	lt.	grs.	grs.	grs.	cc.
C1	36	37	3.6	1.0	29.0	34.3	25.3	253
C2	39	35	3.7	1.0	30.0	33.5	25.4	254
C3	37	33	3.7	1.0	28.0	34.7	25.1	251

Serie C

Resultados de análisis de lodos y licores después de la defluoración

Exp.	Lodos secos			Licor			
	%P ₂ O ₅	%F	L.S. grs	P ₂ O ₅ gpl.	F gpl.	HP	Vol.
C1	34.3	4.25	21.3	63	2.1	1.6	1,253
C2	36.5	4.65	20.2	61	2.2	1.5	1,254
C3	35.7	4.60	20.1	64	2.2	1.6	1,251

Serie D

Exp.	Licor de ataque				CaO req.		50% de CaO	
	HCl	P ₂ O ₅	F	Vol.	p. HCl	p. P ₂ O ₅	CaO	H ₂ O
N	gpl.	gpl.	gpl.	li.	grs.	grs.	grs.	cc.
D1	35	86	3.7	1.0	26.8	34.0	30.4	304
D2	40	84	3.6	1.0	30.7	33.1	32.0	320
D3	33	34	3.6	1.0	29.1	33.1	31.0	310

Serie D

Resultados de análisis de lodos y licores después de la defluoración

Exp.	Lodos secos			Licor			
	P ₂ O ₅	F	L.S.	P ₂ O ₅	F	PH	Vol.
N	%	%	grs.	gpl.	gpl.		cc.
D1	33.7	5.55	30.5	58	1.5	2.3	1,304
D2	35.9	6.20	29.1	56	1.3	2.4	1,320
D3	34.6	6.45	28.3	56	1.4	2.3	1,310

Serie E

Exp.	Licor de ataque				CaO req.		60 % CaO	
	HCl	P ₂ O ₅	F	Vol.	p. HCl	p. P ₂ O ₅	CaO	H ₂ O
N	gpl.	gpl.	gpl.	Lt.	grs.	grs.	grs.	cc.
E1	40	34	3.6	1.0	30.7	33.1	38.3	393
E2	39	35	3.7	1.0	30.0	32.5	38.1	381
E3	40	36	3.7	1.0	30.7	34.0	38.3	338

Serie E

Resultados de análisis de lodos y licores después de la defluoración;

Exp.	Lodos secos			Licor			
	P ₂ O ₅	F	L.S	P ₂ O ₅	F	PH	Vol.
N	%	%	grs.	gpl.	gpl.		cc.
E1	34.3	5.36	56.7	46	0.22	2.4	1,333
E2	32.7	5.53	61.2	46	0.22	2.4	1,331
E3	35.1	6.12	56.4	47	0.21	2.4	1,333

Serie F

Exp.	Licor de		Ataque		CaO req.		80 % CaO req.	
	HCl	P ₂ O ₅	F	Vol.	p. HCl	p. P ₂ O ₅	CaO	H ₂ O
N	gpl.	gpl.	gpl.	lt.	grs.	grs.	grs.	cc.
F1	38	37	3.7	1.0	29.1	34.3	50.7	507
F2	40	35	3.6	1.0	30.7	33.5	51.4	514
F3	33	36	3.7	1.0	29.1	34.0	50.5	505

Serie F

Resultados de análisis de lodos y licores después de la defluoración

Exp.	Lodos secos			Licores			
	P ₂ O ₅	F	L.S	P ₂ O ₅	F	PH	Vol.
N	%	%	grs.	gpl.	gpl.		cc.
F1	33.9	2.95	117.6	27	0.09	2.6	1,507
F2	39.4	3.0	116.3	26	0.09	2.5	1,514
F3	37.7	2.35	120.5	26	0.09	2.6	1,505

Serie F

Exp.	Licor de		Ataque		CaO req.		80 % CaO req.	
	HCl	P ₂ O ₅	F	Vol.	p. HCl	p. P ₂ O ₅	CaO	H ₂ O
N	gpl.	gpl.	gpl.	lt.	grs.	grs.	grs.	cc.
F1	38	37	3.7	1.0	29.1	34.3	50.7	507
F2	40	35	3.6	1.0	30.7	33.5	51.4	514
F3	33	36	3.7	1.0	29.1	34.0	50.5	505

Serie F

Resultados de análisis de lodos y licores después de la defluoración

Exp.	Lodos secos			Licores			
	P ₂ O ₅	F	L.S	P ₂ O ₅	F	PH	Vol.
N	%	%	grs.	gpl.	gpl.		cc.
F1	33.9	2.95	117.6	27	0.09	2.6	1,507
F2	39.4	3.0	116.3	26	0.09	2.5	1,514
F3	37.7	2.35	120.5	26	0.09	2.6	1,505

Serie G

Exp.	Licores de ataque				CaO req.		100 % CaO	
	HCl	P ₂ O ₅	F	Vol.	p. HCl	p. P ₂ O ₅	CaO	H ₂ O
N	gpl.	gpl.	gpl.	lt.	grs.	grs.	grs.	cc.
G1	40	36	3.6	1.0	30.7	34.0	64.7	647
G2	39	37	3.7	1.0	30.0	34.3	64.3	643
G3	39	36	3.6	1.0	30.0	34.0	64.0	640

Serie G

Resultados de análisis de lodos y licores después de la defluoración

Exp.	Lodos secos			Licores			
	P ₂ O ₅	F	L.S.	P ₂ O ₅	F	PH	Vol.
N	%	%	grs.	gpl.	gpl.		cc.
G1	39.6	1.85	195.0	6.0	0.02	2.7	1,647
G2	38.7	1.95	192.3	7.0	0.02	2.6	1,643
G3	40.1	1.85	191.6	6.5	0.02	2.7	1,640

Las aguas madres que contienen P₂O₅ (unos 7 gpl.) fueron tratadas con leche de cal que contenía 4.5 gramos de CaO y el análisis de la solución arrojó cero de P₂O₅ y cero de fluor. El PH promedio fué de 5.1.

4.- Cálculos:

- a. - Gramos de CaO Técnico (98 %) requerido estequiometricamente para neutralizar la acidez clorhídrica y precipitar el P_2O_5 .

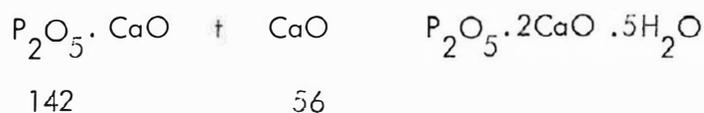
Acidez Clorhídrica:



De lo que se deduce:

$$\text{CaO p.HCl} = \frac{\text{n. gpl. de HCl} \times 56}{73}$$

Precipitación del P_2O_5 :



$$\text{CaO p. } P_2O_5 = \frac{\text{n gpl. de } P_2O_5 \times 56}{142}$$

Nota:

En el cálculo del CaO requerido, para el HCl se considera que 1 mol. de Ca(OH)_2 es producido por 1 mol. de CaO.

En la precipitación del P_2O_5 , en primer lugar se forma fosfato monocalcico (al neutralizarse la acidez clorhídrica) y luego al añadir un exceso se precipitará el fosfato bicalcico dihidratado. Puesto que 1 mol. de fosfato monocalcico requiere 1 mol. de CaO y la mol. de fosfato monocalcico contiene 1 mol de P_2O_5 , es evidente que 1 mol. de P_2O_5 requerirá 1 mol. de CaO.

b. - Cálculo de los gramos de P_2O_5 precipitado:

$$P_2O_5 \text{ grs. pp.} = \frac{\text{L.S. grs.} \times \% P_2O_5}{100}$$

c. - Cálculo de los gramos de Fluor precipitados:

$$F \text{ grs. pp.} = \frac{\text{L.S. grs.} \times \% F}{100}$$

d. - Cálculos de los gramos de P_2O_5 no precipitado (por análisis)

$$P_2O_5 \text{ grs. no pp.} = P_2O_5 \text{ gpl.} \times \text{Vol. ltrs.}$$

e. - Cálculo del Fluor no precipitado (por análisis)

$$F \text{ grs. no pp.} = F \text{ gpl.} \times \text{Vol. ltrs.}$$

f. - Porcentaje de P_2O_5 precipitado:

$$\% P_2O_5 \text{ pp.} = \frac{P_2O_5 \text{ grs. pp.}}{P_2O_5 \text{ total}} \times 100$$

g. - Porcentaje de Fluor precipitado:

$$\% F \text{ pp.} = \frac{F \text{ grs. pp.}}{F \text{ total}} \times 100$$

h. - CaO total utilizado:

$$\text{CaO total} = \text{CaO prom. esteq.} = 4.5 \text{ grs.}$$

$$\text{CaO total} = 63.2 - 4.5 = 67.7 \text{ grs.}$$

i.- Porcentaje de CaO utilizado en cada experiencia:

$$\% \text{ CaO} = \frac{\text{CaO grs.}}{67.7} \times 100$$

ii.- Relación entre el P_2O_5 y el Fluor en la solución

$$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{F}} = \frac{\text{con. P}_2\text{O}_5 \text{ gpl.}}{\text{con. F gpl.}}$$

Efectuando los cálculos se obtiene el cuadro siguiente:

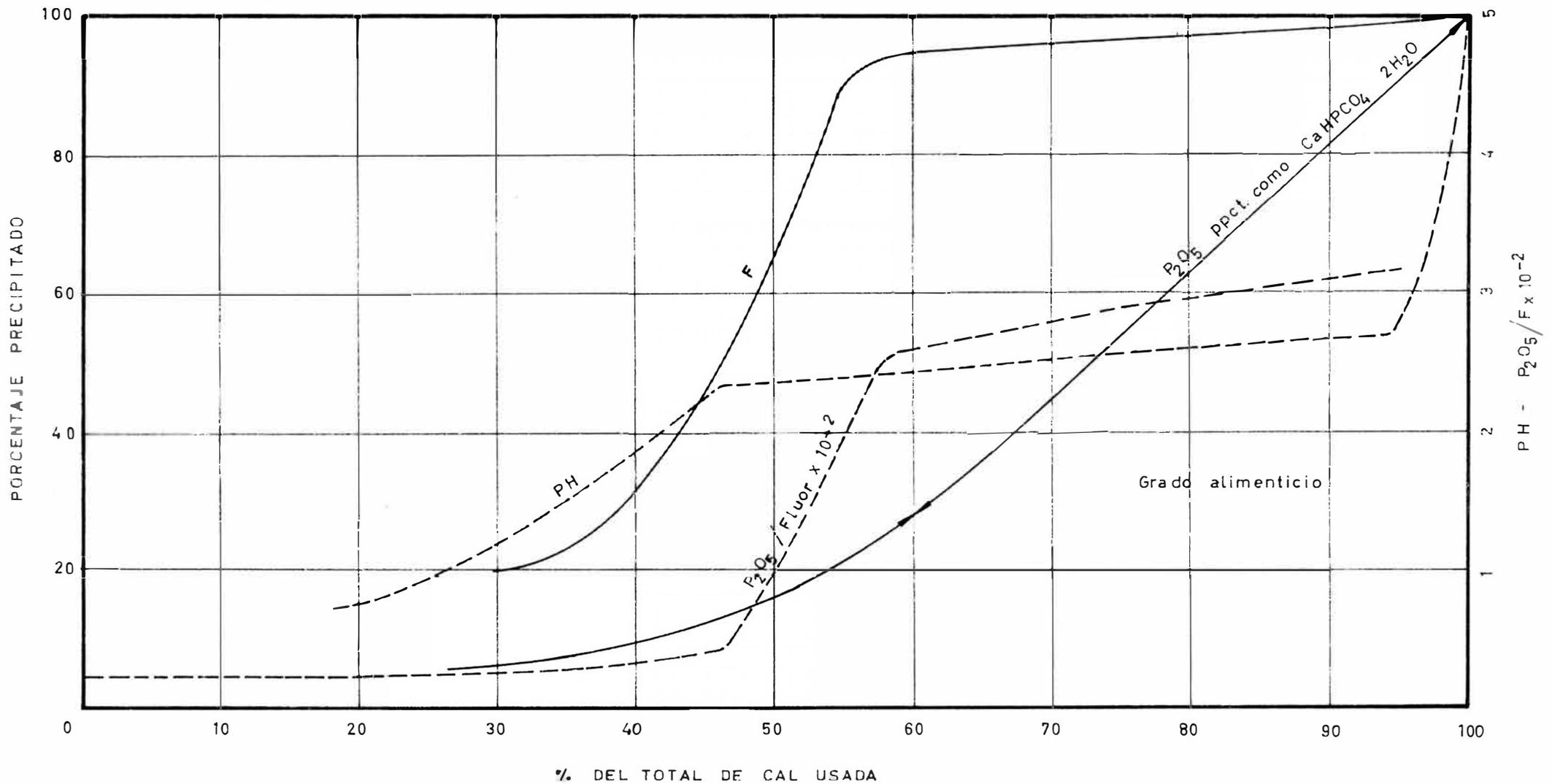
Exp.	(lodos)		(licor)		Total anal.	
	Precipitado		No precipitado			
	P ₂ O ₅	F	P ₂ O ₅	F	P ₂ O ₅	F
N	grs.	grs.	grs.	grs.	grs.	grs.
B1	4.23	0.67	32.95	3.03	37.23	3.75
B2	4.99	0.71	30.65	2.96	35.64	3.67
B3	5.10	0.73	79.53	2.97	84.63	3.70
C1	7.48	0.93	73.94	2.63	86.42	3.56
C2	7.37	0.94	76.49	2.76	83.86	3.70
C3	7.17	0.92	80.06	2.75	87.23	3.67
D1	10.28	1.68	75.63	1.96	85.91	3.64
D2	10.48	1.80	73.92	1.72	84.50	3.52
D3	10.79	1.82	72.36	1.83	83.15	3.65
E1	19.45	3.22	63.62	0.30	84.07	3.52
E2	20.01	3.38	63.53	0.30	83.54	3.68
E3	19.30	3.45	65.64	0.29	85.44	3.74
F1	45.75	3.47	39.18	0.135	84.93	3.60
F2	46.82	3.49	39.36	0.135	86.13	3.62
F3	45.43	3.43	39.13	0.135	84.56	3.56
G1	77.22	3.61	9.88	0.03	87.10	3.64
G2	74.42	3.75	11.50	0.03	85.92	3.78
G3	76.33	3.54	10.66	0.03	87.49	3.57

El cuadro que sigue ha servido para trazar las curvas del gráfico

N° 5

Exp.	P_2O_5 % pp.	F % pp.	P_2O_5/F Sol.	PH	% Cal.
N				-	-
B1	4.36	18.1	26.9	0.9	27.3
B2	5.80	20.0	27.2	1.0	27.5
B3	5.36	20.0	26.8	1.0	27.6
C1	8.60	23.0	30.0	1.6	37.3
C2	8.66	25.4	27.7	1.5	37.5
C3	8.10	24.9	29.1	1.6	37.0
D1	12.00	45.4	38.7	2.3	45.0
D2	12.50	50.0	43.0	2.4	47.2
D3	12.80	50.5	40.0	2.3	46.0
E1	23.10	90.0	209.0	2.4	56.5
E2	23.55	91.3	209.0	2.4	56.2
E3	23.00	93.2	224.0	2.4	57.3
F1	52.7	96.4	300.0	2.6	75.0
F2	55.1	97.0	290.0	2.5	76.0
F3	52.8	95.2	290.0	2.6	75.0
G1	90.0	99.0	300.0	2.7	95.5
G2	85.5	99.0	350.0	2.6	95.0
G3	88.3	99.0	325.0	2.7	94.5

PRECIPITACION DEL FLUOR P_2O_5 CON CAL



6.- Conclusiones:

Podemos establecer un hecho fundamental que para precipitar el Fluor se necesita precipitar el P_2O_5 de la solución.

-La precipitación del fluor se presenta en 3 etapas muy marcadas.

En la primera que corresponde, cuando se ha añadido el 46 % del total de cal, en donde la relación P_2O_5/F en la solución varía muy ligeramente; desde un valor igual a 22 aproximadamente, alcanza a tener un valor de 40 en promedio.

En la segunda etapa, que corresponde al intervalo entre 46 - 60 % de la cal utilizada en la cual esta relación crece significativamente hasta alcanzar un valor de 240. Valor requerido para la obtención de un producto de calidad alimenticia.

La tercera etapa comprendida en el intervalo 60 - 100 % de cal total utilizada, presenta una característica semejante a la primera en donde la relación entre el P_2O_5 y la solución sólo pasa de 240 a un valor de 300. Esto es, crece en un 50 % solamente.

-Para poder precipitar el fluor en un 95 %, es necesario precipitar el 30 % del P_2O_5 contenido en la solución inicial.

-La precipitación del fosfato bicálcico se hace en un medio Buffer y en un intervalo muy reducido de PH precipita entre el 12 al 90 % del bicálcico. Es imposible por tanto hacer una curva reproducible del % de P_2O_5 precipitado contra el PH.

-La naturaleza de la reacción entre el cristal de cal y la solución que contiene P_2O_5 , no suele ser completa; por cuanto la formación de bicálcico supone la formación de un cristal de otro que reacciona con su medio. Esta es la razón de que se consuma mayor cantidad de cal (un 7 % en exceso) que el estequiométrico.

3.5.- Ensayos de precipitación del Fosfato Bicálcico Defluorado

3.5.1.- Ensayos de precipitación con Hidróxido de Calcio.

ENSAYO N° 6

1.- Objetivo:

Determinar la calidad del producto, obtenido tratando licores defluorados con lechada de cal de 100 gpl.

2.- Procedimiento:

Se prepararon licores de ataque de la misma forma que en los experimentos del Ensayo N° 5.

Se añadió el 60 % del total de cal utilizada en los ensayos anteriores. Se agitó la mezcla reaccionante durante 2 horas y luego se vació el contenido dentro de los tubos (de 41 mm. de diámetro) con el objeto de observar la decantación (ver más adelante).

Se separó el licor claro defluorado por filtración y se guardó. Los lodos fueron lavados, secados y se analizó su contenido de Fluor y P_2O_5 .

Al licor claro defluorado se le añadió la cantidad estequiométrica más un 5 % en exceso, de cal. Se mantuvo la agitación de la mezcla reaccionante durante 2 horas. Luego se procedió a los ensayos sobre la decantación del Bicálcico.

Se separó el Bicálcico precipitado, se lavó el precipitado y fué secado en estufa a 80° C.

Se analizó el P_2O_5 total, el P_2O_5 soluble en citrato de amonio y el Fluor.

3. - Resultados

Exp.	Licor de ataque				Cal 60 %	
	HCl	P ₂ O ₅	F	Vol.	CaO	H ₂ O
N	gpl.	gpl.	gpl.	lt.	grs.	cc.
1	38	86	3.6	1.0	40.6	406
2	37	85	3.7	1.0	40.6	406
3	40	86	3.6	1.0	40.6	406

Resultados de los análisis de los lodos y licores después de la defluoración

Exp.	Lodos secos			Licor		
	P ₂ O ₅	F	L.S.	P ₂ O ₅	F	PH
N	%	%	grs.	gpl.	gpl.	
1	36.4	5.35	62.7	45	0.18	2.3
2	35.3	5.15	63.8	44	0.15	2.4
3	35.8	5.05	67.1	44	0.16	2.4

RESULTADO DEL FOSFATO BICALCICO
PRECIPITADO

Exp.	P ₂ O ₅ T.	P ₂ O ₅ S.C.	F
N	%	%	%
1	39.8	37.9	0.16
2	41.3	39.1	0.13
3	40.7	33.7	0.14

4.- Cálculos:

a.- Relación P_2O_5/F en el Bicálcico

$$P_2O_5/F = \frac{\% P_2O_5 \text{ total}}{\% Fluor}$$

b.- Porcentaje de Bicálcico Soluble en Citrato de Amonio.

$$\% \text{ F. B. S. C.} = \frac{\% P_2O_5 \text{ S. C.}}{\% P_2O_5 \text{ T.}}$$

5.- De lo anterior se obtiene el cuadro siguiente:

FOSFATO BICALCICO

Exp.	% F. B. S. C.	P_2O_5/F
1	95.2	249
2	94.6	318
3	95.1	290

6.- Conclusiones:

Se puede obtener, por el procedimiento de la defluoración simple, un Fosfato Bicálcico de calidad y grado alimenticio a costa de una pérdida considerable de P_2O_5 , alrededor de 25 - 27 % del total - suministrado por la roca fosfórica.

Además se encuentra que, en promedio, la relación P_2O_5/F en el bicálcico alcanza un valor de 285 que sobrepasa en un 30 % al va los mínimo de 222.

La solubilidad parcial en citrato de amonio, del Fosfato Bicálcico precipitado (94 - 95 %); señala que una parte pequeña de éste se encuentra como Hidróxil-apatito (un compuesto complejo de Tricalcico con radicales OH) que es escasamente soluble en el citrato.

La tendencia a la formación del Hidróxil-apatito se encuentra condicionada por dos factores: El primero es el exceso de cal que es necesario añadir para precipitar todo el P_2O_5 de las soluciones defluoradas y en segundo lugar por la "inversión" del fosfato bicálcico. El fenómeno de "inversión" se origina por la acción hidrolizante del agua, que actuando sobre el bicálcico, forma en pequeña escala el Hidróxil-apatito; que es un compuesto menos soluble que el bicálcico.

3.5.2.- Ensayos sobre la decantación de lodos fluorados

ENSAYO N° 7

1.- Objetivos

Determinar la acción del floculante sobre la sedimentación.

2.- Procedimiento

La suspensión resultante, producto de la reacción entre el licor de ataque y la cal, de los experimentos del Ensayo N° 6 fueron vaciados a los tubos de decantación. Al tubo N1 se le agregó 3 cc. de Floculante; al tubo N2, 6 cc. y al tercero no se le añadió floculante. Se agitaron los tubos según el procedimiento señalado en la sección 2, del Ensayo N° 4. Se midieron las alturas del líquido claro (L) y del turbio (S) cada hora.

3.- Resultados

Tiempo Hrs.	TUBO N° 1 (3 cc. fl.)			TUBO N° 2 (6cc. fl.)			TUBO N° 3 (sin fl.)		
	L cm.	S cm.	(L/S)	L cm.	S cm.	(L/S)	L cm.	S cm.	(L/S)
1	19	90	0.21	20	90	0.22	18	91	0.2
2	46	63	0.73	45	65	0.70	44	65	0.68
3	65	44	1.43	66	44	1.50	66	43	1.53
4	76	33	2.3	76	34	2.23	75	34	2.2
5	83	26	3.2	83	27	3.0	82	27	3.0
6	88	21	4.2	88	22	4.0	88	21	4.2
7	88	21	4.2	88	22	4.0	88	21	4.2

3.5.3.- Ensayos sobre la decantación del Fosfato Bicálcico

ENSAYO N° 8

1.- Objetivo

Obtener datos relativos a la sedimentación del Fosfato Bicálcico pre cipitado.

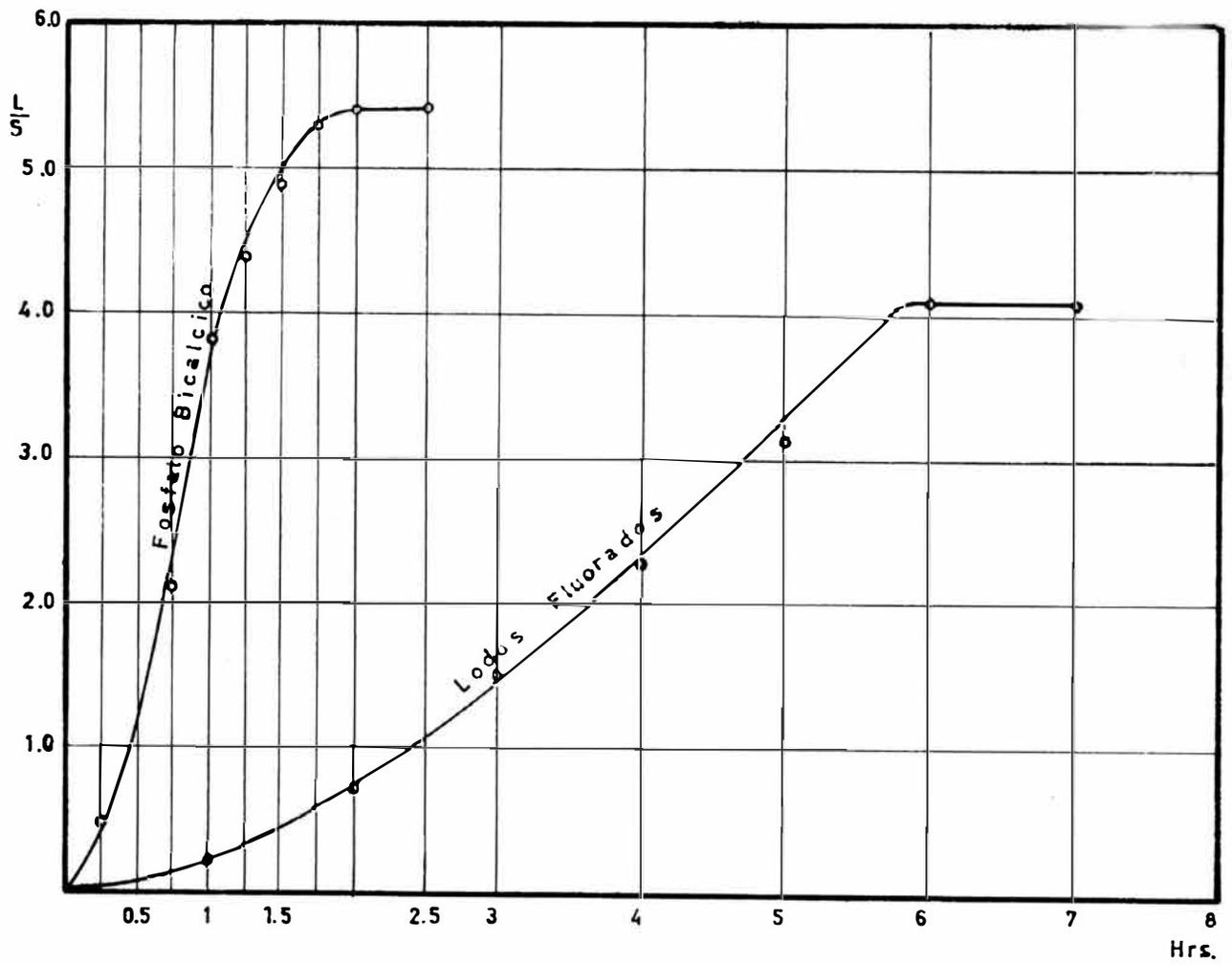
2.- Procedimiento

Al término de la precipitación del F.B.D. en los experimentos del Ensayo N° 6, se vaciaron a los tubos de decantación las aguas madres - conteniendo el precipitado y no se añadió floculante alguno. Se midieron las alturas del líquido claro (L) y del turbio (S) cada 1/4 de hora.

3.- Resultados

Tiempo Hrs.	TUBO N° 1			TUBO N° 2			TUBO N° 3		
	L	S	(L/S)	L	S	(L/S)	L	S	(L/S)
0.25	31	63	0.5	30	63	0.47	30	64	0.47
0.50	47	47	1.0	48	45	1.1	48	46	1.0
0.75	64	30	2.1	63	30	2.1	65	29	2.2
1.00	75	19	3.9	74	19	3.9	74	20	3.7
1.25	76	18	4.2	77	16	4.8	75	19	4.2
1.50	78	16	4.9	78	15	5.2	77	17	4.5
1.75	79	15	5.3	78	15	5.2	79	15	5.3
2.00	79	15	5.3	79	14	5.6	79	15	5.3
2.50	79	15	5.3	79	14	5.6	79	15	5.3

SEDIMENTACION DE ENSAYOS N° 7 - 8



Cuadro que muestra la relación (L)/(S) promedio, de los ensayos Nos. 7 y 8.

ENSAYO N° 7		ENSAYO N° 8	
Tiempo	(L)/(S)	Tiempo	(L)/(S)
Hrs.		Hrs.	
1	0.21	0.25	0.48
2	0.70	0.50	1.00
3	1.50	0.75	2.10
4	2.25	1.00	3.80
5	3.10	1.25	4.40
6	4.10	1.50	4.90
7	4.10	1.75	5.30
		2.00	5.40
		2.50	5.40

4.- Conclusiones de los ENSAYOS Nos. 7 y 8

-La sedimentación de lodos fluorados es independiente del floculante, al ser prácticamente igual la relación (L)/(S) a un tiempo dado, cuando se depositan los lodos con o sin floculante. La causa de este comportamiento, se halla, en que la partícula de los lodos, constituida por fosfato bicálcico en lo fundamental, posee un tamaño considerable que impide la acción floculadora.

-La decantación del Fosfato Bicálcico Defluorado (ensayo N° 8) es por lo menos 3 a 4 veces más rápida que la decantación de los lodos fluorados. Si se observa la altura (L) de licor claro de la primera hora de decantación se ve que para el F.B.D. este valor es de 74 cm. e en tanto que los lodos fluorados es sólo de 19 cm. Este efecto está condicionado evidentemente, por la menor densidad de la solución al término de la precipitación del Fosfato Bicálcico Defluorado.

3.6. - Ensayos de Redisolución de lodos

ENSAYO N° 9

3.6.1.- Ensayo de obtención de licor defluorado con redisolución de lodos

1.- Objetivo

¿Es posible disminuir la pérdida de P_2O_5 en la defluoración, mediante la redisolución de "lodos fluorados" por un nuevo licor de ataque y posterior tratamiento con cal? Este es el interrogante que tratamos de dilucidar con el presente ensayo.

2.- Procedimiento

a.- Ataque

Se atacó 400 grs. de roca fosfórica con 1.5 litros de HCl de 150 gpl. (R. de A. = 0.56). Se mantuvo la mezcla reaccionante durante 3 horas en agitación y luego se quitaron los lodos de ataque por filtración al vacío.

b.- Redisolución de Lodos Fluorados

De cada licor de ataque se tomó 1 litro de solución y se le añadió, a cada uno, 200 cc. de agua. A la solución última se le añadió los lodos secos obtenidos del ENSAYO N° 6. Se mantuvo la mezcla reaccionante durante 2 horas en agitación.

c.- Defluoración

Se añadió Cal, en una suspensión de 100 gpl. de concentración como CaO, en la cantidad estequiométrica requerida para neutralizar la acidez clorhídrica y el 25 % del P_2O_5 de la solución.

3. - Resultados

Redisolución de Lodos Fluorados

Exp.	Licor de ataque (nuevo)				Lodos Flds. añadidos			
	HCl	P ₂ O ₅	F	Vol.	P ₂ O ₅	F	L.S.	H ₂ O
	gpl.	gpl.	gpl.	lt.	%	%	grs.	cc.
1	40	34	3.6	1.0	36.4	5.35	58.3	200
2	33	35	3.7	1.0	35.3	5.15	65.1	200
3	39	33	3.6	1.0	35.3	5.05	63.5	200

Análisis de la composición de licores luego de la redisolución

Exp.	HCl	P ₂ O ₅	Vol.	Cal añadida		H ₂ O
				p.HCl	p.P ₂ O ₅	
N	gpl.	gpl.	lt.	grs.	grs.	cc.
1	23.0	83	1.2	21.3	10	313
2	24	83	1.2	22.0	10	320
3	25	82	1.2	23.0	10	330

Análisis de Lodos Fluorados y Licores Defluorados luego de añadir Cal.

Exp.	Lodos Fluorados			Licores Defluorados		
	P ₂ O ₅	F	R. S.	P ₂ O ₅	F	Vol.
N	%	%	grs.	gpl.	gpl.	lts.
1	32.5	7.9	31.3	49	0.21	1.51
2	30.6	6.3	93.7	43	0.20	1.52
3	33.3	7.7	83.2	43	0.22	1.53

4.- Cálculos

a.- Porcentaje de P_2O_5

Puesto que en este proceso de redisolución y nueva defluoración se ha partido de un total de 2 litros de solución de ataque.

El porcentaje de P_2O_5 precipitado será tomado en relación a este total

Ejemplo

Exp. N° 1

Comp. de licor de ataque de la Exp. N° 1 del Ensayo N° 6

HCl	P_2O_5	F	Vol
gpl.	gpl.	gpl.	lt.
38	86	3.6	1.0

Comp. de Licor de ataque de la Exp. N° 1 del Ensayo N° 9

HCl	P_2O_5	F	Vol.
gpl.	gpl.	gpl.	lt.
40	84	3.6	1.0

P_2O_5 precipitado en la defluoración del Ensayo N° 9

$$P_2O_5 \text{ pp} = \frac{32.5 \times 81.3}{100} = 26.4$$

% de P_2O_5 precipitado

$$P_2O_5 \text{ pp} = \frac{26.4 \times 100}{170} = 15.5$$

De lo anterior se obtiene

Exp.	P_2O_5 (t)	P_2O_5 pp.	P_2O_5 pp.	P_2O_5/F en sol
N	grs.	grs.	%	
1	170	26.4	15.5	233
2	170	28.7	16.9	240
3	169	28.1	16.6	218

5.- Conclusiones

Puede obtenerse licores defluorados con una relación promedio de 230 entre el P_2O_5 y el Fluor de la solución.

Los datos experimentales muestran un hecho importante que incide directamente sobre la economía de P_2O_5 . Mediante el artificio de redissolver los lodos fluorados en una solución nueva de ataque y posterior defluoración se obtiene una cantidad casi equivalente al 95 % del Fluor de entrada precipitado y sólo se precipita un 16 % del P_2O_5 total.

Puede explicarse este fenómeno, aceptando que el fluor es precipitado por el Fosfato Bicálcico, que se forma en la fase de defluoración, por la Adsorción que sobre el micro cristal de F_2Ca tiene lugar en la superficie del cristal del fosfato.

CONCLUSIONES

I. - ATAQUE

El rendimiento en el ataque de la roca fosfórica Florida depende estrechamente de la Relación de Ataque y de la concentración del ácido utilizado.

La naturaleza dura de la roca determina por un lado que debe utilizarse una Relación de Ataque con un 40% en exceso sobre el teórico y ácidos de concentraciones moderadamente altas. La combinación de ambos requisitos, señala que una Relación de Ataque de 0.56 y el uso de HCl de 150 gpl., producen un rendimiento cercano al 94% con un tiempo de reacción no mayor de 1.5 horas.

La forma como se encuentran integrados el Fosfato tricálcico y los compuestos fluorados en la estructura de la roca, determina que en ataques en los cuales se solubiliza más del 50% del P_2O_5 , la cantidad de Fluor que pasa a la solución guarda íntima relación con el P_2O_5 disuelto. Esto se manifiesta en que la relación entre los porcentajes respectivos de Fluor y P_2O_5 disueltos, se mantiene aproximadamente constante e independiente de la intensidad del ataque. Relación que fluctúa entre 0.33 en ataques débiles y aumenta a 0.37 en los intensos.

Este comportamiento del Fosfato Florida impide controlar la solubilidad del Fluor mediante débiles ataques con ácidos de 40 gpl. o de menores concentraciones.

La separación de fases entre la solución rica en P_2O_5 y los lodos agotados puede ser llevada satisfactoriamente utilizando "Superfloc 20" de 5 gpl. en un requerimiento de 3 por mil en volúmen de suspensión a tratar.

II.- DEFLUORACION

La defluoración directa de los licores de ataque que poseen niveles altos de fluor (3.6 gpl.) puede lograrse, para obtener licores en los cuales la relación P_2O_5/F sea superior a 222, (que es el mínimo requerido para el F.B.D. grado alimenticio), co-precipitando el P_2O_5 , como bicálcico, - de tal manera de que los cristales formados actúen como superficies "ABSORBENTES" del F_2Ca micro-cristalino y lo arrastren consigo en la decantación.

Este proceso directo y sencillo involucra pérdidas altas de P_2O_5 , por - cuanto se requiere precipitar de 24 - 28 % del P_2O_5 de la solución.

Precipitar más del 30 % del P_2O_5 de las soluciones, con el aparente ob- jetivo de obtener un F.B. más puro y por ende de mejor calidad es impo- sible por el compostamiento del Fluor cuando se encuentra en concentra- ciones menores a 0.2 gpl. en las soluciones.

Sin embargo, mediante un nuevo procesamiento de los lodos; esto es, su redisolución en licores de ataque y una posterior defluoración, pueden reducirse las pérdidas de P_2O_5 a niveles aceptables. Un proceso de este tipo involucra una pérdida de 16 % del P_2O_5 total. Deberá tenerse en cuenta que por este procedimiento el Fluor en el F.B.D. se encontrará en un nivel muy cercano al límite máximo permisible.

La separación de fases entre los lodos fluorados y los licores se efectúa sin mayor dificultades, aún cuando su velocidad no sea afectada por el - uso del superfloc.

III.- PRECIPITACION DEL F.B.D.

El hecho de que el F.B. precipita con la cal en un medio bufferizado - por la presencia del fosfato monocálcico de las soluciones (entre 2.4 - 2.6 de PH) hace imposible reproducir el porcentaje de P_2O_5 precipita- do contra el PH y determina que este proceso debe ser controlado por análisis de las soluciones.

El hecho de que el Fosfato Bicalcico se forma por la acción de un cristal que reacciona con su medio para formar otro cristal, con el objeto de que los niveles de CaO en exceso presente en el producto sean bajos, será necesario controlar por análisis el P_2O_5 de la solución.

Puede obtenerse un Fosfato Bicalcico defluorado, mediante un control riguroso de las condiciones de precipitación del fluor, con niveles de fluor menores de 0.18 % y conteniendo 40 % de P_2O_5 total y una alta solubilidad en Citrato.

BIBLIOGRAFIA

- "Les Phosphates de chaux Sédimentaires"
por: Lucien Cayeux

- "Tratado de Química Analítica"
por: F. P. Treadwell

- "Métodos de Análisis"
por: Phosphate Florida Company

- "Enciclopedia de Tecnología Química"
por: Raymond E. Kirk - Donald F. Othmer