



# Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniero Químico

***Variante de obtención de Fosfato Mejorado a partir de la aplicación de Ácido Sulfúrico a la Roca Fosfórica Cubana para la producción de fertilizantes NPK.***

**Autor: Yaimelis Martínez Faz**

**Tutor: MSc. Camilo Cabrera Acevedo**

**Consultante: MSc. Eduardo Gerónimo Catalá**

*Curso 2009- 2010.  
"Año 52 de la Revolución".*

**Página de Aceptación**

**Nota de aceptación.**

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Presidente del Tribunal

---

Firma

---

Miembro del Tribunal

---

Firma

---

Miembro del Tribunal

---

Firma

---

Miembro del Tribunal

---

Firma

## Declaración de Autoridad.

Declaro ser la única autora de este Trabajo de Diploma que lleva como título: **“Variante de obtención de Fosfato Mejorado a partir de la aplicación de Ácido Sulfúrico a la Roca Fosfórica Cubana para la producción de fertilizantes NPK”** y autorizo a la Empresa Rayonitro en conjunto con la Universidad de Matanzas a hacer uso del mismo cuando lo estimen convenientemente.

---

Firma

**Pensamiento**

***“Los estudiantes son obreros: unos trabajan la industria: otros trabajan la razón”.***

**José Martí**

## **Dedicatoria**

Dedico este trabajo de Diploma a mi pequeña hija Onaysi de quien recibí el mayor apoyo y los más grandes sacrificios.

## **Agradecimientos**

En este pequeño espacio quiero darles millones de gracias, y no alcanzarían todas, .....GRACIAS,

- Ø A mi esposo quien de manera extraordinaria me brindo su apoyo durante toda mi carrera.
- Ø A mi madre quien a pesar de no creer posible realizar este sueño me brindo su apoyo.
- Ø A mi tutor, Camilo, por su paciencia, y ayuda en la elaboración de este trabajo de Diploma.
- Ø A todos mis compañeros de aula.
- Ø A mis compañeros de la Empresa Rayonitro, por ayudarme durante toda la carrera de manera incondicional.
- Ø A todos los profesores que de una forma u otra tuvieron que ver con mi formación como ingeniero, y en la realización de este trabajo de diploma.
- Ø En Fin,a todos, los que de una forma u otra me han dado lo mejor de sí en cada momento y para ello, TODOS, el MISMO agradecimiento.

GRACIAS A TODOS.

## Resumen

En la producción de fertilizantes de la empresa Rayonitro de Matanzas es necesario emplear materias primas de importación, lo que se dificulta en las actuales condiciones económicas del país. Una vía de solución es el empleo de minerales cubanos.

Las reservas disponibles y las características de la roca fosfórica existente en el yacimiento de Trinidad de Guedes, con un contenido de fósforo que oscila entre un 20 y 26 %, constituye el factor principal que lleva a investigar la solubilización del fósforo presente en ésta, como una posible vía para la sustitución de Superfosfato Triple y Fosfato Diamónico de importación, carentes en estos momentos.

Se selecciona la variante del tratamiento de la roca fosfórica con ácido sulfúrico para obtener un Fosfato Mejorado.

Con esta aplicación se puede obtener un Fosfato Mejorado o Magma con valores considerables de fósforo soluble cercanos a 50 % del total (expresado como  $P_2O_5$ ), que es factible para ser empleado en la producción de fertilizantes NPK.

El diseño experimental factorial multinivel arrojó que los valores óptimos fueron: concentración de ácido sulfúrico de 65% y tiempo de residencia de 10 min y que ambas variables estudiadas son significativas.

Se propone realizar la reacción entre la roca fosfórica y el ácido sulfúrico en un proceso previo antes de entrar al amoniatador- granulador para lograr una mayor solubilización del fósforo y la protección del equipo.

La sustitución de las importaciones por el empleo de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes alcanza valores de más del millón de pesos convertibles (CUC) anualmente.

## **Abstract**

In the production of company fertilizers Rayonitro of Matanzas is necessary to use raw materials of importing, that becomes difficult in present-day conditions cheap to run of the country. A road of solution is mineral Cuban's job.

The available stock and the characteristics of the phosphorous existent rock at Trinidad's deposit of Guedes, with a contents of match that oscillates between a 20 and 26 %, constitutes the unit factor that takes to investigate the solubilization of the present match in this, like a possible road for Super phosphate Triple's substitution, and Phosphate Diammonic of importing, empty in these moments.

The variant of the treatment of the phosphorous rock with sulfuric acid to obtain a Phosphate better is selected.

With this application he can get a Phosphate better or Magma with considerable moral values from soluble match close to 50 % of the total ( expressed like  $P_2O_5$  ), being the production of fertilizers feasible, that it is for NPK.

The experimental design multilevel factorial yielded that optimal moral values were 65 %'s concentration of sulfuric acid and time of residence of 10 min and than both studied variables are significant.

The granulator to achieve a bigger solubilization of the match and the team's protection proposes accomplishing the reaction among the phosphorous rock and the sulfuric acid in a previous process before entering the ammoniate -granulator. The substitution of imports for the job of Trinidad's Rock Phosphoric attains moral values of over million convertible weights (CUC) annually.

## Índice

<b>Introducción</b> .....	1
<b>Capítulo 1. Análisis Bibliográfico</b> .....	4
1.1 Rocas Fosfóricas (RF) .....	4
1.2 Rocas fosfóricas cubanas. ....	4
1.3 Principales depósitos en el mundo. Características principales de Rocas Fosfóricas importadas.....	6
1.4 Reactividad de la Rocas Fosfóricas.....	7
1.5 Utilización de las Roca Fosfórica en la Agricultura.....	8
1.6 Tratamientos aplicados a la Roca Fosfórica para extraer el fósforo presente en ella.....	10
1.7 Ácido Sulfúrico.....	11
1.8 Los fertilizantes.....	12
1.8.1 Fertilizantes Fosfatados.....	12
1.8.1.1 Superfosfato normal.....	13
1.8.1.2 Superfosfato Triple.....	14
1.8.1.3 Fosfato de amonio .....	14
1.8.2 Fertilizantes NPK .....	15
1.9 Descripción del Proceso Tecnológico Actual del Fertilizante Granulado en la Empresa Rayonitro.....	15
1.10 Mercado de los fertilizantes.....	18
1.11 Impacto de los fertilizantes fosfóricos en el medioambiente.....	20
1.11.1 Efectos beneficiosos .....	20
1.11.2 Efectos perjudiciales.....	20
1.12 Conclusiones parciales.....	21
<b>Capítulo 2. Materiales y Métodos</b> .....	22
2.1 Caracterización de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes.....	22
2.1.1 Caracterización química desarrollada en los laboratorios del CIIQ.....	23
2.1.2 Caracterización físico- química desarrollada en los laboratorios de la empresa Rayonitro.....	24
2.2 Solubilización del fósforo y obtención del Magma.....	25
2.2.1 Caracterización del Ácido Sulfúrico.....	25

2.2.2 Cálculo de la relación Ácido/Roca.....	25
2.2.3 Cantidad de agua de dilución.....	27
2.3 Selección de las variables a estudiar.....	27
2.3.1 Granulometría:.....	28
2.3.2 Temperatura.....	28
2.3.3 Velocidad de Agitación.....	28
2.3.4 Tiempo de residencia.....	28
2.3.5 Concentración del ácido.....	29
2.4 Realización de ensayos químicos y obtención del Magma (Fosfato Mejorado). ....	30
2.5 Determinación analítica de la concentración de fósforo. ....	30
2.6 Selección del diseño experimental .....	31
2.7 Materiales Empleados.....	33
2.8 Formulación del fertilizante NPK.....	34
2.9 Conclusiones parciales .....	36
<b>Capítulo 3. Análisis de Resultados</b> .....	37
3.1 Caracterización de la Roca Fosfórica desarrollada en los laboratorios del CIIQ y de la Empresa Rayonitro. ....	37
3.2 Influencia de la velocidad de agitación. ....	39
3.3 Comportamiento del Tiempo de residencia y la Concentración del ácido. ....	39
3.4 Procesamiento estadístico .....	41
3.5 Evaluación de la solubilización del fósforo.....	43
3.6 Formulación del NPK. ....	44
3.7 Cálculo Económico .....	46
3.8 Propuesta preliminar de instalación.....	47
3.9 Conclusiones parciales .....	49
<b>Conclusiones</b> .....	50
<b>Recomendaciones</b> .....	51
<b>Bibliografía</b> .....	52

## Introducción

El hombre desde tiempos ancestrales ha tenido que buscar formas de alimentación para sobrevivir. Sin dudas que la aparición de la agricultura como fuente de suministro de insumos alimenticios fue un gran acierto. Pero a medida que el tiempo transcurre, la población aumenta y los sitios aptos para cultivo requieren incrementar su producción para satisfacer las necesidades de la humanidad. La situación económica y social del mundo en la época actual, así como la incidencia de factores climatológicos y el deterioro del medio ambiente ha hecho cada vez mayor la necesidad de expandir la industria de los fertilizantes para incrementar rápidamente la producción agrícola.

Los fertilizantes son sustancias que contienen nutrientes necesarios para el crecimiento de las plantas. El suelo contiene varios elementos químicos imprescindibles para el crecimiento y desarrollo de los cultivos, uno de los más importantes es el fósforo. Una disminución del contenido de este componente, provocado por la explotación continua de los terrenos, genera problemas de producción y calidad.

Desde inicios de los años 90 del pasado siglo la agricultura cubana enfrenta un déficit de insumos de fertilizantes respecto a los años 80; el consumo de fertilizantes químicos se redujo en 11 veces, siendo la causa fundamental la disminución en la importación de las materias primas para su producción, debido a la falta de financiamiento para su adquisición en el exterior, el incremento sostenido de los precios en el Mercado Internacional, además del recrudecimiento constante del bloqueo (Suárez y Suárez 2007). Una de las materias primas deficitarias son las portadoras de fósforo.

La empresa Rayonitro de Matanzas, única en el país dedicada a producir fertilizantes completos (NPK), ha reducido casi la totalidad de su producción debido a lo anteriormente expuesto; por lo que sus técnicos e investigadores tienen la tarea de buscar alternativas encaminadas a la solución de tales

dificultades valorando la sustitución de materias primas de importación por minerales existentes en Cuba, para suplantar parte de los nutrientes que necesitan los fertilizantes, así sustituir importaciones y lograr satisfacer en mayor medida la demanda, alcanzando una disminución en los costos, principalmente los que erogan divisas al país.

La cercanía a una de las más importantes reservas de fósforo del país, el Yacimiento de Roca Fosfórica, de Trinidad de Guedes, perteneciente al Municipio de Unión de Reyes, a sólo 36 km de la planta de fertilizantes, además de las propiedades físico - químicas de este mineral motivaron el interés de investigar a escala de laboratorio la solubilización total del fósforo presente en esta roca fosfórica, como una posible vía para la sustitución del Superfosfato Triple (SFT) o Fosfato Diamónico (DAP) ambas portadoras de fósforo y materias primas importadas.

De las posibles vías para obtener de forma soluble el fósforo de la roca, una de las más empleadas es haciéndola reaccionar con ácido sulfúrico, para lo cual se aprovecha la existencia en la empresa de una planta de producción de este ácido. No obstante, se desconoce el rendimiento que podría alcanzarse en cuanto al porcentaje de fósforo soluble que podría obtenerse y los detalles relacionados con las principales variables de producción.

Teniendo en cuenta los aspectos anteriores se formula el siguiente **problema científico**:

***Se desconoce si el tratamiento de la Roca Fosfórica del Yacimiento de Trinidad de Guedes con Ácido Sulfúrico permite obtener un Fosfato Mejorado para ser empleado en la producción de fertilizantes NPK.***

Como vía para solucionar este problema se puede formular la siguiente:

**Hipótesis.**

***Si se aplica tratamiento a la Roca Fosfórica del Yacimiento de Trinidad de Guedes con Ácido Sulfúrico se puede obtener un Fosfato Mejorado, para la producción de fertilizantes NPK.***

Teniendo en cuenta lo anterior, se propone como **objetivo general:**

***Proponer una variante de obtención de un Fosfato Mejorado a partir de la aplicación de Ácido Sulfúrico a la Roca Fosfórica del Yacimiento de Trinidad de Guedes para la producción de fertilizantes NPK.***

Para dar cumplimiento al objetivo general deberán ser acometidas las siguientes **tareas:**

- 1. Análisis bibliográfico sobre el tema a investigar.***
- 2. Caracterización de la Roca Fosfórica del Yacimiento de Trinidad de Guedes que se utiliza como materia prima.***
- 3. Determinación de la influencia de las principales variables.***
- 4. Realización de ensayos químicos. Determinación analítica de la concentración de fósforo.***
- 5. Análisis de los resultados.***
- 6. Elaboración del informe final.***

## **Capítulo 1. Análisis Bibliográfico**

### **1.1 Rocas Fosfóricas (RF)**

Esta es la principal fuente de Fósforo en la Industria de los Fertilizantes, apareciendo los minerales fosfóricos mayormente como Apatita amorfa o cristalina, siendo una de sus variedades principales el calcio hidroxilapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (Sauchelli, 1965; EFMA, 1997). El precio de este mineral depende en gran medida de las variaciones de los costos de transportación y este a su vez del lugar de origen y destino (Sauchelli, 1965), así como otras propiedades de interés como son: el contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , la reactividad, la granulometría y el contenido de impurezas como óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), materia orgánica y arcillas.

Después de extraída la Roca Fosfórica, pasa por un proceso de beneficio, existiendo para ello diferentes tecnologías a utilizar, donde se elimina en gran medida la materia orgánica, arcillas, los óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), incrementándose con ello el contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en el mineral.

Los yacimientos más importantes de este mineral se localizan internacionalmente en Marruecos, Túnez, Argelia, Rusia (Península de Kola), Estados Unidos (Carolina del Norte, Tennessee, Florida e Idaho) y México entre otros.

### **1.2 Rocas fosfóricas cubanas.**

En Cuba se han desarrollado en los últimos años investigaciones geológicas que han posibilitado detectar Yacimientos de Roca Fosfórica; se conocen seis yacimientos, La Pimienta (Pinar del Río), Loma Candela y Meseta Roja (La Habana), Trinidad de Guedes (Matanzas), Higuanojo (Sancti Spiritus) y Cañada Honda (Holguín) dadas la propiedades y cantidades de algunos de estos yacimientos ha sido posible su utilización en la agricultura. (Lima, 1980).

Los yacimientos Loma Candela y Meseta Roja son verdaderamente calizas fosfatadas, es decir, poseen altos contenidos de carbonato de calcio, de ahí que su beneficio resulte costoso y se considere que no es factible económicamente en

la actualidad su explotación para producir industrialmente fertilizantes fosfóricos. Los de Higuanojo y Cañada Honda prácticamente sólo han sido estudiados desde el punto de vista geológico.

El yacimiento La Pimienta se explotó hasta finales de los años 80, fundamentalmente para producir Superfosfato en la planta Mezclado Habana ubicada en el municipio habanero de Regla. Se trataba de una Roca Fosfórica de poca reactividad. El más importante es el de Trinidad de Guedes el cual está bien caracterizado y que en la actualidad se explota. (Fernández y Prado, 1998).

Los yacimientos fundamentales son los de “La Pimienta”, y “Trinidad de Guedes”. Los potenciales de estos Yacimientos de Fosforitas se presentan en la Tabla 1. (ONRM, 1996)

**Tabla 1.1 Potenciales de los Yacimientos de Fosforitas en Cuba.**

Yacimiento	Reservas ( $10^3$ Tm)		Composición Química (%)		
	Probadas	Probables	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Trinidad de Guedes.	294.77	—	27.88	11.72	20.42
	-	169.00	22.32	13.23	43.00
La Pimienta.	219.90	-	20.98	4.85	-
		153.18	13.89	-	-

R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Refiere óxidos de Hierro y Aluminio

El yacimiento de Trinidad de Guedes en la actualidad, es el que ofrece mayores perspectivas para su explotación, debido a su cercanía con la Empresa Rayonitro (36 km), así como las características de la Roca Fosfórica (contenido de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 25.88 % sin beneficio), el cual lo hace atractivo.

La Roca Fosfórica después de procesada (molienda, extracción y secado) es transportada a la empresa donde se almacena para su posterior uso.

### 1.3 Principales depósitos en el mundo. Características principales de Rocas Fosfóricas importadas.

Los minerales fosfatados ocurren en varias formaciones geológicas: deposiciones ígneas, sedimentarias y metamórficas. También es posible encontrar depósitos, generalmente pequeños, de fosfatos del tipo guano.

Las rocas ígneas se forman por cristalización de minerales primarios a partir del magma fundido. Los yacimientos Khibina en la península de Kola, este de Uganda y el Palabora en Sudáfrica, de los mayores depósitos de fosfatos que se han descubierto, son de origen ígneo y totalizan alrededor del 15 % de la producción mundial de fosfatos.

**Tabla 1.2 Principales reservas de roca fosfórica en el mundo.** (Fuente: US Bureau of Mines,2001)

País	Reservas	Reservas base
	1 000 toneladas	
Estados Unidos	1 000 000	4 000 000
China	500 000	1 200 000
Israel	180 000	180 000
Jordania	900 000	1 700 000
Marruecos y oeste del Sahara	5 700 000	21 000 000
Senegal	150 000	1 000 000
Sudáfrica	1 500 000	2 500 000
Togo	30 000	60 000
Túnez	100 000	600 000
Federación Rusa	150 000	1 000 000
Otros países	1 200 000	4 000 000

La Roca Fosfórica es el punto de partida para todos los fertilizantes fosfóricos minerales. Con pocas excepciones, los mayores depósitos de Roca Fosfórica del mundo son directa o indirectamente de origen sedimentarios. Las reservas mundiales están estimadas en un rango de 30 a 50 billones de toneladas, referidas a los depósitos que pueden ser explotados económicamente con las limitaciones de las tecnologías existentes. El descubrimiento de un depósito de Roca Fosfórica no implica que el fosfato exista en una forma, cantidad o calidad que sea técnica o económicamente factible producir fertilizantes fosfóricos.

Para las producciones de Fertilizantes Complejos en Rayonitro, Cuba ha tenido que importar Roca Fosfórica de varios países entre los cuales se encuentran Marruecos, Rusia (Apatita de Kola), Argelia y Túnez, presentándose en la Tabla 3 las características principales de algunas de ellas. (EFMA, 1997).

**Tabla 1.3 Características de Rocas Fosfóricas importadas.**

<b>Origen</b>	<b>% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>% CaO</b>	<b>% F<sup>-</sup></b>	<b>% R<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
Florida	34.3	49.8	3.9	2.2
Kola	38.9	50.5	3.3	0.7
Túnez	30.0	46.12	2.77	1.16
Marruecos	33.4	50.6	4.0	0.6

R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Refiere óxidos de Hierro y Aluminio

#### **1.4 Reactividad de la Rocas Fosfóricas.**

La reactividad es una propiedad intrínseca de las Roca Fosfórica, la cual influye en el rango de la reacción con los diferentes reactivos (Sauchelli, 1965; Menon, 1991; Chien, 1995). Esta propiedad está muy influida por otros factores como son: la fineza del grano, la naturaleza del reactivo, el tiempo de contacto, la temperatura, la presión y la agitación entre otros factores.

Bajo condiciones uniformes es de esperar que la extensión de la reacción varíe proporcionalmente con el área superficial y el tiempo de contacto, de este modo, "A" gramos de una sustancia es disuelto desde "w" gramos de roca que tiene un área de superficie específica "s" (m<sup>2</sup>/g) por un volumen estándar de solvente en un tiempo convenientemente corto "t" entonces se prevé que toda la superficie de la Roca Fosfórica es inicialmente contactada por el reactivo, lo cual viene dado por las expresiones siguientes:

$$A = r \cdot s \cdot w \cdot t. \quad (\text{ec. 1.1})$$

$$R = (r \cdot s) = A / (w \cdot t) \quad (\text{ec. 1.2})$$

Donde  $r$  es el factor de proporcionalidad y expresa la fracción de roca reaccionando por unidad de área de superficie y  $R$  es la reactividad.

En la Tabla 4 se presentan resultados de reactividad o solubilidad de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes y otras procedentes de diferentes países, lo cual puede permitir comparar la reactividad de las mismas, utilizándose como indicador las solubilidades del  $P_2O_5$  en Ácido Cítrico y Citrato de Amonio, no obstante debe tenerse presente que el tamaño de grano de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes utilizado es mayor que el resto de las Rocas Fosfóricas, ello indica que la Reactividad de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes es comparable con varias Rocas Fosfóricas internacionales .

**Tabla 1.4 Reactividad de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes y otros países.**

<b>Roca Fosfórica</b>	<b>% <math>P_2O_5</math> Total</b>	<b>% Solubilidad en Citrato de Amonio</b>	<b>%Solubilidad en Ácido Cítrico</b>
Apatita	37.7	1.5	4.9
Idaho	33.0	4.5	19.5
Tennessee Brown	34.5	5.1	13.8
Florida	31.1	10.4	22.7
Curacao	37.9	11.9	33.8
Túnez	29.46	16.4	37.2
Trinidad de Guedes	27.18	15.2	26.5

### **1.5 Utilización de las Roca Fosfórica en la Agricultura.**

El fósforo es un nutriente imprescindible en toda producción agrícola para elevar el rendimiento, lo que ha motivado el desarrollo de la industria de Fertilizantes Fosfatados. Este elemento es absorbido por las plantas como iones  $H_2PO_4^-$  y  $HPO_4^{2-}$  presentes en la solución del suelo. Sin el uso de fertilizantes portadores de  $P_2O_5$ , la realimentación del suelo con iones fosfato depende de la liberación por

parte de compuestos nativos como Apatitas, fosfato de Al y Fe, del fosfato de la fracción arcilla o de la materia orgánica del suelo. El grado de liberación de los iones  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  al suelo dependerá de la solubilidad del fosfato que los contenga, del pH del suelo (AGRO TEMARIO de ISUSA, 1997) y de la flora bacteriológica existente en él (Ghani, 1994), entre otros factores.

El alto precio de los fertilizantes ha provocado la búsqueda de nuevas alternativas para aportar  $\text{P}_2\text{O}_5$  a los suelos como son los fosfatos naturales y los fosfatos parcialmente solubilizado (Pelovsky, 1995), realizándose estudios para el uso de la Roca Fosfórica como fertilizante de aplicación directa (Reprint, 1995), esta alternativa ha reducido el costo del mejoramiento en los suelos posibilitando una fuente de suministro económica de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . No obstante, cuando la reactividad de la Roca Fosfórica es baja o el pH del suelo no es lo suficientemente bajo, esta opción no da resultado (Rajan, 1992; Butegwa, 1996)

Se establece que una Roca Fosfórica para ser aplicada directamente debe poseer no menos de 11 % de fósforo total, al menos 55 % del fósforo total debe ser soluble y el 95 % de las partículas deben ser menores de 63  $\mu\text{m}$ . De acuerdo a estas regulaciones, muy pocas Rocas Fosfóricas pueden ser aplicadas directamente y que resulten eficiente agronómicamente (Pérez y Truong, 1991).

Los mejores resultados se han obtenido al emplearse Rocas Fosfóricas reactivas, en cultivos de ciclo largo y en suelos con características propicias para su aplicación: suelos ácidos, deficientes en fósforo y calcio intercambiable y alta capacidad de adsorción de fósforo (Chien et al. 1985; Rajan et al., 1992). En tales casos la solubilización parcial de la Roca Fosfórica o su compactación con Superfosfatos Simple o Triple parecen ser las alternativas más económicas y atractivas.

Más del 80% de la producción mundial de Roca Fosfórica es usada en la producción de fertilizantes.

## **1.6 Tratamientos aplicados a la Roca Fosfórica para extraer el fósforo presente en ella.**

La roca fosfatada es fuente de toda la industria del fósforo, para lograr un óptimo de aprovechamiento del fósforo presente en ella es necesario degradar su estructura, este proceso puede realizarse por dos vías de descomposición.

Vía húmeda (fertilizantes)

Vía térmica (fósforo y derivados)

La descomposición por vía ácida o húmeda, se puede desarrollar por dos vías, degradación con  $H_2SO_4$  degradación con  $H_3PO_4$ .

La degradación con  $H_2SO_4$  o acidulación de la roca parcial o total es la solución excepcionalmente satisfactoria para lograr químicamente la conversión del fósforo presente en la roca fosfórica a formas aprovechables por las plantas.

La descomposición por vía térmica seca se realiza a la roca fosfórica sin aditivos a muy altas temperaturas en hornos eléctricos (1000 C) por períodos de tiempos entre cinco y siete horas lo que permite romper la estructura cristalina e incrementar la solubilidad del material, aumentando el porcentaje de fósforo asimilable para las plantas. Es un tratamiento importante por sus altos resultados químicos considerando ventajosa la gran variabilidad en las propiedades físicas, químicas y cristalográficas de las rocas, este proceso se desarrolla cada vez menos pues resulta demasiado costoso. Los fosfatos obtenidos de este proceso se llaman fosfatos térmicos y tienen un porcentaje de fósforo total y soluble significativo.

Otros tratamientos a aplicar pueden ser también la incubación con diferentes materiales orgánicos y la compactación con otros fertilizantes, aunque los resultados no son muy ventajosos.

## 1.7 Ácido Sulfúrico.

El ácido sulfúrico es el reactivo químico más usado en el mundo, es un reactivo muy utilizado por ser un ácido fuerte y un agente oxidante. Puede resultar muy tóxico a altas concentraciones en disolución acuosa se disocia fácilmente en iones hidrógeno ( $H^+$ ) e iones sulfato ( $SO_4^{2-}$ ). Cada molécula produce dos iones  $H^+$ , o sea que el ácido sulfúrico es dibásico. Sus disoluciones diluidas muestran todas las características de los ácidos: conducen la electricidad, neutralizan los álcalis, corroen los metales activos. Su acidez depende de la concentración, esta propiedad le otorga reactividad con los metales y sus óxidos, a temperatura ambiente es un oxidante suave, pero concentrado y caliente su acción es bastante agresiva. (NEIB 2591-58:09)

Muy concentrado (a más del 93%) no actúa sobre el hierro, propiedad que se aprovecha para su transportación la cual se realiza generalmente en tanques cisternas de acero.

Es un deshidratante enérgico, actúa sobre muchos compuestos orgánicos, extrayendo agua de estos. Por su acción deshidratante, así como su poder de oxidación este ácido concentrado destruye los tejidos orgánicos.

La mayor parte del ácido sulfúrico es usado por la industria fertilizante para convertir rocas fosfáticas a fosfato soluble, el ácido que se emplea en la producción de fertilizantes NPK en la Empresa Rayonitro es producido en la propia empresa única productora en Cuba además de la planta existente en Moa-Niquel la cual produce para su auto abastecimiento, esto facilita su adquisición y disminuye los costos de transportación, manipulación y embalaje.

Algunos plásticos, caucho y revestimientos pueden ser descompuestos por la presencia de este ácido.

El azufre o piedra inflamable como también es llamado es la materia prima fundamental para producir el ácido sulfúrico, es un elemento no metálico, de

color amarillo pálido. Se encuentra en el grupo XVI del sistema periódico, su número atómico es 16 y su masa atómica 32,066.

El azufre utilizado como materia prima para la producción de ácido sulfúrico que se empleó para el desarrollo de esta investigación es un derivado de la producción de petróleo de nuestra provincia (Varadero).

## **1.8 Los fertilizantes.**

Los fertilizantes ya sean químicos u orgánicos son productos que se agregan al suelo con el objetivo de aportar los nutrientes que contienen.

Para su eficiente aplicación es importante conocer características de los suelos como el pH, pues determina la solubilidad y disponibilidad del fertilizante. Los que presentan mayor solubilidad se usan en cultivos anuales, y los que poseen baja solubilidad se usan para cultivos de varios años, permaneciendo latente en el suelo por largo tiempo. Las raíces vegetales pueden absorber muchos elementos minerales del medio, estos suelen clasificarse como mayores y menores. Los mayores son aquellos que se requieren en cantidades significativas, (Nitrógeno, Fósforo, Potasio (esenciales), Azufre, Calcio, Magnesio), los menores son los que se requiere tan solo pequeñas porciones Hierro, Zinc, Manganeso, Cobre, Boro, Molibdeno, Cloro.

Los abonos atendiendo a su composición química y métodos de obtención se clasifican en fertilizantes completos (NPK), mezclados, complejo, fosfatados, nitrogenados, potásicos entre otros. En este capítulo analizaremos las características y forma de obtención de los fertilizantes fosfatados y completos, por su contenido de fósforo.

### **1.8.1 Fertilizantes Fosfatados.**

Hay de distintos tipos. Ellos difieren entre sí en su grado de solubilidad. Este es un factor muy importante ya que el aprovechamiento que hacen los vegetales del fósforo presente en estos fertilizantes depende justamente de esta propiedad.

El grado de aprovechamiento de los fertilizantes fosfatados se suele estimar basándose en su solubilidad en agua y ácido cítrico o citrato de amonio. De este modo, dentro del contenido total de fósforo de un fertilizante, se debe distinguir entre aquel que es soluble en agua, aquel que es soluble en reactivos cítricos o citrato de amonio y aquel que es insoluble en ambas situaciones anteriores.

Sobre la base de lo anterior, se reconocen tres tipos de fosfatos, de acuerdo a su aprovechamiento:

Aquellos altamente solubles en agua, como los fosfatos de aluminio y los superfosfatos.

Aquellos poco solubles en agua pero solubles en ácido cítrico o citrato de amonio. Entre estos se encuentran los fosfatos Rhenania, el fosfato dicálcico BIFOS, Escorias Thomas y otros.

Aquellos poco solubles en los reactivos ácido cítrico o citrato de amonio, como son los superfosfatos naturales entre los cuales están los hiperfosfatos (fosforitas molidas) y las harinas de huesos.

#### **1.8.1.1 Superfosfato normal.**

Para producir Superfosfato normal se emplea la roca fosfórica, la cual es insoluble en agua, y por lo tanto el fósforo no se encuentra disponible para uso agrícola. Si se aplica al suelo directamente roca fosfórica finamente molida hay una lenta conversión del fósforo a una forma soluble. Sin embargo, por lo general, antes de que la roca fosfórica pueda utilizarse como fertilizante es indispensable tratarla en alguna forma para convertir el fósforo a una forma soluble.

El método clásico es el de acidulación de la roca con ácido sulfúrico para producir superfosfato normal, reacción que puede representarse de la siguiente manera: (Kirk y Othmer, 1960.)



### 1.8.1.2 Superfosfato Triple.

Aun cuando el ácido sulfúrico es el reactivo más barato que se puede emplear para acidular la roca fosfórica, para la fabricación de Superfosfato Triple se emplea ácido fosfórico, se obtiene un producto mucho más concentrado la utilización de ácido sulfúrico tiene la desventaja de que el  $P_2O_5$  disponible en el producto es aproximadamente del 20% debido a las grandes cantidades de sulfato de calcio que se forman en la reacción.

La reacción es la siguiente:



La mayor parte del superfosfato triple se fabrica empleando ácido fosfórico del proceso húmedo porque es más barato que el ácido obtenido en el arco eléctrico. La concentración teórica del ácido requerida para el superfosfato triple es del 88% de  $H_3PO_4$ .

Dependiendo del tipo de roca y de la concentración del ácido fosfórico que se usen, el superfosfato triple contiene de 40 a 49% en peso de  $P_2O_5$  disponible. Esto representa más del doble de la concentración en el superfosfato normal. Cuando el producto debe enviarse a distancias considerables no hay duda que el superfosfato triple es más económico desde el punto de vista del productor y del consumidor. (Kirk y Othmer, 1960.). En la actualidad, parece ser que existe una tendencia al uso de fertilizantes más concentrados.

### 1.8.1.3 Fosfato de amonio

El Fosfato de amonio es otro de los fertilizantes fosfóricos más usados e importantes por su composición química.

Existen tres tipos de fosfatos de amonio: monoamónico, diamónico y triamónico. El primero es un fertilizante soluble con un valor nutriente doble, ya que aporta alrededor de un 11% en nitrógeno y un 48% en  $P_2O_5$ . Se obtiene a partir de la

neutralización de amoníaco con ácido fosfórico. Su fórmula química es  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Por su contenido amoniacal genera un efecto ácido en el suelo.

El fosfato diamónico (DAP) por su parte, posee un 18% de N y un 46% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y tiene por fórmula química  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Es el más soluble de todos y su contenido en fósforo es totalmente aprovechable. Es de carácter ácido. Se fabrica a partir de solución monoamónica, ácido fosfórico y amoníaco.

El tercer y último caso es el triamónico, pero su uso no es común como fertilizante. Su fórmula química corresponde a  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ .

### **1.8.2 Fertilizantes NPK**

El fertilizante NPK es un abono completo producido mediante la amoniación-granulación de mezclas de superfosfatos con otras materias primas sólidas y líquidas, es el principal portador de nitrógeno, fósforo y potasio a los suelos y para algunos cultivos específicos de magnesio. El nitrógeno presente en él se encuentra en forma de sulfato de amonio y fosfato amoniacal, el fósforo en forma de fosfato amoniacal, fosfato dicálcico y fosfato tricálcico. Es un producto para uso exclusivo de la agricultura y su dosificación se hará de acuerdo a lo orientado por el profesional facultado, no puede ser utilizado para la alimentación animal.

### **1.9 Descripción del Proceso Tecnológico Actual del Fertilizante Granulado en la Empresa Rayonitro.**

En la Empresa Rayonitro de Matanzas, se produce el Fertilizante Granulado (NPK) (NEIB 2951-55-2009), utilizando la tecnología TVA (Tennessee Valley Authority) implantada en nuestro país desde los años 40, estando ubicada inicialmente en Ciudad de la Habana (Regla) siendo trasladada en 1968 para su ubicación actual.

El proceso (*Figura 1*) consta de las operaciones siguientes:

- \*Reacción-Granulación
- \*Secado
- \*Enfriamiento
- \*Clasificación granulométrica

- \*Trituración
- \*Separación de polvos

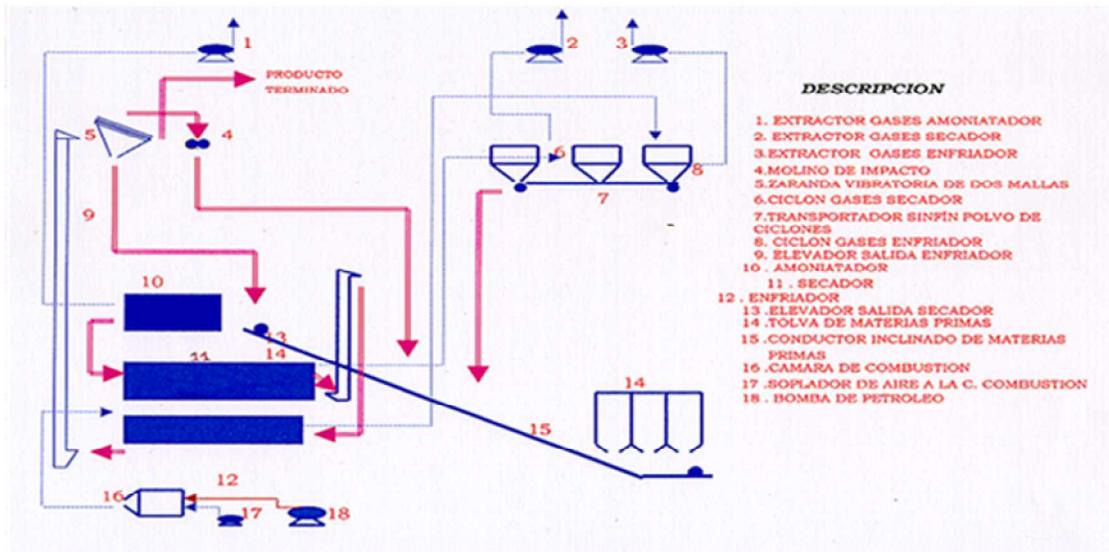


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de fertilizantes Granulados

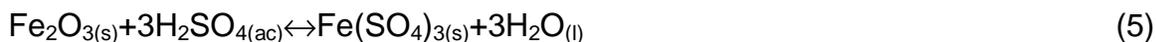
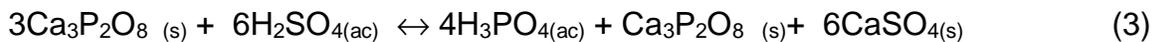
La operación fundamental del proceso (Reacción-Granulación) se lleva a cabo en un Amoniatador-Granulador (A-G), en el mismo (Figura 2) ocurre la mezcla y reacción de las materias primas siguientes:

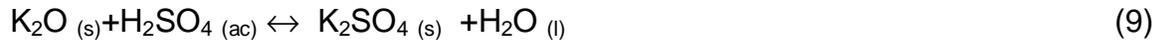
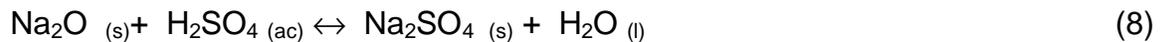
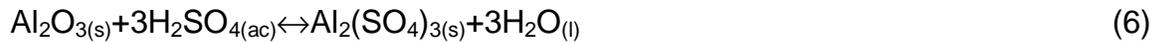
- 1) Roca Fosfórica (aporta  $P_2O_5$ )
- 2) Ácido Sulfúrico (aporta S)
- 3) Sulfato de Amonio (aporta N y S)
- 4) Agua Amoniacal (aporta N)
- 5) Cloruro de Potasio (aporta  $K_2O$ )
- 6) Superfosfato Simple (aporta  $P_2O_5$ )
- 7) Superfosfato Triple (aporta  $P_2O_5$ )
- 8) Sulfato de Potasio (aporta  $K_2O$  y S)
- 9) Magnesita (aporta  $MgO$ ).



Figura 2. Amoniatador Granulador

Reacciones principales: (Sauchelli, 1965; Sauchelli, 1970)





La velocidad de la reacción (Sauchelli, 1965) con Ácido Sulfúrico en el Amoniatador Granulador es gobernada por los siguientes factores:

- 1) Naturaleza de la roca
- 2) Grado de fineza del mineral
- 3) Concentración del ácido
- 4) Proporción Ácido /Roca
- 5) Temperatura del  $\text{H}_2\text{SO}_4$

La selección de la materia prima a utilizar estará en dependencia de la fórmula a elaborar.

En el proceso convencional, la materia prima es pesada en dosificadores gravimétricos, siendo controlados los flujos por un operador, posteriormente es llevada al Amoniatador –Granulador a través de un transportador de bandas, en el que se incorporan otras dos corrientes sólidas, una constituida por el polvo recuperado de los ciclones y otra por el producto fino proveniente de la zaranda eléctrica.

En el Amoniatador –Granulador (Sauchelli 1965), se conjugan la velocidad rotacional del tambor, el tiempo de retención, el área superficial y la solubilización de algunos compuestos químicos, se produce un efecto aglomerante en las partículas sólidas, conllevando esto a la granulación del producto.

A la salida de este equipo el producto tiene una temperatura de 65-75°C y una humedad de un 8-11%. Los gases de reacción son extraídos mediante un extractor de tiro inducido, el cual los envía a la atmósfera a través de una chimenea de 30 m de altura, previo lavado de los mismos.

El producto sólido de la reacción en el Amoniatador –Granulador pasa a un secador rotatorio poniéndose en contacto con una corriente de aire caliente (300-450 °C) a flujo paralelo, con el objetivo de disminuir la humedad.

El aire utilizado proviene de la cámara de combustión, equipo donde este se calienta al mezclarse con los gases producidos por la combustión del Fuel-Oil.

El aire que sale del secador es conducido a los ciclones centrífugos para recuperar el polvo mediante una depuración seca. El polvo recuperado se recicla al Amoniatador –Granulador y el aire es expulsado a la atmósfera.

El producto seco es enviado a un enfriador donde se pone en contacto a contracorriente con una masa de aire a temperatura ambiente, lográndose disminuir su temperatura.

Una vez enfriado, el mismo se alimenta a una zaranda eléctrica vibratoria para efectuar el cribado en tres fracciones. La fracción gruesa (>4.76mm) es llevada a los molinos para su trituración y ulterior reciclaje al Amoniatador –Granulador, la fracción final (<1.19mm) es recirculada directamente al Amoniatador –Granulador y la fracción intermedia (4.76- 1.19mm), que es la deseada, se transporta hacia el almacén de base constituyendo el producto terminado. El aire utilizado en el enfriador es enviado a ciclón centrífugo, para así recuperar el polvo y enviarlo de nuevo al Amoniatador –Granulador.

### **1.10 Mercado de los fertilizantes.**

En el mundo, la producción de Roca Fosfórica (fosfórita) alcanzó para el año 2008 los 141,307 millones de toneladas. Los principales productores mundiales por continente son: por África, Marruecos con 20,792 millones de toneladas; por América, Estados Unidos, con 44,663 millones de toneladas; por Asia, China con 29 millones de toneladas; en el contexto sudamericano, la producción alcanzó los 4,159 millones de toneladas y los principales países productores fueron Brasil, Colombia, Perú y Venezuela, destacando Brasil con 3,823 millones de toneladas.

China es el mayor productor de fertilizantes con el 20,4 por ciento de la producción mundial y uno de los principales exportadores. Otros países con un porcentaje significativo de la producción mundial son: los Estados Unidos, India, Canadá y la Federación Rusa.

En el mundo actual se utiliza generalmente la tecnología de complejo, con el empleo de esta técnica se logra un producto con una uniformidad en cuanto a composición y la granulometría mucho mayor, en nuestro país la tecnología empleada es TVA muy poco empleada en países con altos niveles de desarrollo, aunque se logran fertilizantes con elevados índices de calidad.

En nuestro país se fabrican fertilizantes completos NPK aunque la cantidad está lejos de cubrir la demanda nacional. En el año 2009 se produjeron 9000 toneladas de fertilizantes NPK en la empresa Rayonitro, cifra que está lejos de satisfacer el consumo en nuestro país de este producto.

Las importaciones en el año 2009 alcanzaron las 25000 toneladas de fertilizantes NPK y 10000 de Fosfato Diamónico (DAP) equivalentes a un valor de 20.6 y 12.8 millones de dólares respectivamente; sin duda que estas cifras no son insignificantes. Según información para este año 2010 si no se logra alcanzar la producción nacional planificada será necesario importar 25000 toneladas igual cifra a la del año anterior solo que los precios siguen aumentando.

Nuestro país cuenta solamente con dos plantas productoras de fertilizantes la planta de fertilizantes completos NPK Rayonitro ubicada en la ciudad de Matanzas con una tecnología de los años 50 del pasado siglo por lo que difiere de las actuales técnicas aplicadas en los países desarrollados y otra productora de fertilizantes Nitrogenados la fábrica “Revolución de Octubre” en Nuevitas Camagüey la cual está sometida en la actualidad a un proceso de reparación capital y su tecnología de producción difiere totalmente de la existente en Rayonitro.

## **1.11 Impacto de los fertilizantes fosfóricos en el medioambiente.**

El fósforo es esencial para el crecimiento de las plantas y su aplicación en tierras dedicadas a la agricultura en muchos casos aumenta la producción agrícola. Aunque el fósforo no es un elemento tóxico, la aplicación continuada de fertilizantes fosfóricos puede causar efectos perjudiciales en los medios terrestres.

En cualquier discusión acerca del impacto de los fertilizantes fosfóricos en el suelo y el medioambiente deben considerarse tanto efectos perjudiciales como beneficiosos. Aunque el fósforo directamente no causa efectos perjudiciales en el medio terrestre, la continua aplicación de fertilizantes fosfóricos en tierras agrícolas puede elevar las cantidades de elementos contaminantes tales como cadmio, uranio y radio entre otros (Sharpley y Menzel, 1989).

### **1.11.1 Efectos beneficiosos**

El uso racional de los fertilizantes fosfóricos permite alcanzar adecuadas producciones de alimentos y fibras para el consumo doméstico. Además, permite sostener la producción en un área reducida. También se emplean para establecer una cubierta vegetal en suelos infértiles y erosionados lo cual reduce el transporte de agua, suelo y nutrientes en las aguas de escorrentía superficial. Se emplean en el establecimiento y regeneración. Por consiguiente, desde un punto de vista económico y ambiental, los fertilizantes fosfóricos poseen una beneficiosa función.

Recientemente Bogdevitch et al. (2002) y Kuznetsov et al. (2002) han demostrado que la aplicación de RF Polpino reduce los contenidos de  $^{137}\text{Cs}$  en plantas crecidas en suelos contaminados con este elemento luego del accidente de Chernobyl.

### **1.11.2 Efectos perjudiciales.**

La aplicación de fertilizantes fosfóricos en suelos puede introducir elementos químicos potencialmente tóxicos en la cadena alimentaria. Esto resulta por la presencia de metales pesados (As, Cd, Cr, Pb y V) como elementos

acompañantes de las Rocas Fosfóricas y a su no eliminación durante el proceso de producción de los fertilizantes.

### **1.12 Conclusiones parciales.**

- \* En Cuba se cuenta con yacimientos de Roca Fosfórica que podrían ser empleadas para la producción de fertilizantes en sustitución de una parte de sus materias primas.
- \* La Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes puede ser empleada de acuerdo a su contenido de fósforo en la obtención de fosfato mejorado (soluble) para ser utilizado en la producción de fertilizantes del tipo NPK.
- \* La cercanía del yacimiento, la reserva y los bajos costos de la Roca Fosfórica Trinidad de Guedes hacen factible la utilización de este mineral en la producción de fertilizantes.
- \* De los tratamientos a aplicar a la Roca Fosfórica para la solubilización del fósforo el más asequible es con ácido sulfúrico por su disponibilidad y el rendimiento que se alcanza.

## **Capítulo 2. Materiales y Métodos.**

Con vistas a lograr un mayor aprovechamiento del contenido de fósforo en la Roca Fosfórica cubana, se estudia la misma para la obtención de un Fosfato Mejorado soluble, mediante tratamiento con Ácido Sulfúrico, llevándose a cabo las siguientes tareas:

1. Caracterización de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes.
2. Determinación de la influencia de las principales variables.
3. Realización de ensayos químicos. Determinación analítica de la concentración de fósforo.

El trabajo experimental para la caracterización de la Roca Fosfórica se desarrollo de forma simultánea en los laboratorios del Centro de Investigaciones de la Industria Química (CIIQ), del Ministerio de la Industria Básica, acreditados internacionalmente y en los laboratorios de la Empresa Rayonitro certificados por las Normas ISO en una primera etapa se desarrollo la caracterización de la Roca Fosfórica “Trinidad de Guedes” , y en una segunda etapa se desarrollaron los ensayos químicos que permitieron la Solubilización del fósforo presente en la roca fosfórica y obtención del Magma esta segunda etapa se desarrolló en el laboratorio de la propia empresa.

### **2.1 Caracterización de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes.**

Para una correcta selección del número y peso de las muestras a emplear en la experimentación se procedió según lo establecido en la norma cubana (*NC28-07-86: Materia Prima y Productos Terminados. Método de muestreo*). Esta norma refiere los procedimientos a seguir para la toma y preparación de muestras de las materias primas a granel para la industria de fertilizantes.

El número de muestras para una cantidad de Roca Fosfórica de (6 500 - 7 000 Kg) almacenadas en el patio de la empresa Rayonitro en pilas cónicas; las muestras

brutas se tomaron de aproximadamente 500 g cada una con ayuda de una pala de muestreo y se realizó por diferentes zonas de la pila (NC28-07).

La muestra bruta se preparó con el objetivo de obtener una muestra reducida y lo suficientemente homogénea, empleando el método de subdivisión por cuarteo, finalmente se obtienen tres muestras, de las cuales una fue enviada al CIQ, y las otras se conservaron en los laboratorios de Rayonitro una para la realización de ensayos químicos y determinación experimental y la otra queda como testigo.

Las tres muestras, fueron envasadas en frascos de vidrio uniformemente cerrados y etiquetados con: Número de muestra, Nombre y Cantidad de producto, Identificación, lugar, fecha y hora de la toma de muestra, Nombre y firma del muestreador.

### 2.1.1 Caracterización química desarrollada en los laboratorios del CIQ.

La caracterización química de la Roca Fosfórica se realizó en el laboratorio químico del Centro de Investigaciones de la Industria Química (CIQ), según las Normas Estatales NC 28-01-1, NC 28-01-2 y NC 28-01-6, este centro acreditado internacionalmente, se encuentra ubicado en el municipio Cerro de la Ciudad de la Habana. En la Tabla 2.1 se muestran los resultados de dicha caracterización:

**Tabla 2.1 Caracterización química de la RF**

Composición Química	%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Total	20.88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.58
CaO	30.34
MgO	2.83
SiO <sub>2</sub>	13.37
CO <sub>2</sub>	2.43
F	1.20
Humedad	6.27

### 2.1.2 Caracterización físico- química desarrollada en los laboratorios de la empresa Rayonitro.

De manera simultánea en los laboratorios de la Empresa Rayonitro se utiliza una de las muestras seleccionadas para el desarrollo eficiente de los siguientes ensayos:

- 1- Determinación granulométrica (NC 28-01-1:83)
- 2- Determinación de humedad (NC 28-01-2:83)
- 3- Determinación de pH (NC 28-01-3:83)

La determinación del contenido de los diferentes tamaños de gránulos en la materia prima (Roca Fosfórica) consiste en un proceso de tamizado empleando tamices Taylor de malla conocida. Se colocan los tamices (5 a 0.1mm) en el vibrador en orden decreciente y se adicionó la muestra previamente pesada en balanza técnica (500 g) se conecta el vibrador por diez minutos.

Al terminar esta operación se procede a determinar la masa del producto final en cada malla. El contenido de cada fracción se calcula por la siguiente expresión:

$$x_i = \frac{m_{fr}}{m_{ft}} * 100\% \quad \text{ec. 2.1}$$

Donde:  $x_i$  - fracción granulométrica

$m_{fr}$  - masa de la fracción retenida

$m_{ft}$  - masa de la fracción total

Contenido de humedad de la materia prima (Roca Fosfórica) se determinó por método gravimétrico. Se pesaron 2 g de la muestra se colocó en la estufa a temperatura de 105 °C, se enfrió en desecadora y se pesó. El contenido de humedad se determinó por la diferencia entre la masa de la muestra antes y después del secado por la siguiente expresión:

$$\text{humedad} = \frac{m - m_1}{m} * 100\% \quad \text{ec. 2.2}$$

Donde: m = masa de la porción de ensayo (g)

$m_1$  = masa de la porción de ensayo seca (g)

pH de la materia prima (Roca Fosfórica) se determina por método potenciométrico, utilizando como reactivos agua destilada y soluciones reguladoras de pH, se pesan 20 g de la muestra, se colocan en vaso de precipitado y se añaden 80 ml de agua destilada, se agita hasta dilución, se filtra para eliminar los sólidos disueltos con papel de filtro y desechando las dos primeras pesadas, se procede a realizar la lectura en el medidor de pH.

## **2.2 Solubilización del fósforo y obtención del Magma.**

Para la solubilización de la Roca Fosfórica se emplea el Ácido Sulfúrico. Las características principales de esta sustancia se muestran a continuación.

### **2.2.1 Caracterización del Ácido Sulfúrico.**

Características físico - químicas:

#### **Datos Físico Químicos**

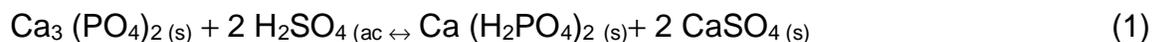
- \* Peso molecular: 98 g/mol
- \* Punto de ebullición a 760 mm Hg: 270 °C
- \* Peso específico: 1,84 g/cm<sup>3</sup>
- \* Densidad 1.83 g/cm<sup>3</sup>
- \* Punto de fusión: 3°C
- \* Presión de vapor a 20°C: 0,001 mm Hg
- \* Miscibilidad en agua a 20°C: miscible en todas proporciones.
- \* Condiciones que le otorgan inestabilidad: no hay.
- \* Reactividad violenta: con materiales orgánicos tales como carburos, cloratos, fulminatos y pieratos, puede fabricar incendios y explosiones. En contacto con metales puede liberar emanaciones tóxicas de SO<sub>2</sub> y H<sub>2(g)</sub> inflamable.

### **2.2.2 Cálculo de la relación Ácido/Roca.**

Para el desarrollo de esta etapa en la investigación fue necesario realizar los cálculos en los que se determinó las relaciones estequiométricas de Ácido

Sulfúrico y Roca Fosfórica necesarias para llevar a cabo la solubilización del fósforo presente en la fosforita, considerando que la estructura de la Roca Fosfórica responde a la del Fosfato Tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ).unido a la de un fluoruro de calcio. Lo cual se demostró por resultados experimentales reportados por el CIIQ para investigaciones realizadas con anterioridad.

Partimos de calcular el ácido estequiométrico necesario para convertir todo el fósforo presente en el mineral en un Fosfato soluble (Winnacker y Weingaertner, 1986), a partir de la reacción siguiente:



En tal sentido se considerará que la Roca Fosfórica responde completamente a la estructura del Fosfato Tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) existente en la misma, por lo que conociendo las masas molares del Fosfato Tricálcico y del Ácido Sulfúrico se calcula la cantidad estequiométrica de cada sustancia, tomando como base de cálculo 100 gramos de Roca Fosfórica, la relación Ácido Sulfúrico /Roca Fosfórica calculada resulto la siguiente 1.18 g ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )/g de Roca.

No obstante, teniendo en cuenta que la Roca Fosfórica está compuesta además por otros óxidos y compuestos que deben reaccionar con el ácido, se considera que esta cantidad estequiométrica será insuficiente, por lo que se procede a calcular la cantidad de ácido necesario para convertir todo el fósforo a una forma soluble. Conocidos los elementos que componen la Roca Fosfórica según lo reportado en el informe del CIIQ y conocidas las respectivas reacciones se calculó procediendo de manera similar al cálculo aplicado para la reacción principal, del consumo de ácido para cada reacción resultó la relación Ácido Sulfúrico /Roca Fosfórica 1.23 g ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )/g de Roca.

Según literatura (Kokuina, 1980) se puede calcular el ácido necesario para convertir todo el  $\text{P}_2\text{O}_5$  del fosfato natural a formas solubles a partir de calcular el necesario para reaccionar con el Fosfato Tricálcico y con el resto de los materiales considerados como impurezas, se consume un gramo de ácido por

cada gramo de ellos presentes en toda la fracción de Roca Fosfórica restante de la fracción del Fosfato Tricálcico aplicando este criterio se obtiene la relación siguiente 1.66 g (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/ g de Roca.

Además se analizaron las relaciones empleadas para la obtención de fosforo soluble a partir de roca fosfórica en las producciones de superfosfato triple y ácido fosfórico por vía humedad.

Se debe obtener todo el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en formas solubles, no debe ser en valores inferiores a 9% para que se pueda usar en la formulación de NPK y que además se pueda manipular con equipamiento convencional en la industria.

### **2.2.3 Cantidad de agua de dilución.**

Se realizaron los cálculos para determinar la cantidad de agua de dilución más adecuada en cada caso, que permitiera obtener la concentración del ácido óptima en la reacción con la fosforita.

En tal sentido se propone no hacer la dilución del ácido previamente, sino calcular la cantidad de agua necesaria para humedecer la fosforita de manera que al añadir el ácido este se diluya hasta la concentración deseada. Lo anterior presupone que en la industria no tenga que hacerse una estación de dilución de ácido, lo cual es muy costoso por los materiales especiales para su fabricación debido a la agresividad del ácido sulfúrico diluido, cuestión que se supera al provocar la dilución a la vez que reacciona con la fosforita, afectando menos el material del reactor.

### **2.3 Selección de las variables a estudiar.**

Los fertilizantes fosforados se producen usualmente solubilizando la roca fosfórica con Ácido Sulfúrico o Ácido Fosfórico, para esta investigación se empleó la solubilización con Ácido Sulfúrico, este ácido es de producción nacional, obtenido en la propia empresa, mientras que el Ácido Fosfórico es importado, por lo que se incrementarían los costos.

Las variables que influyen de manera significativa en la producción de fosfatos son la granulometría de la Roca Fosfórica, la temperatura, la velocidad de agitación, el tiempo de residencia y la concentración del Ácido Sulfúrico.

### **2.3.1 Granulometría:**

La granulometría no fue objeto de estudio, ya que la Roca Fosfórica empleada es beneficiada previamente en una planta ubicada en el yacimiento, y se comercializa con un tamaño de grano menor de 0.4 mm cumpliendo las especificaciones de calidad requeridas para las materias primas a utilizar en la producción de fertilizantes según la NEIB 2591-69:99 Especificaciones de Calidad. Aunque durante el transcurso de esta investigación se corroboraron estos resultados.

### **2.3.2 Temperatura**

El Ácido Sulfúrico se mantuvo en toda la experimentación a temperatura ambiente, apoyándonos en estudios realizados (Fuentes, 1988) en los que se concluyó que la Temperatura del Ácido Sulfúrico no ejerció efectos significativos.

### **2.3.3 Velocidad de Agitación**

Influye además, la velocidad de agitación la cual tomando como punto de partida lo sugerido por (Perry's, 1986), se realizará el estudio de la velocidad de agitación en un rango de 300-500 rpm. Aunque teniendo en cuenta algunas experiencias previas en la planta, se conoce de la posibilidad de formación de una espuma fenómeno no deseable, por lo que puede que haya que experimentar a velocidades superiores.

### **2.3.4 Tiempo de residencia**

El tiempo de residencia se señala de 5 a 20 min (Kendili, 1995) como el idóneo para alcanzar elevados rendimientos en la reacción, aunque en ocasiones a partir de los diez minutos no se observaban variaciones significativas del mismo. Este parámetro es de gran importancia para obtener los resultados de la cinética de la reacción, con la que se podrá trabajar en lo adelante para la conformación del

reactor a escalas superiores, hasta arribar a la escala industrial que es el objetivo de la investigación, aunque no del presente trabajo donde solo se pretende obtener a escala de laboratorio.

Partiendo de las experiencias previas se decidió igualmente conformar los experimentos a tres niveles, siendo seleccionados 5,10, 20 minutos, en donde se observa además del rendimiento de la reacción, otros aspectos como la homogenización y fluidez de la mezcla.

Los experimentos a cada nivel se conformaron como experimentos independientes y no como un único experimento donde se realiza toma de muestra en cada intervalo de tiempo, debido a que la cantidad de muestras a escala de laboratorio no es suficiente para poder realizar los análisis de fósforo que se requieren.

### **2.3.5 Concentración del ácido**

Según estudios anteriores (Cantera, 1999) demostró que no era recomendable trabajar con el ácido sulfúrico a su máxima concentración (98%), pues en la mezcla que se obtiene no se logra el contenido de fósforo soluble necesario y la fluidez no es favorable para su manipulación e incorporación al proceso.

En otros estudios realizados (Cantera,1997) plantea que cuando se utiliza el ácido sulfúrico en concentraciones cercanas a 55% el producto fragua de manera instantánea lo cual se comprobó y se considera un efecto no deseado para el proceso además de no lograrse el contenido de fósforo deseado.

(Winnacker y Weingaertner, 1986) plantean que el valor óptimo de la concentración del ácido sulfúrico para la producción de superfosfatos se encuentra en el rango de entre 62 - 70 %, por lo que se escoge este rango para realizar los experimentos.

Estos valores de concentración podrán ser variables según las características de la roca y los resultados que se deseen obtener. En esta investigación se estudian tres posibles niveles dentro de este rango (62%; 65%; 70%), para realizar los

experimentos a una concentración estándar que reporte los mejores resultados y con la cual se llevarán a cabo las restantes valoraciones.

Se tomará en cuenta como mejor resultado, no sólo la cantidad de fósforo capaz de ser removido de la roca, sino otros parámetros ingenieriles vinculados a la posterior producción en la planta, como la fluidez de la mezcla resultante.

#### **2.4 Realización de ensayos químicos y obtención del Magma (Fosfato Mejorado).**

Para la experimentación se utilizaron el reactor existente en el laboratorio y el agitador de velocidad graduable (Figura 4). Estos equipos se instalaron en la campana extractora de gases del laboratorio para evitar la propagación de los gases en el laboratorio.

Se añadió primeramente la cantidad de Roca Fosfórica prevista para cada experimento, posteriormente se adicionó la cantidad de agua fijada, se comenzó la agitación y de forma lenta se fue añadiendo el Ácido Sulfúrico manteniendo una adición continúa. Los reactivos una vez añadidos se dejaron reaccionar por el espacio de tiempo seleccionado y se logró una pasta fluida, con el aspecto deseado.

#### **2.5 Determinación analítica de la concentración de fósforo.**

Al terminar la reacción, a la muestra obtenida se le realizaron análisis de;  $P_2O_5$  total,  $P_2O_5$  soluble en agua,  $P_2O_5$  soluble en citrato. Cada uno de estos ensayos se desarrolló por lo que establecen las NC 28-08:87

La determinación del contenido de fósforo total se realizó por el método de molibdovanadato de amonio, este método se establece para fertilizantes o materias primas cuyo contenido de fósforo sea menor de 20% m/m. Se basa en la formación de un complejo de color amarillo, estable y cuya intensidad de la coloración se mide fotométricamente. Los resultados se calculan por la siguiente fórmula: (NC-28-08:87)

$$P_2O_5 = \frac{m_1}{m} * 100\% \quad \text{ec. 2.3}$$

$m_1$ - masa de  $P_2O_5$  en la parte de la solución de la Porción de ensayo, (g).

$m$ - masa de la Porción de ensayo, (g).

La determinación del contenido de fósforo soluble en agua se determinó por método fotométrico (NC-28-08:87), muy similar a la determinación del fósforo total, la diferencia está dada por el empleo de diferentes reactivos.

La determinación del contenido de fósforo soluble en citrato se realizó por el método de molibdovanadato de amonio, este método es muy similar a los explicados anteriormente se estable para fertilizantes o materias primas cuyo contenido de fósforo sea menor de 20% m/m. (NC-28-08:87)

El cálculo de la conversión a  $P_2O_5$  asimilable se realizó basado en las ecuaciones siguientes: (NC-28-08:87)

$$\%P_2O_5 = P_2O_5\text{sol. agua} + P_2O_5\text{sol. citrato} \quad \text{ec. 2.4}$$

$$\% \text{ conv. asimilable} = \frac{P_2O_{5\text{asim}}}{P_2O_{5\text{total}}} \quad \text{ec. 2.5}$$

## 2.6 Selección del diseño experimental

El Diseño experimental (López,1988) consiste en planificar los experimentos de la forma más racional posible, de manera que se obtenga la máxima información de un proceso a la vez que los datos obtenidos puedan ser procesados adecuadamente y conduzcan mediante un análisis objetivo a deducciones aceptables del problema planteado.

Para llevar a cabo esta investigación se seleccionó un Diseño factorial multinivel, para obtener los niveles que mejores resultados aportan desde el punto de vista del rendimiento en la extracción del fósforo de la roca con dos variables de

estudio; concentración de ácido y tiempo de residencia, y como variable respuesta la relación de cantidad de fósforo extraído con la cantidad de fósforo total presente en la Roca Fosfórica expresado en por ciento. Los niveles seleccionados para la concentración del ácido fueron 62, 65, 70% y para los tiempos de residencia 5, 10, 20 minutos, según lo argumentado anteriormente. De tal forma queda confeccionado el diseño de experimento siguiente:

Base de Diseño				
-----				
Número de factores experimentales: 2 Número de bloques: 1				
Número de residuos 1				
Número de ejecuciones: 9		Error Grados de libertad: 3		
Aleatorizado: Si				
Factores	Bajo	Alto	Niveles	Unidades
-----				
Tiempo de agitación	-1,0	1,0	3	min
Concentración del ác	-1,0	1,0	3	%
Respuestas	Unidades			
-----				
% de conversión	%			

Los experimentos quedan distribuidos de forma aleatoria, según se muestra en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2: Diseño experimental factorial multinivel.**

No. Exp.	Conc. Ácido (%)	Tiempo resid. (min.)
1	65	10
2	62	20
3	62	5
4	62	10
5	70	10
6	65	5
7	70	20
8	65	20
9	70	5

## **2.7 Materiales Empleados**

Dado el tiempo y los recursos disponibles para la investigación en la Empresa, se utilizó para realizar la experimentación un recipiente de cristal (Figura 3) semi-ovalado, y de aproximadamente 5 litros de capacidad, se utilizó también un reactor ya existente en el laboratorio, el recipiente cilíndrico, de acero al carbono, de 0.15 m de diámetro y 0.24 m de altura, no fue posible utilizar este equipo para la formulación debido a que su estado técnico provocado por el medio altamente corrosivo de trabajo tuvo que ser reemplazado por el representado en la Figura 3, el agitador utilizado fue una propela de 4 aspas, de 0.094 m de diámetro y de acero al carbono, el mismo fue conectado a un motor con un rango de velocidades de rotación de 50-2500 rpm. (Figura 4) lográndose una aproximación (Diámetro Agitador / Diámetro Tanque) de forma tal que la altura de la propela estuviera ubicada a  $D/4$ , del fondo del reactor.



Figura 3

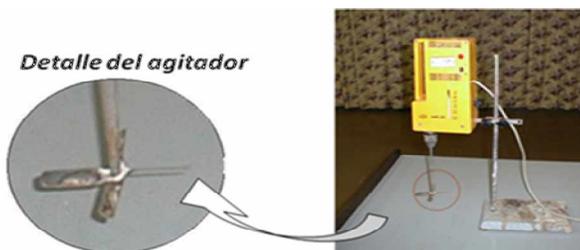


Figura 4

## 2.8 Formulación del fertilizante NPK.

Para evaluar la posibilidad de emplear el fósforo obtenido de forma soluble en el fosfato mejorado o magma a partir de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes en la elaboración de fertilizante NPK de la fórmula 9-13-17, se diseñó una Hoja de Cálculo en MICROSOFT EXCEL, (Anexo 1) en la que se calcularon los índices de consumo de materias primas para las condiciones de trabajo actuales (blanco) y con el empleo de fosfato mejorado (magma) Tablas 2.2 y 2.3.

**Tabla 2.2 Índice de consumo de materias primas para formular (1 tonelada) fertilizantes NPK. (Fórmula 9-13-17. Blanco)**

Materias Primas	Índice. Neto (kg)
Fosfórita	164.00
C. Potasio	275.00
S. Amonio	145.00
Zeolita	136.00
DAP	208.00
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83.00
Solución Amoniacal 25%	112.00

**Tabla 2.3 Índice de consumo de materias primas para formular (1 tonelada) fertilizantes NPK. (Fórmula 9-13-17. Magma)**

<b>Materias Primas</b>		<b>Índice. Neto (kg)</b>
Magma	Roca Fosfórica	211.00
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	183.00
	Agua	95.00
C. Potasio		275.00
S. Amonio		151.00
Zeolita		0.00
DAP		189.00
Solución Amoniacal 25%		112.00

Para esta experimentación se utilizó el recipiente de la Figura 3 para simular las condiciones existentes en el A-G (TVA) de la Planta de Granulados y el instrumento Figura 4 ya descritos, al agitar se le aplicó manualmente una rotación de forma muy ligera al recipiente para evitar la adherencia del producto en sus paredes, garantizándose la uniformidad de los productos reaccionantes y la mezcla. Estos equipos se instalaron en la campana extractora de gases del laboratorio, para evitar la exposición a los gases desprendidos.

Los resultados de la formulación o sea el fertilizante se envió al CIIQ donde se le realizaron los análisis correspondientes, se evaluarán en ambos casos en cuanto a los requisitos de calidad refiere la norma (NEIB-2591-69:99).

## **2.9 Conclusiones parciales.**

- \* Se analizaron las variables de influencia de este análisis se concluyó, realizar un estudio más profundo al tiempo de residencia y la concentración del ácido.
- \* Para estudiar la influencia de cada una de estas variables se selecciono un diseño de experimento factorial multinivel, apoyados en el Software estadístico STATGRAPHICS.
- \* Se calcularon los índices de consumo de materias primas para la producción de un fertilizante completo NPK a través de una hoja de cálculo diseñada para ello.

### Capítulo 3. Análisis de Resultados.

En este capítulo realizaremos el análisis de los resultados obtenidos en la experimentación llegando a conclusiones sobre el tema.

#### 3.1 Caracterización de la Roca Fosfórica desarrollada en los laboratorios del CIQ y de la Empresa Rayonitro.

En la **Tabla 3.1** aparece la información correspondiente a la evaluación de la composición química de la Roca Fosfórica natural desarrollada en los laboratorios del CIQ expresada en % del mineral.

En cuanto a la composición química de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes, lo más significativo es lo referente a los valores de  $P_2O_5$  y CaO que posee, lo cual indica que este material puede aportar cantidades significativas de Fósforo y Calcio una vez que se produzca su disolución en el suelo.

Otra característica a considerar en la Roca Fosfórica natural, son sus elevados contenidos de óxidos de Hierro y Aluminio, los que desde el punto de vista de la utilización de esta Roca Fosfórica como materia prima para producir fosfatos totalmente solubilizados, representan un excesivo gasto de ácido en el proceso, lo cual es una limitante de carácter económico.

**Tabla 3.1 Características de la Roca Fosfórica desarrollada en los laboratorios del CIQ.**

Composición Química	%
$P_2O_5$ Total	20.88
$Fe_2O_3$	11.10
$Al_2O_3$	11.58
CaO	30.34
MgO	2.83
$SiO_2$	13.37
$CO_2$	2.43
F	1.20
Humedad	6.27

En la **Tabla 3.2** se presentan los resultados de la determinación de la composición granulométrica, la humedad y el pH de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes.

Se aprecia que existe una composición de partículas entre los 0.2 y 0.35 mm de aproximadamente 90 % del total que componen el fosfato natural. Se considera este nivel de grano como apropiado para la producción según NEIB 2591-69:99, la cual tiene como objetivo establecer las especificaciones de calidad de los fertilizantes y sus materias primas. Desde el punto de vista industrial es de suma importancia, por relacionarse estrechamente con la eficiencia de conversión del fosfato de la Roca Fosfórica que puede lograrse debido al ataque ácido, además se pretende no hacer inversiones en este sentido ya que se incrementarían los costos y se complejizaría la tarea se utilizará el mineral en las condiciones actuales.

La humedad contenida en la roca es de 6,31% como promedio, esta característica es intrínseca de este mineral, no es alto su contenido, se aprecia sequedad en la roca.

El pH tiene valores promedio de 6,5, cercanos a la neutralidad lo que no afecta el tratamiento y la posibilidad de su posterior empleo en la formulación de fertilizante.

Al analizar los valores obtenidos para estos factores, se vio una elevada reproducibilidad de los resultados de cada muestra, con desviaciones estándar apenas significativas.

**Tabla 3.2 Características de la Roca Fosfórica desarrollada en los laboratorios de la Empresa Rayonitro.**

Muestra	Ensayos		
	Granulometría (%)	Humedad (%)	pH
1	90	6.71	6.3
2	90	6.63	6.2
3	89	6.66	6.0
4	90	5.86	6.9
5	88	6.76	6.7
6	90	6.30	6.3
7	89	5.24	6.8
<b>Promedio</b>	89	6.31	6.5
<b>Desv. Estándar</b>	0.79	0.57	0.34

### **3.2 Influencia de la velocidad de agitación.**

Se pudo observar que velocidades inferiores a 500 rpm favorecen la formación de espuma dificultando el buen mezclado. Este fenómeno no deseado se continuó observando en el intervalo de 500-1000 rpm, aunque a niveles de 800-900 rpm la espuma iba desapareciendo a medida que la reacción avanzaba. Ya por encima de las 900 rpm prácticamente no se observaba formación de espuma desde que se añadían los reactantes, por lo que se decidió trabajar entonces con velocidades de 1000 rpm, a las que se garantiza que desde un comienzo no ocurra este fenómeno y comprobando que se logra un nivel de mezcla adecuado en todos los casos. Se consideró que no era necesario aumentar la velocidad de agitación a niveles superiores, pues este aumento encarece los costos del proceso, quedando fijada entonces para todas las experiencias la velocidad en 1000 rpm.

### **3.3 Comportamiento del Tiempo de residencia y la Concentración del ácido.**

Con vistas a estudiar la influencia que ejercen las variables tiempo de residencia y concentración sobre la cantidad de fósforo presente en la Roca Fosfórica que puede ser solubilizado, a lo que denominamos conversión (rendimiento), en el Capítulo 2 epígrafe 2.6 se procedió a realizar un diseño de experimento, siendo

seleccionado específicamente un diseño factorial multinivel con la combinación de los niveles de cada factor de forma aleatoria. (Tabla 2.2). El tiempo óptimo de la reacción se determinó para diferentes concentraciones de ácido (62,65,70%), las que fueron evaluadas a diferentes tiempos (5,10,20 min).

Una vez desarrollados los experimentos fueron obtenidos los valores que se muestran en la Tabla 3.3, en cada caso se obtuvo la cantidad de  $P_2O_5$  asimilable en % másico, extraído de la roca y con este se calculo el porcentaje que representa dentro del contenido total, según lo mostrado en la Tabla 3.1.

En cuanto a la concentración del ácido los mejores resultados se obtienen para concentraciones de 65% en comparación con el mismo tiempo de residencia, lográndose extraer más de 50% del fósforo presente en la roca, los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla.3.3 Determinación de la conversión en tiempos y concentraciones.**

No. Exp	Conc. %	T. resd (min)	$P_2O_5$ Asim %	Conversión %	Observaciones
1	62	5	9.03	43.27	Masa con bajo contenido de fósforo y con tendencia a fraguar
2	62	10	9.68	47.71	
3	62	20	9.7	47.81	
4	65	5	9.62	46.08	Mejores rendimientos de fósforo y apropiada fluidez
5	65	10	10.46	51.55	
6	65	20	10.48	51.65	
7	70	5	8.54	40.91	Rendimientos de fósforo asimilables bajos y escasa fluidez
8	70	10	9.02	44.46	
9	70	20	9.03	44.5	

Al comparar los tiempos de residencia en cada caso se vio que había un incremento del fósforo soluble al pasar de 5 a 10 minutos, este aumento continuaba hacia los 20 minutos pero resulta prácticamente insignificante (0,1%), haciendo que no sea factible incrementar el tiempo de experimentación. Siguiendo este análisis se puede plantear que los mejores resultados se obtuvieron a

concentraciones de 65% de concentración de ácido y tiempo de reacción de 10 minutos. (Anexo 2).

Además se prestó atención a parámetros como la viscosidad y la temperatura de la mezcla obtenida los que pueden influir a la hora de llevar los resultados a una escala mayor.

### 3.4 Procesamiento estadístico

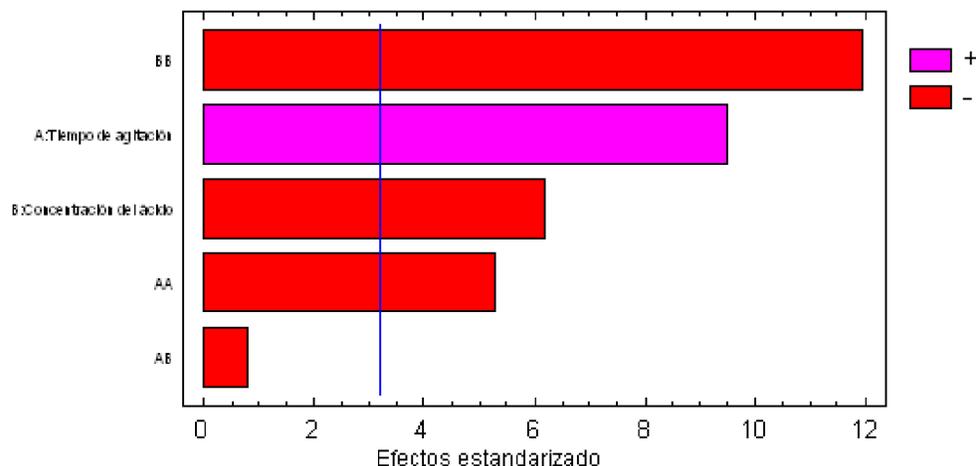
Con vistas a tener un análisis que explique mejor el comportamiento de cada variable, así como la interrelación entre estas, se procesaron estadísticamente los resultados obtenidos con ayuda del software STATGRAPHICS. Se determinó la incidencia de las variables estudiadas ( $X_i$ ), tiempo de residencia y concentración del ácido, en la variable respuesta (Y) conversión del fósforo mediante la Tabla ANOVA y el Diagrama de Pareto, para un 95 % de nivel de significación.

La tabla de ANOVA divide la variabilidad en % de conversión en distintos segmentos separados para cada uno de los efectos.

En este caso, 4 de los efectos (tiempo de agitación, concentración del ácido y sus cuadrados) tienen los p-valores inferiores a 0,05, indicando que influyen significativamente para un 95,0% de nivel de confianza. El estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica el 99,0071% de la variabilidad en % de conversión. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 97,3523.

Análisis de la Varianza para % de conversión					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado medio	F-Ratio	P-Valor
A: Tiempo de agitación	31,2817	1	31,2817	89,85	<b>0,0025</b>
B: Concentración ácido	13,2611	1	13,2611	38,09	<b>0,0086</b>
AA	9,7093	1	9,7093	27,89	<b>0,0132</b>
AB	0,2256	1	0,2256	0,65	0,4797
BB	49,6672	1	49,6672	142,66	<b>0,0013</b>
Error Total	1,04442	3	0,3481		
Total (corr.)	105,189	8			

En el Diagrama de Pareto (Figura 5) se puede observar que existe relación directa entre la concentración y el tiempo y sus interacciones con ellos mismos mostrando.



**Figura 5** Gráfico de Pareto estandarizado para % de conversión.

En esta Tabla se puede observar que los coeficientes R2 (Ajuste) propuesto por las variables estudiadas y las respuestas.

Coeficiente de regresión para % de conversión	
Constante	= 51,2289
A: Tiempo de agitación	= 2,28333
B: Concentración del ácido	= -1,48667
AA	= -2,20333
AB	= -0,2375
BB	= -4,98333

La ecuación del modelo ajustado después de determinar que efectos influyen queda de la siguiente forma:

$$Y = 51.23 + 2.28t - 1.49\text{conc} - 2.20t^2 - 0.24t * \text{conc} - 4.98\text{conc}^2$$

### 3.5 Evaluación de la solubilización del fósforo.

Una vez conocidos la concentración de ácido y el tiempo de residencia para los que se alcanzan los mejores resultados se procedió a evaluar la solubilización del fósforo que se obtiene al procesar la roca fosfórica a estas condiciones experimentales para obtener el magma requerido.

La Tabla 3.4 muestra la información correspondiente a la evaluación de la solubilización de la Roca Fosfórica, su contenido de fósforo total, fosforo soluble en agua y en citrato de amonio.

Este tratamiento aplicado con ácido sulfúrico posibilito incrementar la solubilidad en agua, desde insoluble hasta valores comprendidos en el rango de 6.46 a 6.98 %.

De igual forma se comportó frente al citrato de amonio, donde las solubilidades se situaron entre 3.43 y 3.85 %.

Los resultados obtenidos son satisfactorios en cuanto al contenido de fósforo total y asimilable, el fósforo total alcanza un valor 51 % del presente en la Roca Fosfórica y el asimilable un 97% del total.

Esta es una evidencia de la reactividad de la Roca Fosfórica “Trinidad de Guedes” lo que se debe reflejar en una mayor eficiencia agronómica.

**Tabla 3.4 Determinaciones de los contenidos de fósforo del magma.**

Muestra	Ensayos			
	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soluble en agua	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> soluble en citrato	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> asimilable.
1	10.69	6.83	3.67	10.50
2	10.63	6.74	3.73	10.47
3	10.60	6.98	3.43	10.41
4	10.56	6.65	3.73	10.38
5	10.53	6.46	3.85	10.31
6	10.42	6.54	3.65	10.19
7	10.32	6.64	3.47	10.11
<b>Promedio</b>	10.54	6.7	3.6	10.3

### **3.6 Formulación del NPK.**

En la realización del presente estudio, para la formulación de una muestra de fertilizante NPK a escala de laboratorio (1kg), se tomaron los índices de consumo relacionados en las Tablas 2.2 y 2.3, estas materias primas son mezcladas en el recipiente descrito en la Figura 3 simulando las condiciones de trabajo del Amoniatador-Granulador.

Durante la experimentación con el fosfato mejorado (magma) se observó menor desprendimiento de gases y la granulación de la mezcla fue prácticamente perfecta.

Los resultados de las formulaciones, o sea de los fertilizantes de cada experimentación se dejaron enfriar por un breve tiempo y posteriormente fueron envasadas en bolsas de polietileno, las muestras se enviaron al CIIQ donde se realizaron los análisis correspondientes.

Los resultados de las dos experimentaciones cumplen los requisitos de calidad establecidos en la norma (NEIB 2591-69:99) Fertilizantes Granulados. Especificaciones de Calidad, el contenido de nutrientes, la humedad, el pH y la granulometría son los parámetros que rigen la calidad de esta producción. En ambos casos los resultados son satisfactorios, cumpliendo con las desviaciones establecidas para la clasificación de los defectos.

Aunque es muy importante resaltar que con la utilización del fosfato mejorado o magma se obtienen mejores resultados en cuanto al contenido de fósforo se refiere y a la solubilidad del mismo observándose claramente que el contenido de fósforo insoluble es mayor en la formulación para las actuales condiciones de trabajo que cuando se usa magma. Los resultados son mostrados en las Tablas 3.5 y 3.6.

**Tabla 3.5 Composición del Fertilizante NPK formulado en condiciones normales.**

<b>Composición Química</b>	<b>%</b>
N <sub>(total)</sub>	9.80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (total)	10.85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (soluble en agua)	6.55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (soluble en citrato)	2.18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (insoluble )	2.05
K <sub>2</sub> O	19.0
MgO <sub>(total)</sub>	1.63
Humedad	2.73
pH	6.17
Acidez libre	0

**Tabla 3.6 Composición del Fertilizante NPK formulado con el Magma**

<b>Composición Química</b>	<b>%</b>
N <sub>(total)</sub>	9.35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (total)	11.35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (soluble en agua)	7.25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (soluble en citrato)	3.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (insoluble )	0.87
K <sub>2</sub> O	18.2
MgO <sub>(total)</sub>	1.61
Humedad	2.99
pH	6.02
Acidez libre	0

### 3.7 Cálculo Económico

El presente análisis económico está orientado a evaluar los costos por sustitución de importaciones en lo que a materia prima portadora de fosforo refiere, estimándose un volumen anual de producción de 60000 toneladas, cifra planificada para el presente año 2010 y para el año 2011.

Para la producción de fertilizantes NPK de formula 9-13-17 se emplea DAP como una de las materias primas más importantes, la cual es importada. Este producto alcanza actualmente valores en el mercado internacional de 1355 CUC por tonelada y se espera un incremento para el próximo año.

En el caso de la Roca Fosfórica su precio actual en nuestro país es de 41.26 pesos (MN) por tonelada y el ácido sulfúrico de 54.15 pesos (MN).

En la Tabla 3.7 se muestran los resultados del cálculo por concepto de sustitución de importaciones en una tonelada de NPK conociendo el índice de consumo de materia prima de las Tablas 2.2 y 2.3.

De los que resulta un ahorro de 29.92 CUC por toneladas de fertilizantes con la aplicación del fosfato mejorado y aunque se incrementan los costos de la fosforita, ácido sulfúrico, sulfato de amonio a 10.12 pesos por tonelada debido al aumento en su índice de consumo.

**Tabla 3.7 Costos por sustitución de materia prima en fertilizante NPK de la Fórmula 9-13-17**

Materias Primas	Índice. Neto (kg) actual	Índice. Neto (kg) magma	Diferencia (Índice. Neto)	Costo (\$/t)
Roca Fosfórica	164.00	211.00	0.047	1.964
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83.00	183.00	0.100	5.375
S. Amonio	145.00	151.00	0.006	2.787
Zeolita	136.00	0.00	0.136	4.175
DAP	208.00	189.00	0.019	25.74

Por sustitución de 1 140 toneladas anuales DAP, se ahorran por concepto de importación 1 544 882 CUC.

Por sustitución de zeolita, se ahorran 8 160 toneladas anuales, lo que representa 250 512 MN.

Por el empleo de 2 820 toneladas anuales de fosforita, que constituyen la propuesta de nueva materia prima, se incrementan los costos en 116 353 MN.

Por empleo de mayores cantidades de ácido sulfúrico, que se incrementa anualmente en 6000 toneladas, esto representa 324 900 MN.

Por empleo de mayor cantidad de sulfato de amonio, incrementado anualmente en 360 toneladas, esto representa 167 256 CUC.

Si se considera el cambio de moneda a nivel empresarial de 1 CUC= 1 CUP, el balance resultante del incremento de consumo de unas materias y el ahorro de otras, será un saldo positivo de 1 186 885 a favor de la nueva propuesta, el cual es prácticamente completo en CUC, debido al ahorro del DAP en la propuesta.

No obstante, este ahorro no solo es un resultado matemático, sino que se deja de importar una materia prima que significa gastos en moneda convertible, búsqueda de mercado dispuesto a comercializar con Cuba y que no incremente los precios como garantía ante posible sanción, búsqueda de buques para la transportación que no tengan inconveniente en tocar puertos cubanos, y otras medidas que son aplicadas a Cuba como consecuencia del bloqueo económico comercial impuesto por EEUU.

### **3.8 Propuesta preliminar de instalación.**

Con el objetivo de realizar pruebas a nivel de planta piloto y de hacer un escalado de los resultados obtenidos en el laboratorio presentados anteriormente, se presenta la siguiente propuesta, para la introducción de magma en la producción de fertilizantes de uso general para diferentes cultivos.

Los equipos que se instalaran serán recuperados en las diferentes plantas de la empresa Rayonitro, estos equipos ya depreciaron, pero sus estados técnicos constructivos son adecuados.

La instalación debe contar con los siguientes equipos:

Tolva: Cónica, con capacidad para 2,6 Toneladas aproximadamente  $2\text{m}^3$ .

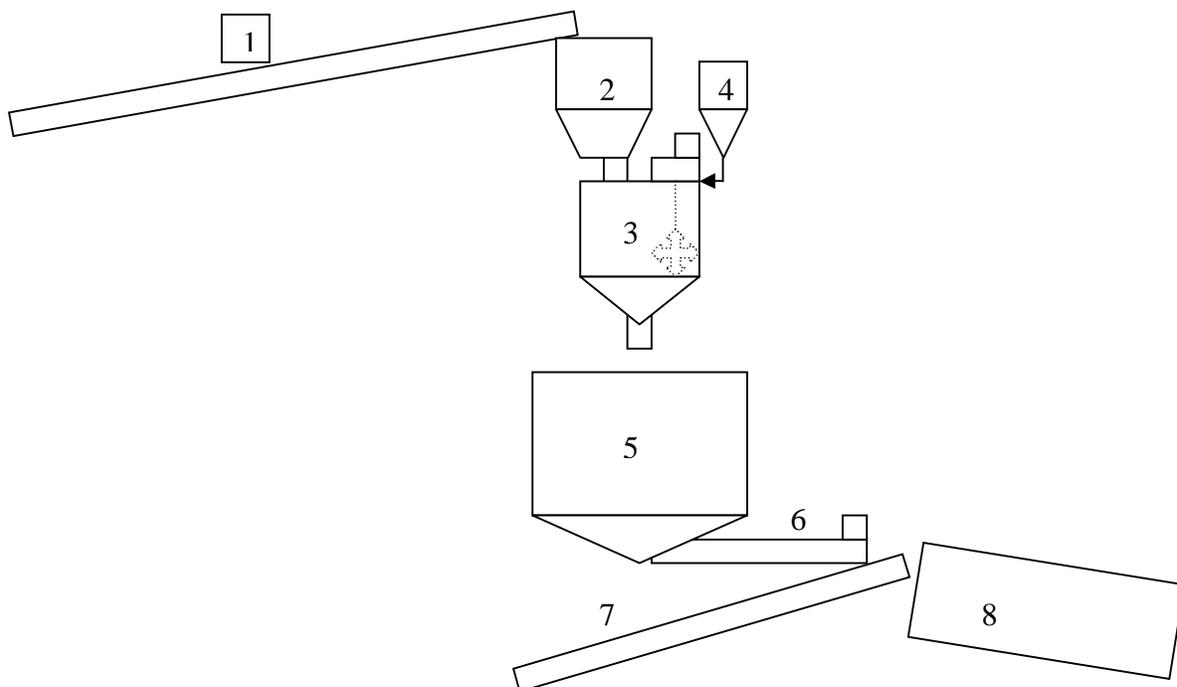
Reactor: Tanque vertical con agitación, cónico en la sección inferior, con relación altura diámetro 1.5, de  $2\text{m}^3$  como mínimo de capacidad, cerrado, con tapas o registros en su parte superior, con un conducto de gases acoplado al sistema de lavado de gases, con válvula intermedia. Debe tener flotante graduado para líquido.

Esteras: Con banda de goma para trasladar la fosfórita.

Tanque almacén: Vertical para la recopilación del magma obtenido en el reactor  
La capacidad mínima debe ser de 6,5 toneladas aproximadamente  $4\text{m}^3$ .

El tanque almacén debe estar por debajo del nivel de la descarga del reactor, aunque relativamente desplazado cerca del amoniador, de forma tal que su descarga quede ligeramente por encima del nivel del amoniador.

**Figura 5. Esquema de la propuesta de instalación**



#### Leyenda:

No.	Descripción
1	Estera con banda de goma.
2	Tolva de fosforita.
3	Reactor con agitación.
4	Tanque dosificador de ácido.
5	Tanque almacén.
6	Sinfín con motor de velocidad variable.
7	Banda actual de alimentar sólidos.
8	Amoniatador.

### 3.9 Conclusiones parciales.

- \* De acuerdo a la composición, la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes puede aportar cantidades significativas de  $P_2O_5$  (hasta 21%), que fundamentan su posible empleo en la producción de fertilizantes NPK.
- \* La granulometría de la roca empleada se considera apropiada para su estudio, con más del 90% de las partículas entre 0.2 y 0.35mm.
- \* Se pueden hacer fórmulas completas (fertilizantes NPK) con el fosfato mejorado obtenido en el tratamiento a la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes con ácido sulfúrico, logrando un producto con granulometrías parejas y homogéneas en sus nutrientes y un contenido de fósforo que cumple con los parámetros de calidad especificado por las normas.

## Conclusiones.

1. Con la aplicación del tratamiento con ácido sulfúrico a la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes se puede obtener un fosfato mejorado o magma que reúne las condiciones para ser empleado en la producción de fertilizantes.
2. La Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes posee un alto contenido de fósforo totalmente insoluble que oscila entre un 20 y 26 % como promedio.
3. Es posible lograr un magma con valores considerables de fósforo soluble (50 % del total) expresado como  $P_2O_5$ , lo cual representa un beneficio en la eficiencia agronómica del fertilizante. Esto reporta grandes ventajas y puede ser de aplicación inmediata.
4. Los resultados del diseño experimental factorial multinivel arrojaron que los valores a los que se alcanzan los mejores resultados fueron: concentración de ácido sulfúrico de 65% y tiempo de residencia de 10 min y que ambas variables estudiadas son significativas.
5. La reacción entre la roca fosfórica y el ácido sulfúrico debe tener lugar en un proceso previo antes de entrar al amoniatador con lo que se lograría, además de una mayor solubilización del fósforo, la protección del amoniatador-granulador que en las condiciones actuales sufre gran deterioro debido a la gran cantidad de ácido introducido en el mismo. Obligando a realizar cambios anuales de este equipo.
6. La utilización de la Roca Fosfórica de Trinidad de Guedes de forma solubilizada en la producción de fertilizantes NPK, constituye una fuente de sustitución de importaciones con valores que pueden llegar a más del millón de pesos convertibles (CUC) anualmente.

## Recomendaciones

- \* Realizar estudios agronómicos donde se comparen los rendimientos agrícolas teniendo en cuenta la utilización de un fertilizante con magma y un fertilizante en las actuales condiciones.
- \* Continuar el estudio de escalado a etapas superiores de planta piloto e industrial con asesoramiento de una empresa de Proyecto.
- \* Recalcular las pérdidas de amoníaco después de la introducción de la nueva propuesta.

## Bibliografía.

- \* AGRO TEMARIO de ISUSA. Publicación bimestral. N<sup>o</sup> 4-Junio, Julio de 1997.
- \* AL-Fariss, T.F. (1991) Comparison between acidulation by sulfuric acid and by phosphoric acid for Saudi phosphate rock. Kluwer Academic Publishers. v. 39 p. 209-227.
- \* Bartos, J.M. (1991) Availability of phosphorus in the water-insoluble fraction of monoammonium phosphate fertilizers. . Madison, Wis: The Society. v. 55 p. 539-542.
- \* Bierman, L. W. (1978). Direct granulation process for triple superphosphate. US.Pat. No. 4101637.
- \* Butegwa, S.N. (1996). Agronomic evaluation of fertilizer products derived from Sukulu Hills phosphate rock. Kluwer Academic Publishers. 995. v. 44 p. 113-122.
- \* Cantera, V. (1997) Informe de las pruebas de laboratorio para la producción de RFPA en un Granulador TVA .
- \* Cantera, V. (1999). Producción de RFPS a partir del mineral del yacimiento de Trinidad de Guedes. Centro de Documentación Técnica de Rayonitro.
- \* Chien,-S.H. (1995). Agronomic evaluation of modified phosphate rock products. Kluwer Academic Publishers.. v. 42 p. 197-209.
- \* Condrom,-L.M. (1994) Effects of partially acidulation on chemical and mineralogical characteristic of residual phosphate rocks. Kluwer Academic Publishers. v. 39 p. 179-187.
- \* Costa, F. Cox. (1993). Process for Preparing phosphated or nitrophosphate fertilizers through solubilization of phosphate rock. US.Pat.No. 5211735.
- \* European Fertilizer Manufacturers Association. (1997). Produccion of Phosphoric Acid. Publications.

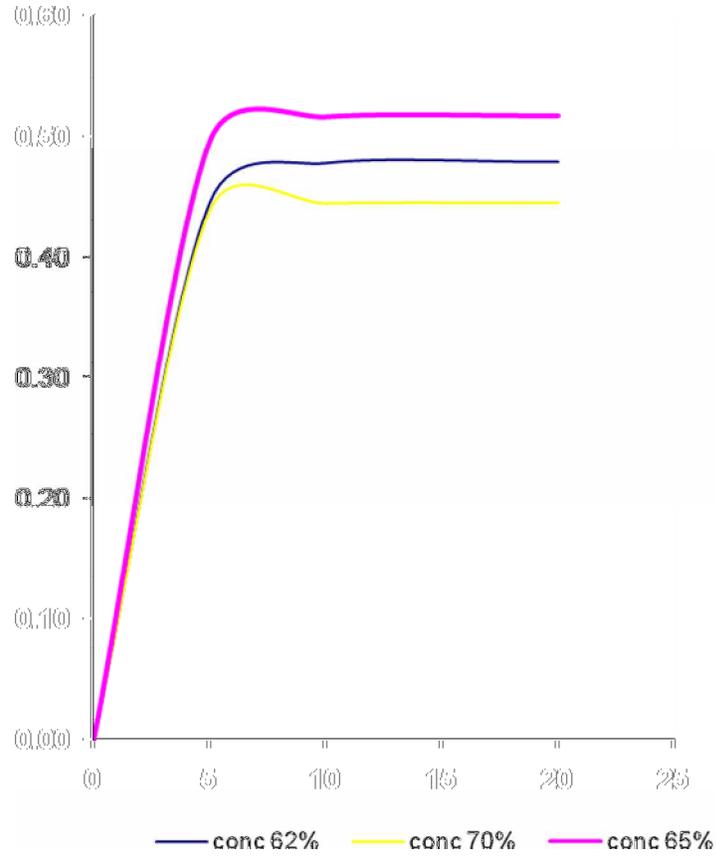
- \* Fernández, M. E y Prado, M.C (1998) (Potencialidades del uso de la roca fosfórica de Trinidad de Guedes. II Reunión de trabajo del proyecto de cooperación entre INRA, CIRAD Francia, Instituto de suelo, MINAG, Cuba sobre phaseolus fósforo rhizobium.
- \* Fuentes, A.G (1988) Fertilizantes Comerciales sus fuentes y usos. Editorial Científico Técnica. La Habana.
- \* Ghani,-A. (1994) Enhancement of phosphate rock solubility through biological processes. Pergamon Press. V. 26 p 127-136.
- \* Kendilli, E. (1995). Method and an installation for producing granulated triple superphosphate (TSP). US.Pat.No.5378258.
- \* Kirk & Othmer. (1960)."Encyclopedia of Chemical Technology" New York. Volumen 6.
- \* Kokuina, Sofia (1980). Producción de Superfosfato doble con Ácido Sulfúrico y Ácido nítrico.
- \* Lima, Alicia. (1980). Utilización de la Fosforita cubana de Alta Ley del Yacimiento la Pimienta en la producción de Fertilizantes Fosfatados.
- \* López Planes, R. (1988) "Diseño estadístico de experimentos". Editorial Científico Técnica. La Habana.
- \* MacDonald, R. A . (1975). Method of making granular triple superphosphate fertilizer. US. Pat. No. 3868243.
- \* Marcato,-R. (1993) Production of dicalcium phosphate by treatment of phosphate rock concentrate with nitric acid. . Kluwer Academic Publishers. . v. 34 p. 203-207.
- \* Menon,-R.G. (1991) Phosphate rock compactive which superphosphates vs partially acidulated rocks for beans and rice. Madison, Wis: The Society.
- \* Naciones Unidas.(1969). Nuevo proceso para producir Fertilizantes Fosfatados utilizando Acido Clorhídrico Nueva York.
- \* NC.28-01-1.(1983 ).Determinación granulométrica.

- \* NC.28-01-2.(1983).Determinación de la humedad.
- \* NC.28-01-6.(1983). Determinación del contenido de fósforo total, fósforo asimilable, fósforo soluble en agua y fósforo insoluble.
- \* NEIB 2591-55.(2009).Fertilizantes Granulados. Procesos Tecnológicos. Archivo de documentación técnica. Empresa. Rayonitro. Matanzas.
- \* NEIB-2591-69.(1999) Fertilizantes Granulados. Especificaciones de Calidad. Archivo de documentación técnica. Empresa Rayonitro. Matanzas.
- \* ONRM. (1996) Certificación de reservas.
- \* Pelovsky,-Y.(1995) Partially acidulated phosphate rocks fertilizers-agronomic, enviromental anp production aspects Peterborough: The fertilizer Society.
- \* Pérez, M. y Truong, B (1991). Evaluación de la eficiencia de rocas fosfóricas nativas como fertilizantes directo. Trabajo presentado en la II Reunión de la Red Latinoamericana de Rocas Fosfóricas. San Cristobal. Tachira. Venezuela.
- \* Perry, R. (1967). Manual del ingeniero químico. 4ta edición. Edición. Revolucionaria, Tomo II.
- \* Perry, R. (1986). Manual del ingeniero químico. 5ta edición. McGraw Hill Publishing. Barcelona, Tomo I, II.
- \* Rajan,-S.S.S.; Watkinson,-J.H. (1992) Unacidulated and partially acidulated Phosphate rock: agronomic effectiveness and the rate of dissolution of phosphate rock Kluwer Academic Publishers.
- \* REPRINT.(1995). Phosphate Perspectives.
- \* Sauchelli, V (1965)."Chemistry and technology of Fertilizers". Reinhold Publishing Corporation, New York. Chapman & Hall, Ltd, London. p109-195.
- \* Sauchelli, V (1970)."Química y Tecnología de los Abonos Nitrogenados".Barcelona. Edición Ariel. p(179-201

- \* Suárez M,S ;Suárez N.,S (2007) .Utilización de Minerales Fosfóricos en la Producción de Fertilizantes Granulados". Memories of the Fourth International meeting of the Latinoamerican Network of Phosphate Rock. EXPOCUBA Center. July. Havana .Cuba.
- \* US Bureau of Mines, (2001).
- \* Winnacker K y Weingaertner E, (1986) Tecnología Química .Edición Gustavo Gili, SA Tomo II p(127-153)
- \* Xiong,-L.M.(1994) An evaluation of the agronomic potencial of partially acidulated rock phosphates in calcareous soil. Kluwer Academic Publishers. . v. 38 p. 205-212



## Anexo 2



**FIGURA 1. Conversión de fósforo en concentración y tiempos conocidos**