

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio fisicoquímico de la desfosforación hidrometalúrgica
de concentrados de magnetita**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ángel Luis Martín

Madrid, 2015

569 01

LVI



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322355651

ESTUDIO FISICOQUIMICO DE LA DESFOSFORACION
HIDROMETALURGICA DE CONCENTRADOS DE MAGNETITA

b 23592345

i 34995857

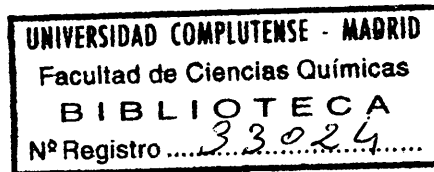
M E M O R I A

que para aspirar al Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

presenta

ANGEL LUIS MARTIN



Expreso mi más profunda gratitud al Dr. D. Antonio de la Cuadra Herrera, Jefe del Departamento de Metalurgia Extractiva del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, por su gran interés en la dirección de esta Tesis Doctoral.

Al Profesor Dr.D. José Luis Otero de la Gándara por sus valiosas sugerencias.

Deseo así mismo expresar mi sincera gratitud al Dr.D. José Luis Limpo Gil por su desinteresada ayuda y a las Srtas. Aurora Gómez Cordero y M^a Angustias Palacios Vida por la puesta a punto de los métodos analíticos.

Agradezco igualmente al Dr.D. José M^a Sistiaga Aguirre, Director del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, las facilidades dadas para la realización de esta Tesis en dicho Centro.

INDICE

I N D I C E

	<u>Página</u>
RESUMEN GENERAL.....	8
1. INTRODUCCION.....	12
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	12
1.2. TRABAJOS REALIZADOS.....	16
1.21. Estudio micrográfico de los minerales.....	17
1.22. Concentración en circuito continuo de trata- miento con capacidad de 250 Kg/h.....	17
1.23. Peletización.....	18
1.3. ALTERNATIVA DE DESFOSFORACION HIDROMETALURGICA....	20
1.4. RESUMEN.....	21
2. ANTECEDENTES.....	23
2.1. TRABAJOS SOBRE DESFOSFORACION HIDROMETALURGICA....	23
2.11. Trabajos de la Grängesberg.....	24
2.12. Procedimiento Pompey - Pechiney.....	27
2.13. Experiencias de Coto Minero Vivaldi.....	27
2.14. Procedimiento Foraco y Proyectos.....	29
2.15. Procedimiento JEN.....	31
2.2. RESUMEN.....	33
3. IDENTIFICACION DEL FOSFATO.....	36
3.1. CONSIDERACIONES PREVIAS.....	36
3.2. CONSUMO DE ACIDO.....	38
3.21. Disolución de hierro y aluminio.....	40
3.22. Interpretación de los resultados.....	42
3.3. RESUMEN	45

	<u>Página</u>
4. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.....	48
4.1. FACTORES QUE AFECTAN A LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN	
A pH CONSTANTE.....	48
4.11. Potencia de agitación.....	50
4.12. Densidad de pulpa.....	50
4.13. Concentración salina en solución.....	53
4.2. MECANISMO DE LA REACCIÓN.....	54
4.21. Desarrollo matemático.....	58
4.211. Ecuación simple.....	65
4.3. INFLUENCIA DEL pH.....	69
4.4. RESUMEN.....	73
5. LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO.....	75
5.1. CONSIDERACIONES GENERALES.....	75
5.2. MECANISMO DE LA REACCIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO.....	77
5.21. Experiencias a pH constante.....	77
5.22. Influencia de los sulfatos.....	82
5.23. Influencia del calcio.....	87
5.24. Influencia de la temperatura.....	90
5.3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	93
5.4. RESUMEN.....	95
6. HIDROLISIS DE LAS SOLUCIONES.....	97
6.1. PRECIPITACIÓN POR HIDROLISIS.....	97
6.2. DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD FOSFATO-FÉRRICO-pH.....	98
6.21. Hidrólisis de soluciones con exceso de hierro férrico.....	98
6.22. Hidrólisis de soluciones con cantidades aproximadamente equimolares de fosfato y Fe férrico	100
6.23. Hidrólisis de soluciones con exceso de fosfato	103

Página

6.24. Curva teórica de hidrólisis.....	104
6.3..DIAGRAMA EXPERIMENTAL FOSFATO-FERRICO-pH.....	104
6.4. RESUMEN.....	112
7. LIXIVIACION CON PULPAS CONCENTRADAS.....	114
7.1. ELECCION DEL ACIDO.....	114
7.2. PROBLEMAS TECNOLOGICOS DEL EMPLEO DEL ACIDO SULFURICO	114
7.21. Efecto de los sulfatos y su solución.....	115
7.22. Elevación de la temperatura y su efecto en el consumo de ácido.....	121
7.23. Factores que permiten reducir el consumo espe- cífico de ácido.....	125
7.3. RESUMEN.....	129
8. TECNICAS EXPERIMENTALES.....	132
8.1. JUSTIFICACION.....	132
8.2. TECNICAS ANALITICAS.....	132
8.21. Determinación de fósforo.....	132
8.211. Reactivos especiales.....	132
8.212. Curva de calibrado.....	134
8.213. Muestra problema.....	134
8.214. Obtención de los resultados.....	136
8.22. Determinación de pequeños contenidos de hierro	136
8.221. Reactivos especiales.....	137
8.222. Curva de calibrado.....	138
8.223. Muestra problema.....	138
8.224. Obtención de los resultados.....	140
8.23. Determinación de hierro en soluciones con al - tos contenidos y en muestras sólidas.....	140

	<u>Página</u>
8.24. Determinación de silicio en muestras sólidas y líquidas.....	141
8.25. Determinación de Ca, Al y Mg.....	141
8.251. Eliminación de interferencias produci- das por otros elementos.....	141
8.252. Soluciones patrones.....	142
8.253. Muestra problema.....	142
8.254. Absorciometría.....	143
8.26. Determinación del ácido consumido.....	143
8.3. TECNICAS OPERATIVAS.....	148
8.31. Ensayos con pulpas diluidas.....	148
8.32. Ensayos con pulpas concentradas.....	149
8.33. Determinación del consumo de ácido a pH cons- tante.....	150
8.34. Medida de la potencia de agitación.....	151
8.35. Determinación experimental del diagrama de so- lubilidad P - Fe ³⁺ - pH.....	152
9. CONCLUSIONES.....	156
10. BIBLIOGRAFIA.....	160

RESUMEN GENERAL

RESUMEN GENERAL

La existencia en el Noroeste de España de unos yacimientos de magnetita con unas reservas de no menos de 100 millones de toneladas, justifican la atención que últimamente se le vienen prestando. Aunque estos yacimientos se encuentran actualmente en explotación, la cantidad de mineral que suministran a las plantas siderúrgicas es más bien escasa debido a su baja ley y a su alto contenido en fósforo; ello exige, para hacerlos realmente aceptables, un tratamiento previo de concentración en el que parece acertado incluir una fase de ataque por vía química para la eliminación de la mayor parte del fósforo.

Aunque desde un punto de vista económico es discutible la inclusión de esta fase de desfosforación, es evidente que para su aceptación o rechazo es necesario disponer del mayor número de datos tecnológicos al respecto, los cuales en caso de aceptación serán de indudable utilidad, además, para el proyecto y marcha de la planta.

Tras indicar la aportación que a este problema han dado algunos investigadores, en la presente Memoria se aborda el estudio físico-químico de la desfosforación de los concentrados con ácido sulfúrico.

Los consumos de ácido, relativamente altos, que según los ensayos preliminares se ha visto que son necesarios, así como una cinética de la reacción un tanto compleja, han aconsejado que se intente dilucidar la naturaleza del fosfato. Por camino indirecto (téngase en cuenta que en el concentrado estudiado la proporción de fosfato es del orden de un 1 %) se han aportado evidencias para llegar a la conclusión de que se trata de un fosfosilicato cálcico férrico aluminico

isomorfo con el apatito.

La presencia de sílice en la molécula del fosfato, da lugar a una cinética de disolución un tanto paradógica, ya que en principio parece que ésta viene controlada por un proceso de tipo difusional, mientras que la potencia de agitación aplicada no influye sobre la velocidad de disolución como es normal en los procesos difusionales. A partir de los datos experimentales obtenidos, se ha elaborado una teoría según la cual, la difusión tiene lugar a través de la capa de sílice insoluble que va quedando envolviendo el grano de fosfato aún sin disolver. Los productos cuya difusión es más lenta a través de esta capa, son los que se producen en la reacción, siendo su concentración en la parte interior de la capa función de la acidez del medio y de la naturaleza del anión del ácido; esto último hace que la velocidad de difusión no sea la misma en ácido nítrico que en ácido sulfúrico.

De acuerdo con la teoría elaborada, se ha llegado a una ecuación que permite conocer la velocidad de disolución en función del tiempo y de la concentración iónica del medio; esta ecuación incluye como parámetros el diámetro medio de las partículas de fosfato, el coeficiente de difusión y la relación entre el volúmen de fosfato disuelto y el de la capa de sílice formada.

El estudio de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución en medio sulfúrico, en el que el ión de difusión más lenta es el cálcico, ha permitido llegar a la conclusión que la concentración superficial de este ión resulta de un equilibrio de quimioadsorción.

Entre los productos formados como consecuencia de la reacción de ataque, se encuentran complejos fosfoféricos (además de una

pequeña cantidad de complejos fosfoalumínicos), los cuales tienen una enorme tendencia a hidrolizarse tanto al aumentar la temperatura como al disminuir la concentración de ácido libre. Esto supone, que para evitar que el fósforo disuelto reprecipite en forma de fosfato férrico, es necesario trabajar con un exceso de ácido tanto mayor cuanto mayor sea la temperatura. Por esta razón, y partiendo de soluciones puras de sulfato férrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico, se ha estudiado la hidrólisis de estas soluciones a varias temperaturas aunque con mayor énfasis a 20 °C, comparándose los resultados obtenidos con los que pueden obtenerse numéricamente a partir de los datos tabulados de estabilidad de los diversos complejos conocidos.

Tomando como base los conocimientos adquiridos en este estudio, se discuten los problemas que la lixiviación de pulpas muy concentradas dan lugar al emplear ácido sulfúrico.

Finalmente, a modo de apéndice, se describen detalladamente las técnicas experimentales empleadas (analíticas y operativas), dando especial énfasis a aquellas que por haberse empleado especialmente para el fin concreto del concentrado estudiado, han supuesto una cierta alteración de las técnicas descritas en la bibliografía.

INTRODUCCION

- planteamiento del problema
- trabajos realizados
- alternativa de desfosforación hidro
metalúrgica
- resúmen

1. INTRODUCCION

Para justificar las investigaciones que sobre desfosforación se describen en esta Memoria, se dedica este capítulo a plantear la problemática que en relación con el aprovechamiento de unas reservas de mineral de hierro español han aconsejado dicho estudio.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Existe en España una amplia zona que abarca la parte Nor - oeste de la provincia de León y la casi totalidad de la de Lugo en la que se presentan abundantes criaderos de mineral de hierro centrados especialmente sobre dos ejes ideales que van uno de Astorga a Ribadeo y otro de La Bañeza a Vivero.

Según Hernandez Sampelayo (1) (2), estos criaderos aunque distintos entre sí por variaciones de topografía y estratos presentan con frecuencia las siguientes disposiciones tectónicas y fisiográficas : los paquetes de rocas defensivas y productivas son en general ramas o sinclinales agudos, altos e isoclinales, por encima de la línea media de los pequeños valles o del acantilado en laderas de montañas o sobre el borde del mar. Estos pliegues de rocas paralelas de igual inclinación pero de distinta dureza, suelen agrietarse en los corchetes anticlinales y por esas hendiduras se ahondan los vallejitos que profundizan en los pliegues a su largo o cortándoles.

Los depósitos de mineral de hierro aparecen en estos criaderos interestratificados con pizarras alternadas con cuarcitas cuyas crestas afloran, en muchos casos, marcando el horizonte de las capas.

Se pueden distinguir dos tipos de yacimientos silurianos:

los de minerales oolíticos, que se presentan en el Siluriano inferior y otros más ricos en magnetita (3). En gran parte de los criaderos Silurianos conocidos en la zona, la magnetita es el mineral más abundante y capas que superficialmente presentaban minerales francamente oxidados, al ser explotadas a cierta profundidad han puesto de manifiesto su marcado carácter magnético.

En los criaderos mejor reconocidos la magnetita no parece haber sido aportada secundariamente como producto de acarreo, al diferir en mucho los caracteres de sedimentación del mineral y de las rocas encajantes, lo que no ocurriría si procedieran de las mismas zonas de alimentación. Tampoco puede admitirse que proceda de limonitas y silicatos hidratados mediante metamorfismo de contacto ya que se ha encontrado magnetita muy fuera del granito de contacto (4).

Según estimaciones más o menos oficiales (5) las reservas comprendidas en la zona que someramente se acaba de describir pueden cifrarse entre mas de 100 millones y menos de 1.000 millones de toneladas; sin embargo, solamente con las cubicaciones de los yacimientos en explotación de esta zona (Cotos Wagner y Vivaldi) se dan como "vistas" cifras superiores a las del límite inferior mencionado anteriormente.

La ley media de estos minerales puede considerarse que es la siguiente:

Fe.....	50	%
SiO ₂	10	%
Al ₂ O ₃	7	%
CaO ÷ MgO...	4	%
P.....	0,8	%

lo que unido a su granulometría deficiente en estado natural por su abundancia en finos y su baja reductibilidad muestra claramente la im-

posibilidad de su utilización directa.

Resulta evidente, por tanto, que si quería contarse con este mineral para suplir el déficit que ya en el año 1.966 fue de 47.000 t (lo que supuso un desequilibrio en nuestra balanza de pagos de unos 3,6 millones de dólares) era necesario recurrir a un tratamiento de enriquecimiento que conduciría a unos concentrados peletizables de la siguiente composición (6):

Fe.....	63 - 65 %
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ ...	5 %
P.....	0,35 %

con un rendimiento en hierro en la concentración del orden del 80 %.

En un trabajo reciente (6) Kindelán y Niño han presentado a partir de ciertas hipótesis de costo del mineral bruto y tipo de amortización de las instalaciones de concentración, un cálculo de costes para la tonelada de pelets puesta en puerto de Gijón. De las dife^{re}ntes posibilidades apuntadas se copia a continuación la que sería la mas viable prácticamente contando con una decidida ayuda de la Ad^{mi}nistración para suplir el déficit de mineral de hierro apuntado an^{te}riormente:

Mineral bruto.....	166	pts.
Preparación-concentración-peletización...	373	"
Amortización instalaciones.....	77	"
Transporte.....	150	"
Gastos generales.....	25	"
	<hr/>	
	791	"

La cifra, aunque alta, resulta competitiva con el precio de los minerales ricos de importación que en sus mejores calidades tie^{ne}n un precio FOB del orden de los 9 \$/t a los que sumados unos 5 \$/t

en concepto de fletes resultan unas 980 pts/t. Sin embargo no hay que perder de vista que en la concentración no ha podido eliminarse la totalidad del fósforo, quedando unos pelets que serían considerados por el siderúrgico como semifosforosos.

La eliminación en la acería del fósforo que queda en los concentrados no presenta dificultad tecnológica alguna (7) (8) pudiéndose obtener aceros tan puros, a partir de un arrabio fosforoso, como los que se consiguen con arrabios hematites. Sin embargo, su eliminación presenta un aumento de consumos de diversos materiales y una disminución de la productividad de la acería, especialmente a partir de un cierto contenido en fósforo. Esto quiere decir que aunque no ha ya problemas tecnológicos hay un problema económico que debe tenerse en cuenta.

En el trabajo mencionado de Kindelán y Niño (6) utilizando evaluaciones de un trabajo anterior de Kindelán (9), y en la hipótesis de que en el caso mas desfavorable en la carga del horno se llegue a emplear un 50% de pelets procedentes de estos minerales (x), al obtenerse un arrabio con un 0,45 % de fósforo, la incidencia económica que esto supondría sobre el valor del mineral sería de 75 pts/t, naturalmente debería cargarse como penalización en el precio de venta de los pelets.

Deducir, sin embargo, de aquí que esta cifra de 75 pts/t es la que se dispone para desfosforar el concentrado, es minimizar el problema total de estos minerales viendo solamente un aspecto parcial

(x) Aun en el caso de que estos minerales abastecieran solamente a la siderúrgica asturiana, con ellos no podría cubrirse mas del 30 % de sus necesidades. En consecuencia la hipótesis del 50 % está sobradamente justificada.

de él sin dedicarle una visión de conjunto. En primer lugar téngase en cuenta que la planta de desfosforación debe constituir una parte inseparable del conjunto de la planta de concentración y si al resto de ésta se le ha fijado unos costos de 625 pts/t es absurdo fijar a una de las partes un costo que muy bien puede ser del orden de la oscilación presupuestaria entre el valor estimado y el coste real. Pero además el problema de la desfosforación tiene un fondo más político que técnico y así al decir del Prof. Aranguren no se trata ya de calcular penalizaciones para el concentrado semifosforoso, es que el siderurgista - al que realmente le es más cómodo comprar minerales extranjeros de alta ley y fácil reductibilidad - aprovechará la circunstancia del, para él, alto contenido en fósforo para poner las máximas dificultades a la adquisición de este concentrado.

El problema real, por tanto, está en que estos concentrados deben llegar al siderurgista desfosforados y que evidentemente la desfosforación debe realizarse aquilatando al máximo los costes. Sin embargo es imposible fijar " a priori" cual debe ser el tope de éstos, pues en último caso hay un factor imponderable cual es la ayuda que la Administración, por medio de su acción concentrada dará a este proyecto dado que como se ha visto anteriormente se trata de un problema de alto interés nacional con un impacto apreciable sobre su desfavorable balanza de pagos.

1.2. TRABAJOS REALIZADOS

A principios de 1964 la Comisión de Preparación y Concentración de Minerales de Hierro, del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, propuso incluir dentro de los programas oficiales de trabajo a realizar por el CENIM, el estudio de los minerales magnéticos de la Zona Noroeste de España. Esta propuesta fue aprobada en

marzo de 1964 por el Consejo Técnico Administrativo del CENIM.

Posteriormente, y ante la importancia nacional del tema, intervinieron en la realización del mismo otros organismos oficiales que se mencionarán oportunamente.

1.21. Estudio micrográfico de los minerales

Del estudio micrográfico de los minerales, publicado por R. Martín Moyano (10) se sabe que:

- En general se trata de minerales de textura oolítica frecuentemente deformada con tendencia al fajeamiento, compuestos fundamentalmente por magnetita, clorita y fosfato cálcico. Los oolitos se encuentran generalmente fracturados y carecen de continuidad en los bordes.

- La magnetita posee tamaños de unidad cristalina muy pequeños, inferiores a 0,050 mm. y en el caso del mineral procedente del Coto Wagner presenta una ligera oxidación (martita). La clorita es del tipo cham_osita con magnesio y hierro bivalente.

- El fosfato cálcico es de la familia del apatito, pudiendo contener en su molécula algún grupo OH^- y posiblemente algo de $\text{SiO}_4^{=}$ sustituyendo al $\text{PO}_4^{=}$. Su morfología varía de amorfo a pseudo hexagonal. Las gangas secundarias presentan ciertas diferencias pues mientras en el mineral del Coto Wagner son carbonatos (cálcicos y ferrosos) en los otros minerales son silicatos (granates y epidotas).

1.22. Concentración en circuito continuo de tratamiento con capacidad de 250 Kg/h.

En esta parte del proceso se trabajó en colaboración con los técnicos de la Junta de Energía Nuclear, del Instituto Geológico y Minero y de la Empresa Nacional Adaro. Los resultados obtenidos han sido publicados por Niño (11) y pueden compendiarse en los siguientes puntos:

- Los resultados de funcionamiento de la planta, tanto desde el punto de vista de rendimientos como desde el de las características químicas de los concentrados, presentan bastante concordancia con los obtenidos a escala de laboratorio (12). Las diferencias advertidas pueden atribuirse, en buena parte, a las inherentes al cambio de escala. En todo caso las mayores diferencias se refieren a los rendimientos ponderales achacables a deficiencias en los conos de decantación.

- Con las salvedades apuntadas puede considerarse que el rendimiento en magnetita de la instalación (fig. 1) es del 98 % y en hierro del 80 %. La ley media del concentrado es de 65 % de hierro, 4 % de sílice y 0,35 % de fósforo. La granulometría media del producto obtenido era del orden de los 0,043 mm.

1.23. Peletización

De los estudios sobre peletización del mineral que están pendientes de publicación (13), se deducen las siguientes conclusiones:

- Los pelets obtenidos en la instalación piloto del CENIM tienen características aceptables para su posible utilización siderúrgica.
- La humedad óptima para la formación de las bolas verdes es del orden del 8 %.
- La adición de cal apagada mejora las condiciones de formación en verde e influye favorablemente en los valores de la resistencia a la compresión de las bolas secas y cocidad.
- La adición de caliza mejora la porosidad y la resistencia de los pelets cocidos pero no influye en las características de las bolas verdes y secas.

- 1 Triturador giratorio
- 2 Molino de bolas
- 3 Clasificador
- 4 Cono de decantación
- 5 Separador magnético a baja intensidad (Tipo concurrente)
- 6 Filtro

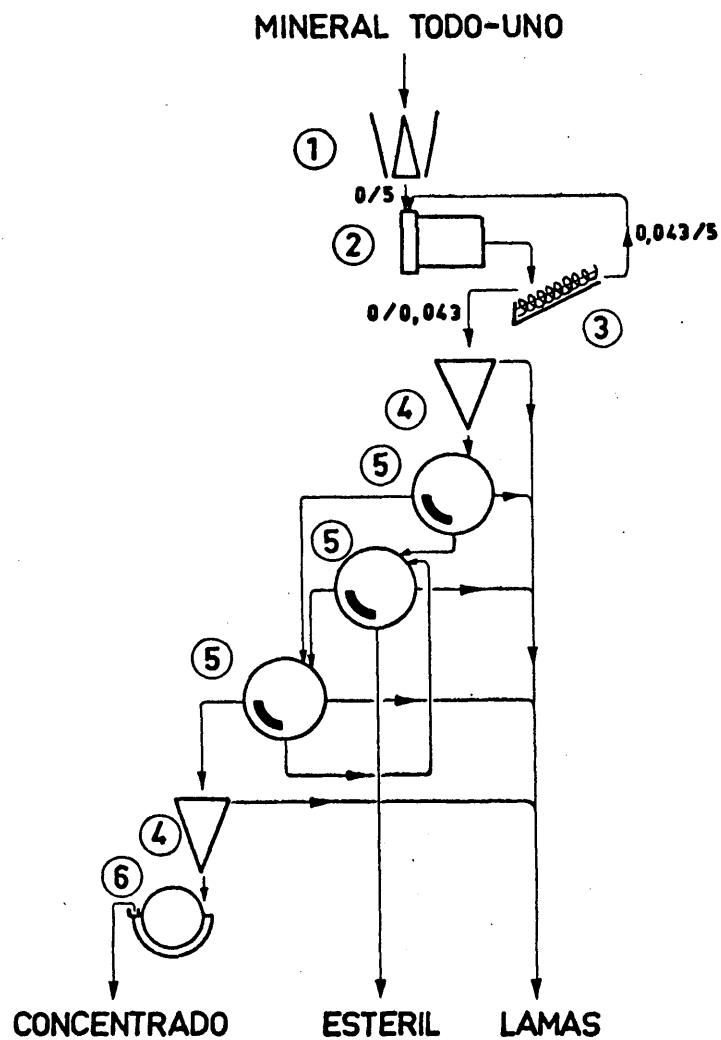


Fig.- I Diagrama de flujo de la concentración magnética (13)

- Los mejores resultados se obtuvieron con adiciones de un 1 % de bentonita y 1 % de cal.
- Los valores de reductibilidad por hidrógeno de los pelets ensayados son satisfactorios.
- La temperatura considerada como mas beneficiosa para la cocción de los pelets es del orden de 1.300° C. Se ha comprobado que al exceder dicha temperatura se producen fusiones más o menos parciales que provocan la constitución de racimos.
- Se ha podido verificar que la velocidad de calentamiento entre 600 y 1.000° C debe ser relativamente moderada para impedir las fracturas de los pelets durante el tratamiento térmico.

1.3. ALTERNATIVA DE DESFOSFORACION HIDROMETALURGICA.

Como se ha indicado anteriormente (epígrafe 1.1.) el contenido de fósforo que podrían llevar los pelets que se obtuvieran en una instalación realizada siguiendo las directrices de la planta piloto descrita en 1.2. no supondría ninguna dificultad tecnológica en la planta siderúrgica de utilización. Sin embargo, tales pelets semifosforosos tendrían en último lugar, aparte de una cierta penalización, graves dificultades de venta al siderurgista que, sin ninguna duda, preferirá rehuir el problema de la desfosforación o le servirá de excusa para adquirir minerales ricos que indudablemente le crearán menos problemas en el horno alto. En consecuencia es necesario intercalar en el circuito de concentración - peletización un proceso hidrometalúrgico que permita la desfosforación del concentrado.

En este sentido en las plantas piloto de la Junta de Energía Nuclear se realizaron ensayos de desfosforación con ácido sulfúrico

co llegándose a la conclusión (14) de que era posible en tratamiento continuo una eliminación del fósforo por debajo del límite que marcan los siderurgistas a un coste que se estimó en 60 pts/t.

Salvo la valoración económica el consumo de ácido coincidía con las previsiones que anteriormente el doctorando había dado (15) sobre concentrados obtenidos en el laboratorio en tubo Davis.

Dado por otra parte que en otro trabajo (16) se propugnaban directrices tecnológicas diferentes y que en último lugar en el diseño de la planta industrial podrían surgir interrogantes de cierta importancia, se consideró necesario un estudio a fondo del proceso de la desfosforación hidrometalúrgica, para conocer, lo mejor posible, la influencia de las diferentes variables que intervienen en el proceso.

El resultado de las investigaciones realizadas en este sentido constituyen el contenido de esta Memoria.

1.4. RESUMEN

Los yacimientos silurianos del Noroeste de España que incluyen los cotos mineros Vivaldi y Wagner con unas reservas vistas de más de 100 millones de toneladas de mineral con una ley en hierro del 50 % dan un contenido medio de fósforo de un 0,8 %.

Por concentración magnética y aglomeración puede llegarse a pelets cuyo precio estimado de unas 800 pts/t sería competitivo si no fuera por su contenido del 0,3 % de P. Por razones que se salen de lo puramente técnico, es necesario rebajar esta cifra a menos del 0,1 %, lo cual se ha visto que es posible hacer a un costo razonable mediante la lixiviación sulfúrica del concentrado antes de su peletización.

ANTECEDENTES

- trabajos sobre desfosforación hidro
metalúrgica
- resúmen

2. ANTECEDENTES

Antes de abordar el trabajo experimental, se presenta, una revisión bibliográfica de los trabajos publicados relacionados con la desfosforación por vía húmeda.

Debido a que, como se ha dicho, no hay ninguna razón de índole puramente técnica que obligue a desfosforar el concentrado de hierro, la bibliografía existente en este campo, que se va a exponer a continuación es muy escasa.

2.1. TRABAJOS SOBRE DESFOSFORACION HIDROMETALURGICA

La primera cita que se conoce en este sentido es una patente sueca de 1897 a favor de C.G. Granström (17), siendo en 1937 cuando comienzan los primeros trabajos de investigación (18) de los que se dará cuenta más adelante. Posteriormente, en 1963, aparece otro trabajo de investigación en este sentido, realizado por los franceses (19), sin que llegaran a resultados realmente favorables. Finalmente puede citarse como única realización industrial de la desfosforación por vía química la planta de la Titania A/S situada en Hauge Dalane, en Noruega; sin embargo, los únicos datos que han llegado al CENIM sobre ella son los que suministró el Prof. U. Runolina de la Facultad de Tecnología de la Universidad de Oulu (Finlandia) según el cual en aquella planta se tratan concentrados de ilmenita siendo "la cantidad de ácido sulfúrico consumido de 10 Kg/t de ilmenita y la densidad de pulpa en el acondicionado de un 70 %". Al solicitarse a la Titania mas detalles contestó escuetamente:

"Our procedures in this respect rest on unpatented methods,

and it is therefore with regret we have to inform you that we are not in a position to disclose any information".

Como se ha dicho anteriormente, en 1964, en el CENIM se acordó abordar el problema conjunto de los concentrados del Noroeste de España dándose cuenta por el doctorando de los resultados experimentales exploratorios el 10 de abril de 1966 en la Revista de Metalurgia (15).

Sin embargo, con anterioridad a este trabajo había aparecido en la citada revista uno de Lucia y Losada (20) (recibido el 18 de octubre de 1965) en el que se estudia como más adelante se verá la desfosforación utilizando ácido nítrico.

La empresa Foraco y Proyectos había abordado también el problema y en agosto de 1966 publicó un folleto (16) en el que se daba cuenta de los resultados obtenidos, con un criterio poco científico tanto en su planteo como en su realización.

Finalmente la Junta de Energía Nuclear, a petición de una comisión nacional formada para estudiar este problema, tomó parte en estos estudios. Como consecuencia de sus experiencias en laboratorio y en la planta piloto montada con este fin propuso un procedimiento, que con fecha 21 de febrero de 1967 inscribía a su nombre en el Registro de Patentes (21), y del que dio cuenta en el XXXV Congreso de Química Industrial.

A continuación se resumen cada uno de los trabajos mencionados.

2.11. Trabajos de la Grängesberg.

Como se ha dicho anteriormente los primeros trabajos de es-

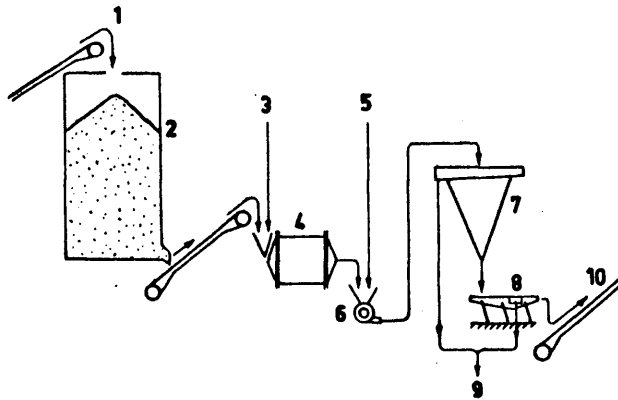
ta empresa dieron lugar en 1897 a una patente. En un trabajo publicado en 1949 (18) se da cuenta de los ensayos efectuados con ácidos nítrico, clorhídrico y sulfúrico.

En las investigaciones a escala industrial se vio que podía reducirse el contenido de fósforo del 0,019 % al 0,002 % con soluciones de ácido al 2 % viendose que el sulfúrico daba lugar a un aumento del contenido de azufre. La cantidad de hierro en solución, que en los ensayos de laboratorio eran de 2 a 5 g/l al pasar a mayor escala en Dalkarlsberg se subió a unos 17 g/l (aprox. 0,2 g/l de férrico).

En 1941 se iniciaron los ensayos con ácido clorhídrico cuyos resultados no fueron satisfactorios y posteriormente en 1945 se pasó al ácido nítrico con el que se llegaba a dejar un 0,007 % de P en un concentrado con 0,7 % de P con un gasto de ácido del 85 % superior al teórico. Mediante una molienda fina, al llegar a mejor liberalización de la ganga, se conseguían concentrados con menor contenido en fósforo con lo que se mejoraba la desfosforación (0,005 % de P en residuo) y el consumo de ácido (33 Kg/t de conc. con 0,27 % de P). En cuanto a la temperatura se vio que su influencia era prácticamente nula.

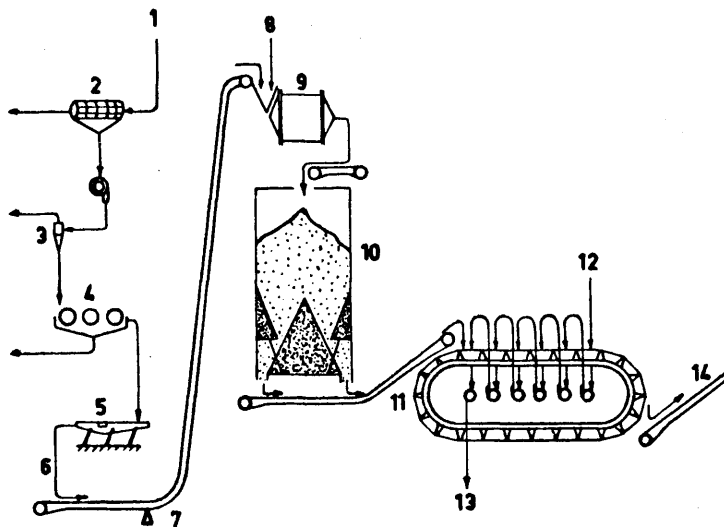
Respecto a la manera de realizar el proceso se preconiza (fig. II) una especie de amasado en tambores especialmente diseñados de forma que una vez acondicionada la pulpa el contenido de ácido más agua no sea superior al 15 % de la masa formada. Una vez terminada la reacción se separan el ácido fosfórico formado y el nitrato residual que se utilizan como fertilizantes.

En un trabajo más reciente (22) P. Hohenstein tras resumir el proceso de la Grängesberg, pasa a analizar sus dificultades en especial el consumo excesivo de ácido, proponiendo un diagrama de flujo modificación del anterior, que aparece en la fig. III, el cual fue en



1 = Concentrado rico en magnetita. 2 = Silo de almacenamiento. 3 = Adición de ácido. 4 = Tambor mezclador y de reacción. 5 = Agua de lavado. 6 = Bomba con colector. 7 = Cono de decantación. 8 = Bandeja de desagüe. 9 = Aguas residuales. 10 = Producto final.

Fig.- II Esquema original de la planta de desfosforación de Grängesberg (22)



1 = Mineral de hierro magnético (67 % Fe ; 0,4 % P). 2 = Criba de tambor, abertura tamiz 0,5 mm. 3 = Hidrociclón. 4 = Separador magnético en húmedo. 5 = Bandeja de desagüe. 6 = Concentrado rico (70 % Fe ; 0,2 % P) 7 = Balanza de cinta. 8 = Adición de ácido. 9 = Tambor mezclador. 10 = Silo de lixiviación. 11 = Filtro de banda. 12 = Agua de lavado. 13 = Lejía de N y P. 14 = Producto final (71 % Fe ; 0,01 % P)

Fig.- III Esquema modificado de la planta de la Grängesberg (22)

sayado en planta semi-industrial con un consumo de ácido de 23 Kg de $\text{NO}_3\text{H}/\text{t}$.

2.12. Procedimiento Pompey-Pechiney (19)

Estas compañías han ensayado el ataque alcalino para simultanear la desfosforación con el enriquecimiento de un mineral francés muy silíceo que contenía productos complejos de hierro, alúmina y sílice así como también siderosa, cuarzo y calcita; el contenido de fósforo era de un 0,5 a un 0,9 %.

El ataque se realizaba con sosa cáustica del 40-50 % a ebullición (125 - 140° C) durante un tiempo de media a tres horas y una proporción de sólidos en la pulpa de 50 a 200 g/l. Con estas condiciones se obtenían excelentes resultados en lo que respecta a la eliminación de sílice, alúmina, fosfatos y carbónico a la vez que el rendimiento en hierro era bastante satisfactorio (93 - 95 %). En cuanto al fósforo la solubilización era del orden del 70 al 90 % según la forma mineralógica en que este se encontraba siendo la disolución del fosfato cálcico prácticamente total. El diagrama de flujo puede verse en la fig. IV.

Para preparar la puesta a punto del procedimiento industrial y reducir el coste del enriquecimiento se estudiaron los siguientes puntos: ataque, separación sólido-líquido, lavado de concentrados, aglomeración y regeneración del líquido de ataque.

En cuanto a la economía del proceso se hace un balance aproximado a partir de los datos de los ensayos de laboratorio sin que los resultados a que llegan sean demasiado halagüeños.

2.13. Experiencias de Coto Minero Vivaldi

Esta compañía, propietaria de una de las mayores reservas

de mineral semifosforoso del Noroeste de España, ha realizado amplios estudios en planta piloto de concentración magnética y a escala de la boratorio sobre desfosforación con ácido nítrico.

En estos ensayos, que se han publicado en la Revista de Metalurgia (20), se estudia la desfosforación de un mineral de hierro utilizando ácido nítrico como agente lixiviante. Los ensayos han sido realizados utilizando los concentrados magnéticos obtenidos en su plan ta piloto, con un contenido medio de fósforo que oscila entre el 0,3 y el 0,5 %. Se ha puesto de manifiesto que es posible obtener un producto lavado con menos de 0,07 % de P, utilizando soluciones diluidas de ácido nítrico, siguiendo un proceso tecnológico sencillo. El tiempo de reacción es de 30 min. y se opera a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones la valocidad de disolución de la magnetita es peque ña, con lo que se logran rendimientos en hierro del orden del 96 al 98 %.

Para disminuir el consumo total de ácido nítrico, se estu - dia la posibilidad de reciclar continuamente el líquido empleado en el ataque del mineral. El reciclado es posible si después de cada tra tamiento se retira una parte alícuota del licor, y en el líquido resi dual se ajusta de nuevo la concentración con ácido fresco.

A partir de este punto, los autores con muy poco trabajo ex perimental justificativo, entran en una serie de elucubraciones sobre el posible tratamiento de las soluciones y aplicación industrial de los productos obtenidos de ellas . En la fig. V se copia el diagrama de flujo propuesto.

2.14. Procedimiento Foraco y Proyectos

En un folleto editado por esta sociedad se describen una se rie de ensayos a escala de laboratorio realizados por sus técnicos an

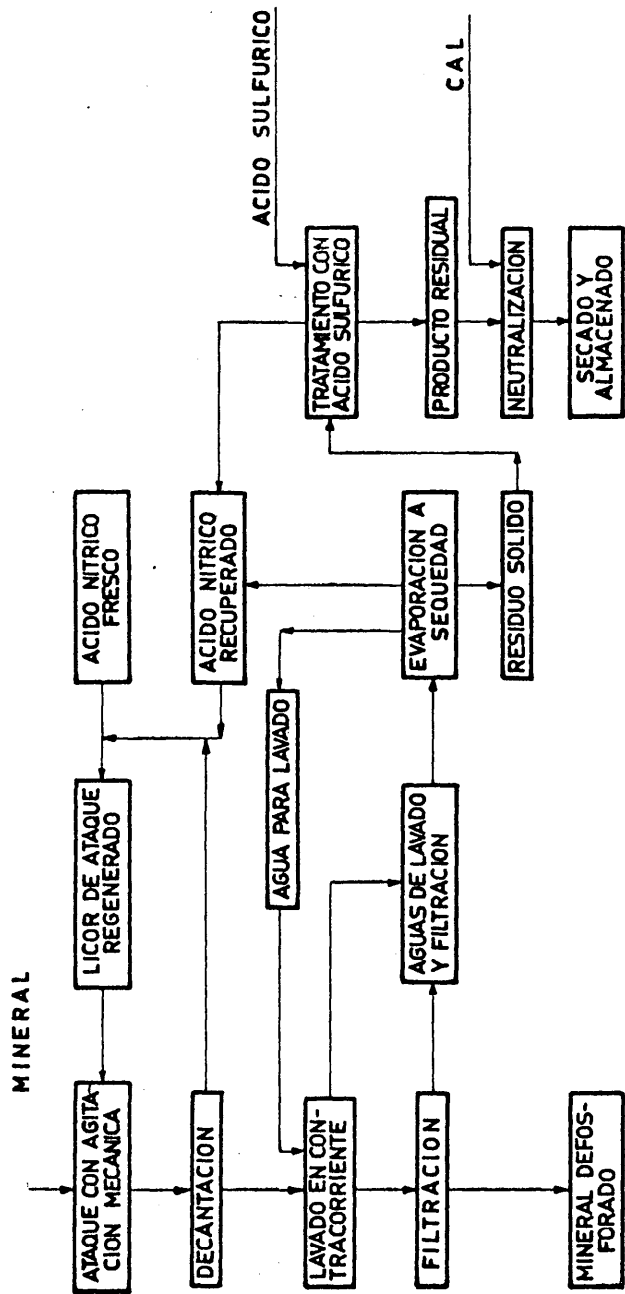


Fig.- V Esquema del procedimiento Vivaldi con nítrico (20)

te una Comisión de miembros del Instituto Geológico y Minero, Empresa Nacional Adaro y Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.

En este folleto se muestra como, mediante el empleo de ácido sulfúrico adicionado de manera que el pH se mantenga inferior a 1,6 (π), puede en general llegarse a un residuo con menos del 0,01 % de fósforo. El proceso se da por terminado cuando durante un tiempo "prudencial" no se observa elevación del pH.

Los ensayos se realizan sobre pulpas con dos partes en peso de líquido por una de sólido y según sus autores reciclando las soluciones (tras una separación magnética de los sólidos) puede conseguirse un ahorro apreciable de ácido.

La fig. VI es una fotocopia de la tabla de resultados analíticos contenida en el citado folleto.

El proyecto e instalaciones correspondientes se hallan protegidos por varias patentes (23).

2.15. Procedimiento JEN (21)

El procedimiento, en esencia, consistía en el tratamiento en continuo en una batería de seis tanques de una pulpa conteniendo dos partes en peso de concentrado por una de líquido a la que en el primer tanque se añadía una solución al 50 % de ácido sulfúrico. La proporción de ácido sulfúrico añadida por tonelada de mineral se determina previamente por ensayos de laboratorio, así como el tiempo de residencia de la mezcla en la batería de reactores; el consumo de ácido, de

(π) La práctica experimental, sin embargo, era bien distinta ya que las primeras adiciones de ácido se hacían en cantidades de más del 25 % del total y los intervalos de tiempo para esperar la subida del pH eran un tanto arbitrarios.

RESULTADOS ANALITICOS - Laboratorio de Coto Minero San José

Grupo	Ensayo	ANTES Concentrados		DESPUES Conc. tratadas		Perdidas %		Reactivo Consumo Tm. Litros	Reactivo Importe Tm. Pesetas	Tiempo minutos	PROCEDENCIA MINA
		Fe %	P %	Fe %	P %	Fe %	P %				
Grupo 1	1	58,76	0,47	63,20	0,00	3,2	100,00	33	66,00	90	San Bernardo,
	2	60,92	0,34	66,45	0,00	3,8	100,00	21	42,00	50	San José,
	3	57,04	0,60	63,62	0,03	18,3	95,00	32	64,00	90	Wagner,
	10	57,04	0,60	61,20	0,06	11,9	92,16	31	62,00	90	Wagner,
	13	58,76	0,47	62,80	0,03	3,8	93,19	32	64,00	90	San Bernardo,
Grupo 2	4	65,20	0,16	66,45	0,00	0,4	100,00	16	32,00	50	San José,
Grupo 3	5	65,20	0,16	66,22	0,00	0,3	100,00	6	12,00	50	San José,
	6	65,20	0,16	66,56	0,00	0,0	100,00	6	12,00	50	San José,
	7	65,20	0,16	66,20	0,01	0,0	93,80	6	12,00	50	San José,
	8	65,20	0,16	66,10	0,04	0,0	81,60	6	12,00	50	San José,
Grupo 4	11	57,04	0,60	63,20	0,11	12,6	85,50	22	44,00	90	Wagner,
	15	58,76	0,47	63,25	0,05	3,4	88,59	19	38,00	90	San Bernardo
Grupo 5	9	60,92	0,34	66,18	0,03	-	-	19	38,00	50	San José,
	12	58,76	0,47	62,20	0,07	-	-	34	68,00	90	San Bernardo,
	14	57,04	0,60	63,88	0,09	-	-	32	64,00	90	Wagner,

Cuadro núm. 1

Fig. VI. Copia del cuadro de resultados de Foraco y Proyectos (16)

N.B. De acuerdo con los datos del trabajo, el grupo 1 y 2 corresponden a muestras tratadas a escala de laboratorio. Las del grupo 3 y 4 se han tratado con soluciones recicladas a escala de laboratorio. Las del grupo 5 han sido tratadas a escala piloto (?)

todos modos, debe ser tal que el pH de la pulpa al final del proceso no debe exceder de 1,2.

Al final del tratamiento la pulpa obtenida se somete a un lavado, en contracorriente con agua en proporción de tres partes de agua por parte de sólido en la pulpa. Mediante un dimensionado apropiado de los espesadores donde se verifica el lavado se conseguía que las aguas residuales arrastren el sulfato cálcico producido en la reacción.

Los grados de desfosforación a que se llega con este tratamiento son suficientes desde el punto de vista de la utilización del material con fines siderúrgicos.

La utilización de reductores que se preconiza para evitar la formación de fosfato férrico no se justifica por consideraciones tecnológicas (que suponga un entorpecimiento en el proceso) ni económicas (abaratamiento del proceso).

En la fig. VII se da el diagrama de flujo propuesto.

2.2. RESUMEN

La Grängesberg ha estudiado la desfosforación "amasando" sus concentrados con ácido nítrico en planta semi-industrial encontrando problemas económicos para su realización final. Pompey-Pechiney preconiza la lixiviación cáustica encontrando un coste desproporcionado de reactivos. Coto Minero Vivaldi propone el empleo de ácido nítrico no habiendo pasado sus estudios de fase de laboratorio. Foraco, ha ensayado también a escala de laboratorio la lixiviación sulfúrica, la cual también ha sido ensayada con éxito por la JEN siguiendo una técnica propia a escala piloto en proceso continuo.

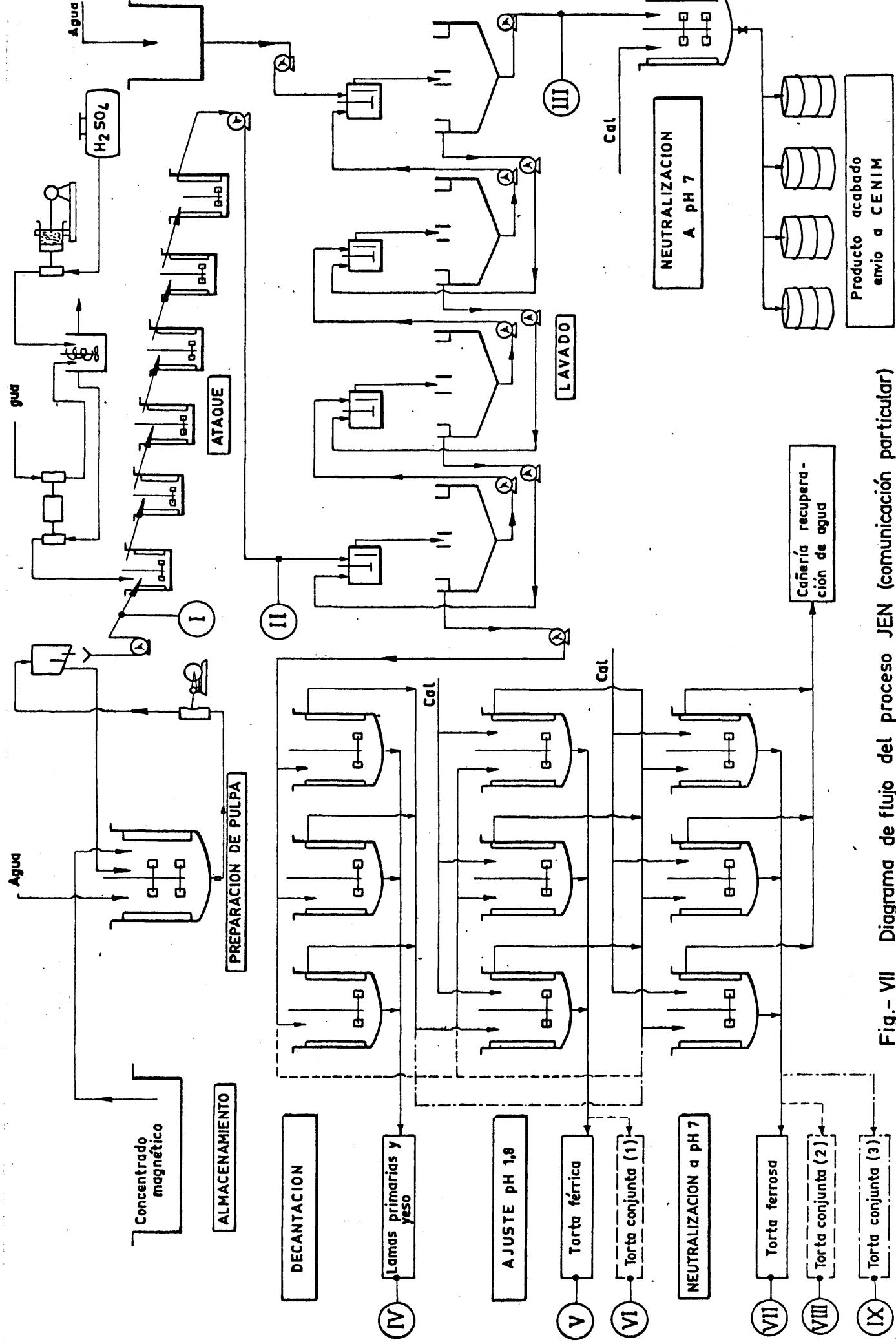


Fig.- VII Diagrama de flujo del proceso JEN (comunicación particular)

IDENTIFICACION DEL FOSFATO

- consideraciones previas

- consumo de ácido

- resúmen

3. IDENTIFICACION DEL FOSFATO

El análisis de los ensayos previos descritos en (15) indican que el fósforo podía encontrarse en forma de un fosfato mucho más complejo que el que correspondería a la fórmula $(PO_4)_2Ca_3$. La identificación lo más exacta posible de este fosfato es esencial para conocer el consumo mínimo de ácido en la desfosforación y sentar las bases teóricas de la cinética del proceso.

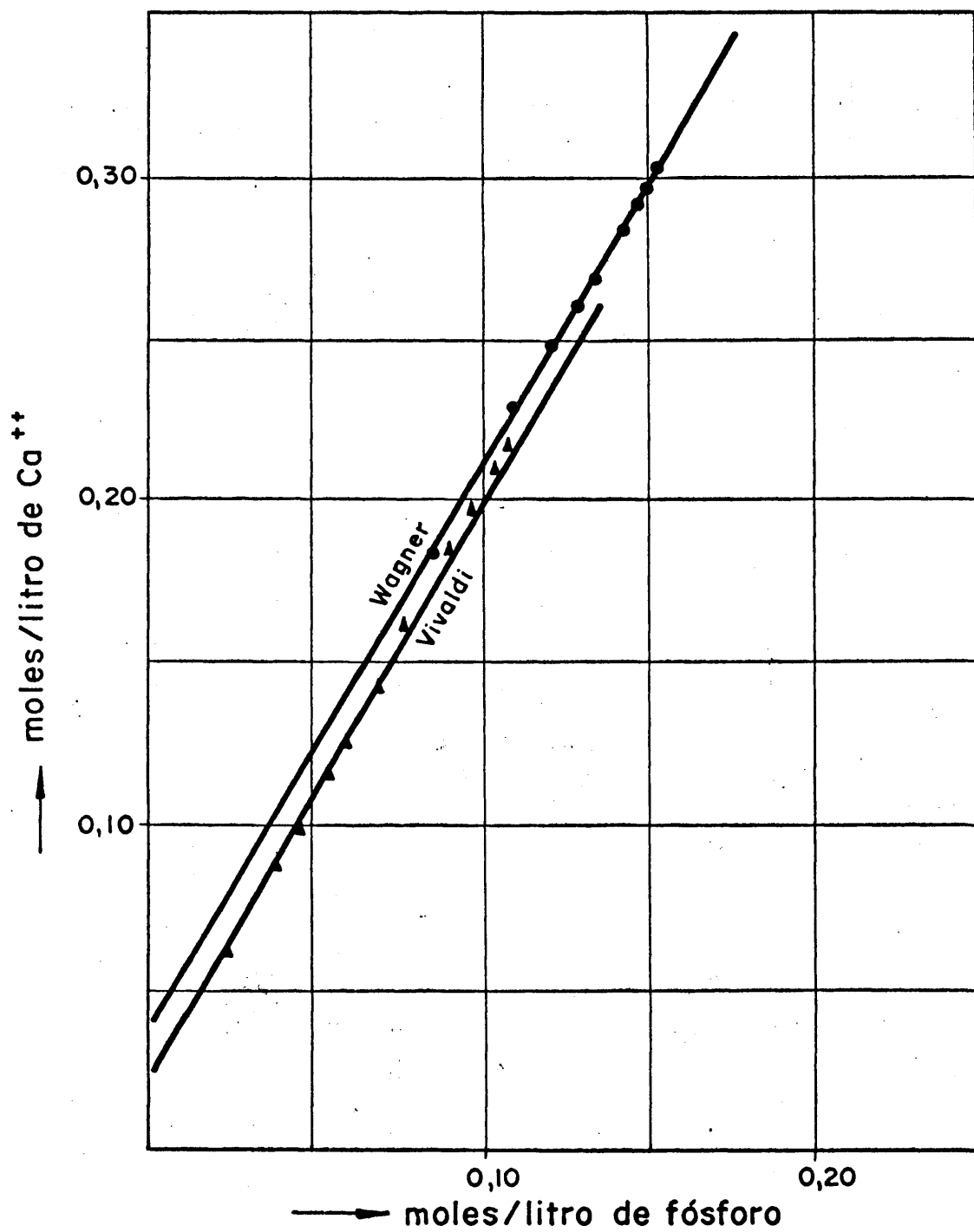
3.1. CONSIDERACIONES PREVIAS

Dada la pequeña proporción en que el fósforo se encuentra en los concentrados obtenidos de los minerales de los cotos Vivaldi y Wagner ha sido imposible su identificación mineralógica definitiva, aunque puede afirmarse (10) que se encuentra en forma de un fosfato cálcico complejo del grupo del apatito.

Contando con la existencia de una ganga caliza en el mineral original y otros compuestos de naturaleza básica, no se podía por análisis químico, dilucidar el tipo de fosfato existente. Sin embargo, admitiendo que tales compuestos se disuelvan en los ácidos de distinta forma a como lo hace el fosfato, se puede tener una idea al respecto, siguiendo la variación de la concentración de calcio y fósforo conforme tiene lugar el ataque por el ácido. En la fig. 1 se han representado las concentraciones de calcio frente a las de fósforo, que alcanza la solución lixiviante de ácido nítrico a tiempos crecientes. (x)

De esta figura se deduce que el fosfato se disuelve dando

(x) La descripción detallada de las técnicas experimentales se recopilan en el Capítulo 8 para no quitar hilación a la exposición.



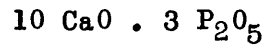
Relación entre Ca y P disuelto

Fig. I

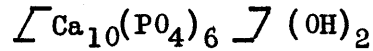
$$m = \frac{Ca}{P} = 1.7$$

ordenada origen	Wagner	0,040	mol Ca/Kg concentrado
"	"	Vivaldi	0,024 " "

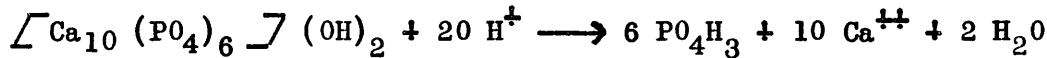
una proporción molar constante $\text{Ca/P} = 1,7$ que podría corresponder a un producto que escrito en fórmula dualista fuera



que muy bien puede corresponder dado el estudio mineralógico, a un hidroxiapatito :



cuya solubilización en ácidos tendría lugar según la siguiente reacción



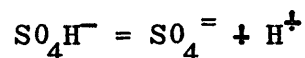
que supondría un consumo de ácido de

$$\frac{20}{6} = 3,33 \text{ equiv./at.g de fósforo}$$

3.2. CONSUMO DE ACIDO

Se ha intentado encontrar una correlación entre el consumo de ácido sulfúrico en el ataque de las pulpas y la cantidad de fósforo disuelto. Para ello, a partir del análisis de las soluciones tomadas por centrifugación de muestras de pulpas al cabo de tiempos crecientes, se ha determinado el contenido de fósforo y calculado el ácido residual (\times). Los resultados obtenidos llevados a la gráfica de la fig. 2 muestran que hay una relación lineal entre el ácido consumido y el fósforo disuelto, en tanto que hay en la pulpa suficiente cantidad de fósforo por disolver, siendo la relación de 6,1 Kg de ácido sulfúrico por Kg de fósforo disuelto.

(\times) Debido a la relación de equilibrio



la acidez de la solución depende del contenido, variable, de sulfatos y por consiguiente es imposible, a partir de dicho valor, calcular la cantidad de ácido sulfúrico libre en la solución.

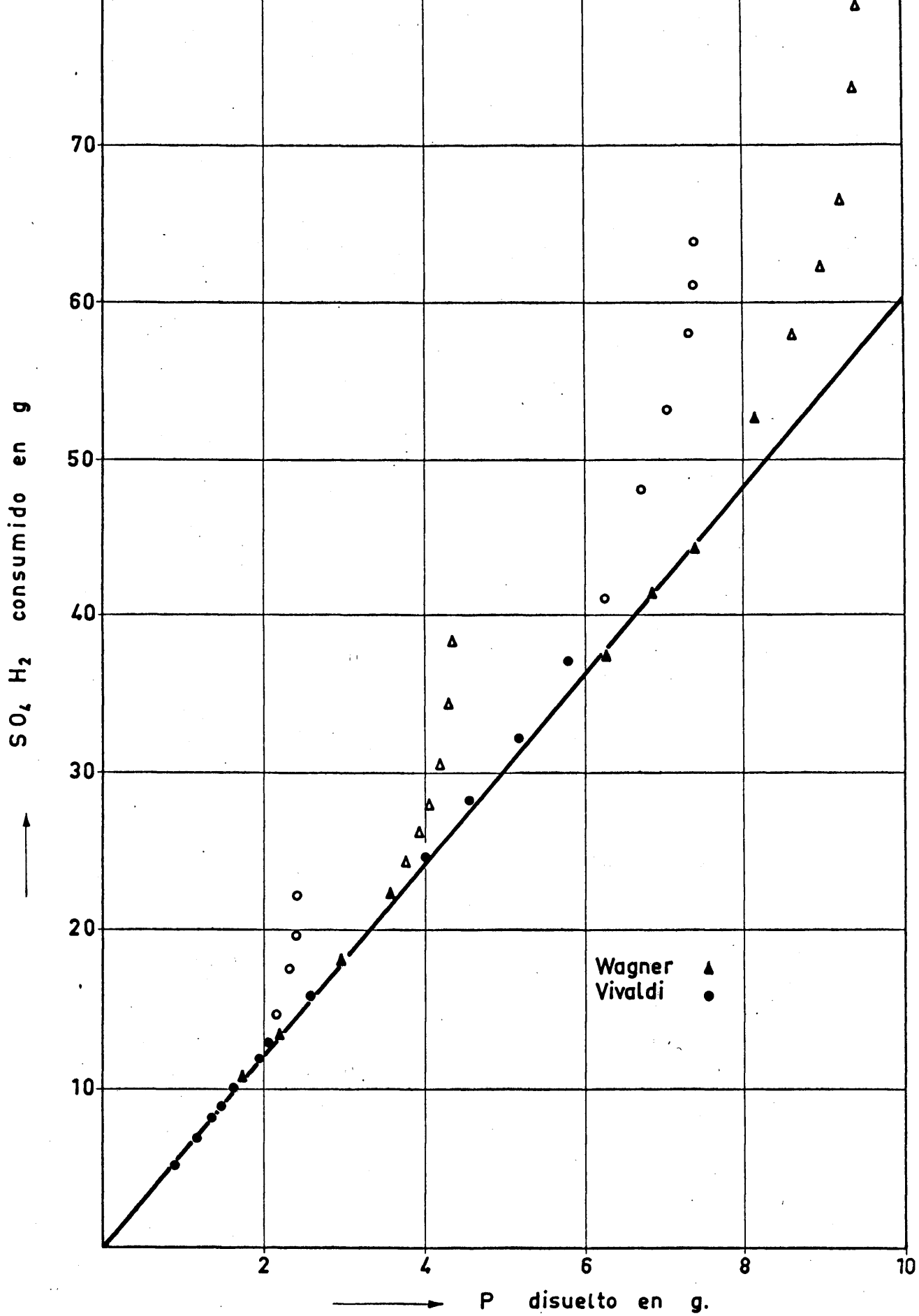


Fig.- 2 Relación entre el consumo de ácido sulfúrico calculado y el fósforo disuelto. Los puntos blancos corresponden a mas del 90% de desfosforación.

Puesto que en ataque con ácido nítrico el consumo de ácido puede conocerse directamente, a partir de las medidas del pH (realizadas con una precisión de 0,01), ha sido posible determinar el consumo específico con menor incertidumbre. En la fig. 2 bis, se muestra la gráfica obtenida a partir de las determinaciones experimentales, observándose en ellas, que análogamente a lo visto en la fig. 1, hay una ordenada en el origen que da un valor de 5,2 Kg de NO_3H /t de concentrado (Wagner) (\times) y un consumo proporcional a la cantidad de fósforo disuelto que vale 6,4 Kg de NO_3H /Kg de fósforo disuelto.

Resulta, por tanto, un consumo específico de ácido para la disolución del fosfato de

$$6,4 \frac{31}{63} = 3,15 \text{ equiv./at.g de P}$$

Puesto que se ha encontrado en solución además de fósforo y calcio, hierro, aluminio y silicio y dado que tales elementos (salvo el último) en su disolución son consumidores de ácido, para una correcta interpretación de la cifra anterior era necesario conocer la variación de su concentración en la solución conforme progresa la disolución del fosfato.

3.21. Disolución de hierro y aluminio

Análogamente a como se ha hecho con el calcio se ha seguido controlando en el proceso de disolución, tanto en nítrico como en sulfúrico, la cantidad de iones férrico, ferroso y aluminio que pasan a solución.

Mientras que la cantidad de ferroso en solución no guarda relación alguna con la cantidad de fósforo disuelto, se ha encontrado

(\times) Esta cantidad corresponde a $\frac{5,2}{63} = 0,082$ mol de NO_3H /Kg de conc. que es prácticamente el doble de los moles de calcio (ver fig.1)

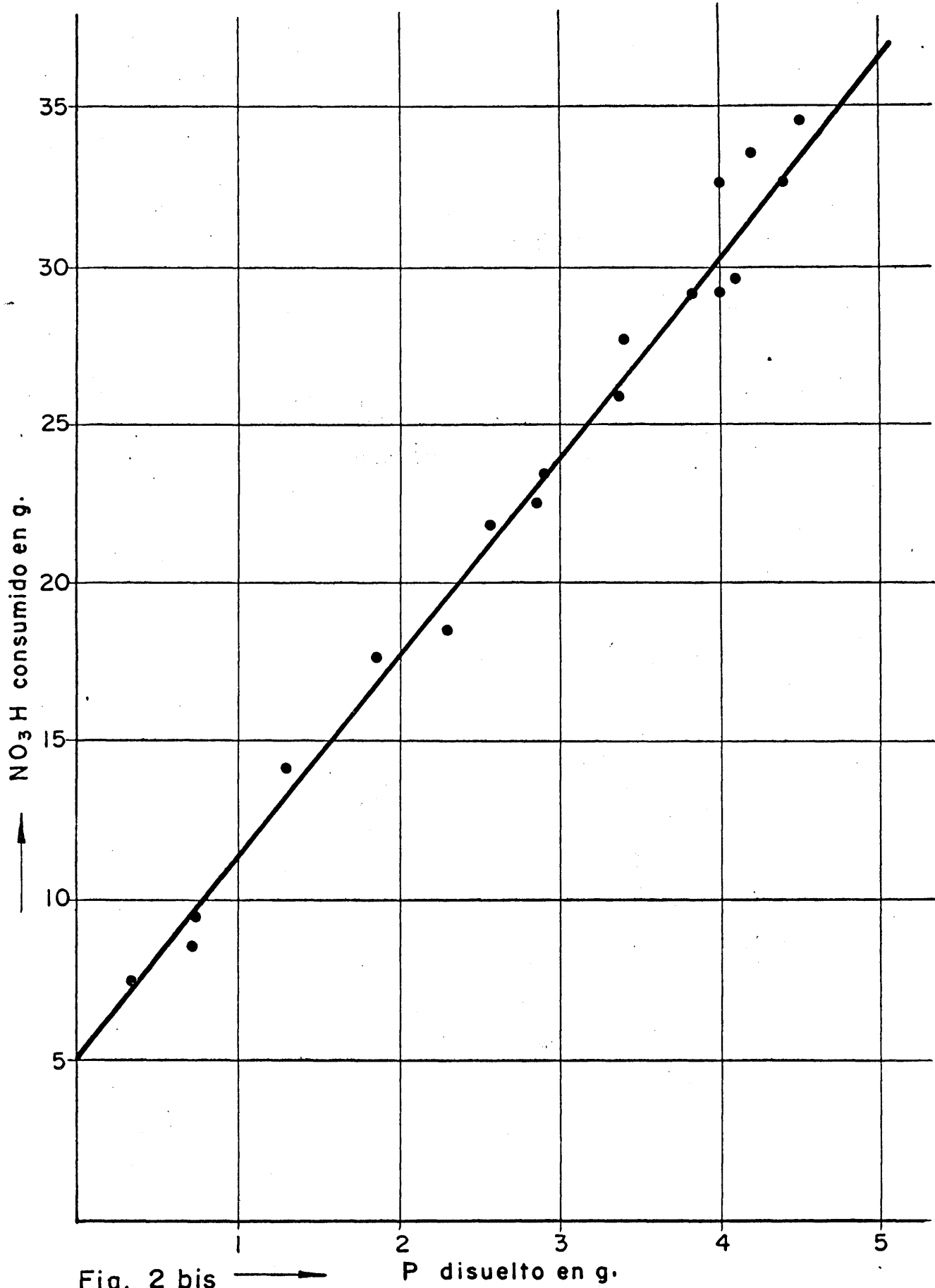


Fig. 2 bis —→ P disuelto en g.

Relación entre consumo de ácido nítrico y fósforo disuelto para el mineral Wagner

una correlación lineal (fig. 3) entre el contenido de aluminio y férrico con el contenido de fósforo en solución, correlación que en lo que respecta al férrico deja naturalmente de cumplirse cuando se ha disuelto más del 90 % del fosfato ya que entonces empieza a hacerse patente la disolución de la magnetita.

A parte de las razones de tipo cinético que como veremos más adelante (ver epígrafe 4.2.) inducen a admitir que el hierro y el aluminio están en el fosfato existen los siguientes hechos experimentales en favor de ello:

1º) La única especie mineralógica identificada conteniendo aluminio es la clorita, la cual tiene también una cantidad equivalente de magnesio; el hecho de que sin embargo, no aparezca en solución cantidades apreciables de este elemento inducen a pensar que el aluminio tiene otra procedencia.

2º) La proporción Fe^{+++}/P es del orden de 4, tanto en el ataque con sulfúrico (con el que también aparece ferroso) como en el ataque con nítrico en que sólo aparece férrico; si el férrico procediera de la magnetita al disolverse y oxidarse el ferroso en el ataque con nítrico, la proporción debería ser mayor.

3º) La relación lineal encontrada experimentalmente sólo podría explicarse si el férrico y el aluminio no procedieran del propio fosfato suponiendo que estos se disuelven preferentemente por la acción complejante del ácido fosfórico formado en la lixiviación. Sin embargo, añadiendo a la solución lixivante una cantidad conocida de ácido fosfórico no se observa que aumente la cantidad de férrico y aluminio disueltos.

3.22. Interpretación de los resultados

Hay que concluir, por tanto, que estos elementos están cont

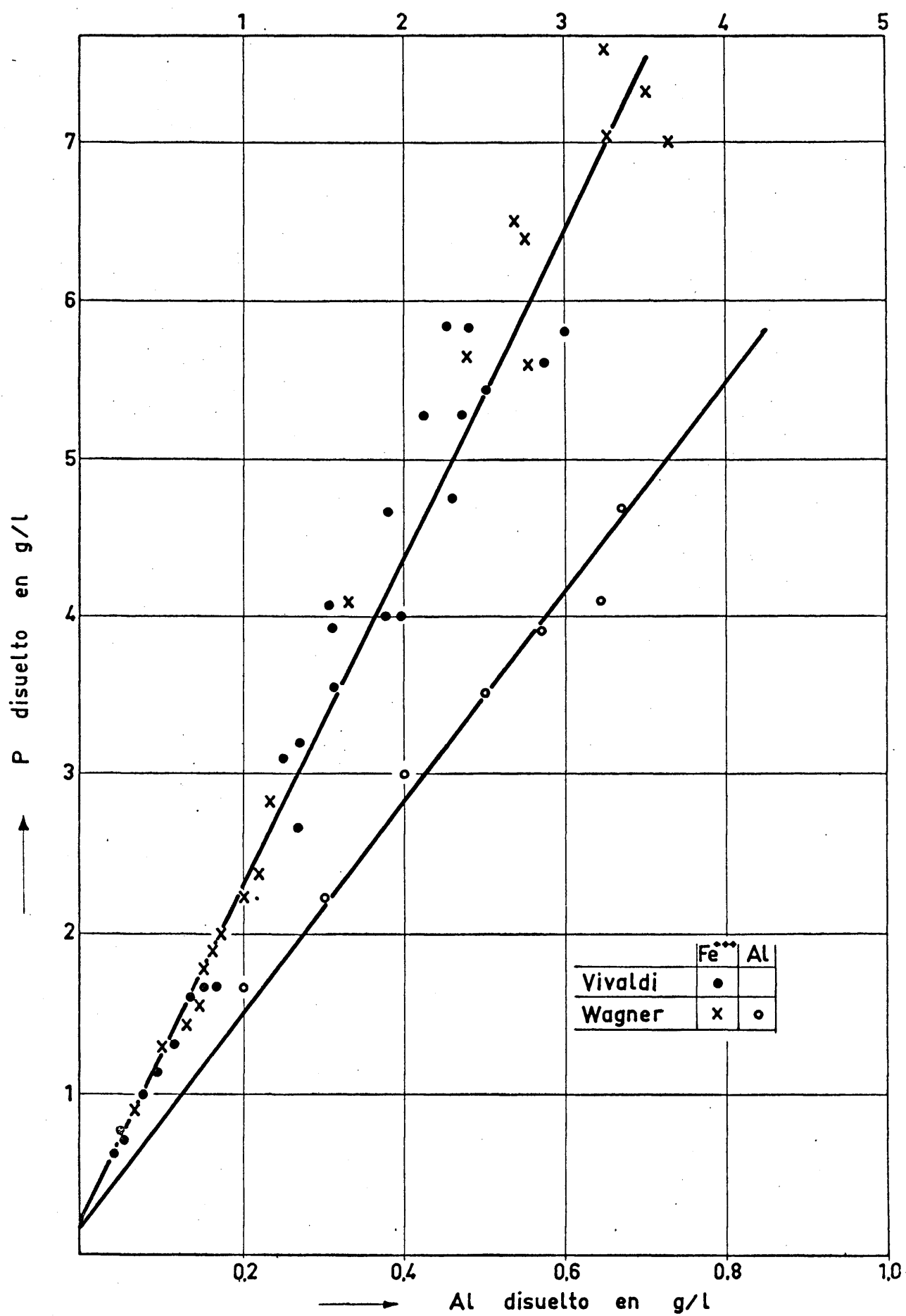


Fig.- 3 Disolución de hierro (III) y Al en ácido sulfúrico y nítrico en función del fósforo disuelto.

nidos en el fosfato, mientras que el ión ferroso vendría de las cloridas y del polvo de hierro procedente del desgaste de las bolas utilizadas en la molienda. Estas sustancias posiblemente sufren una cierta pasivación en el ataque con nítrico evitando su paso a solución. Esto explicaría el probable mayor consumo de ácido sulfúrico que de nítrico.

Se va a ver entonces como a partir de la fórmula de un apatito complejo, determinada por las relaciones mencionadas anteriormente, puede justificarse el consumo específico de ácido que se ha encontrado experimentalmente.

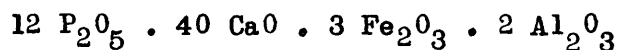
De acuerdo con los resultados deducidos de los gráficos de la fig. 1 y 3 se tienen las siguientes proporciones atómicas en el fosfato

$$\text{Ca/P} = 1,7$$

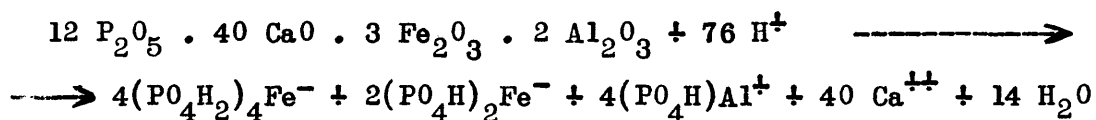
$$\text{Fe/P} = 1/4$$

$$\text{Al/P} = 1/6$$

que corresponderían a un fosfato de la siguiente fórmula dualista



Teniendo en cuenta que en el ataque se formaría ácido fosfórico el cual se compleja con el hierro (III) y el aluminio podemos escribir



lo que supone un consumo específico de $76/24 = 3,16$ equiv. de ácido por at.g de P, que coincide prácticamente con el determinado experimentalmente.

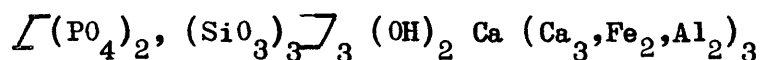
Los compuestos formados en la reacción se han puesto teniendo

do en cuenta los datos existentes en la bibliografía; así para el aluminio se citan compuestos de la fórmula general $(\text{PO}_4\text{H})_n\text{Al}$ y teniendo en cuenta que hay abundancia relativa de hierro se piensa que es lógico tomar el menor valor de n, máxime cuando éste es el más estable. En cuanto al hierro, como se verá en el apartado 6.2 donde se discutirá este problema con mas detalle, el complejo más estable es el $(\text{PO}_4\text{H}_2)_4\text{Fe}^-$ seguido del $(\text{PO}_4\text{H})_2\text{Fe}^-$ por lo que es lógico admitir que habrá la mayor cantidad posible del primero y el resto del segundo.

En cuanto a la aparente complejidad del fosfato formulado es bien conocida la tendencia de los productos naturales a sustituir isomórficamente los elementos existentes en su molécula. Concretamente se cita en la bibliografía (24) que "modernamente han sido descu - biertos gran número de apatitos en que buena parte del fósforo está sustituida por silicio" y que "una parte de calcio puede ser sustituida por hierro".

La cantidad de Si que sustituye al P no se puede determinar por el consumo de ácido, y sin embargo, en la hipótesis de que en el compuesto haya el mismo número de equivalentes de ácido que de base, descartando en el cálculo el aluminio como anfótero, se llega a una proporción P/Si = 3, cifra que, como se verá (epígrafe 4.3), se justifica por consideraciones cinéticas.

De acuerdo con lo expuesto se podría asignar al fosfato la siguiente fórmula



3.3. RESUMEN

Se ha determinado un consumo específico de ácido de 3,15 equiv. por at.g de P disuelto. A partir de la relación constante en

solución Ca/P, Fe(III)/P, y Al/P determinada experimentalmente y admitiendo en la molécula la presencia de sílice en cantidad suficiente para que sea neutra se ha asignado al fosfato la fórmula indicada anteriormente. Para su disolución teniendo en cuenta que el fosfato se compleja con el férrico y el aluminio, exige un consumo de ácido concordante con el determinado experimentalmente.

CINETICA DE LA REACCION

- factores que afectan a la cinética de la reacción a pH constante
- mecanismo de la reacción
- influencia del pH
- resúmen

4. CINETICA DE LA REACCION

Dilucidada la naturaleza del fosfato procede estudiar cómo influye la acidez sobre la cinética de la desfosforación y fijar el mecanismo según el cual aquella tiene lugar.

4.1. FACTORES QUE AFECTAN A LA CINETICA DE LA REACCION A pH CONSTANTE

Se ha visto que el fósforo contenido en los concentrados de magnetita es posible disolverlo por la acción de los ácidos fuertes existiendo una proporción entre el consumo de ácido y la cantidad de fósforo disuelto. Para estudiar la influencia del ácido sobre la velocidad de reacción, se ha elegido el ácido nítrico que tiene la doble ventaja de poder ser considerado un ácido totalmente disociado y que el anión que introduce no parece, en principio que pueda dar lugar a reacciones secundarias que enmascaren su acción.

Se ha comenzado el estudio con una pulpa formada por una parte en peso de sólido por dos de líquido empleándose un concentrado procedente del coto Wagner del que se disponía en mayor cantidad. Durante la reacción se seguía midiendo el volumen de ácido añadido con el tiempo, manteniendo el pH constante con una precisión de $\pm 0,01$. En la fig.4 se muestran los resultados obtenidos. En ordenadas se indica el consumo de ácido traducido a g de NO_3H por Kg de concentrado y en abscisas el tiempo empleado. En esta figura puede verse cómo la velocidad de reacción aumenta sensiblemente al disminuir el pH, lo cual era en cierto modo previsible; y que a un pH próximo a 1,00 la reacción prácticamente se detiene antes de consumir el ácido que le correspondería si se hubiera llegado a una completa desfosforación, hecho que por otra parte se confirma mediante análisis de fósforo en

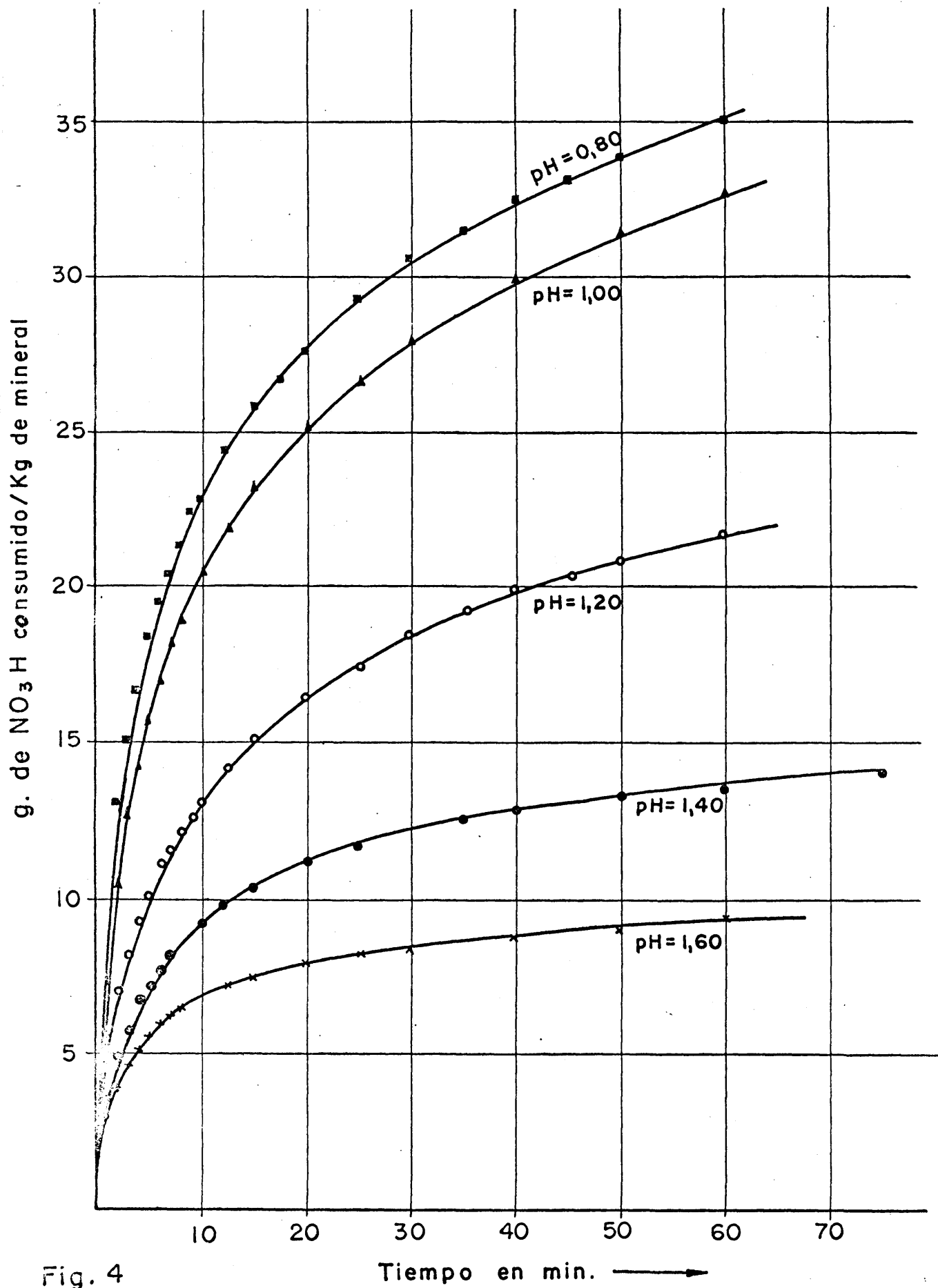


Fig. 4

Consumo de acido en el ataque a pH constante de pulpas 1:2 de concentrado Wagner

la solución y en el concentrado. Así a $\text{pH} = 1,60$ la desfosforación se detiene cuando se ha desfosforado el 16 % y a $\text{pH} = 1,40$ cuando se alcanza el 30 %.

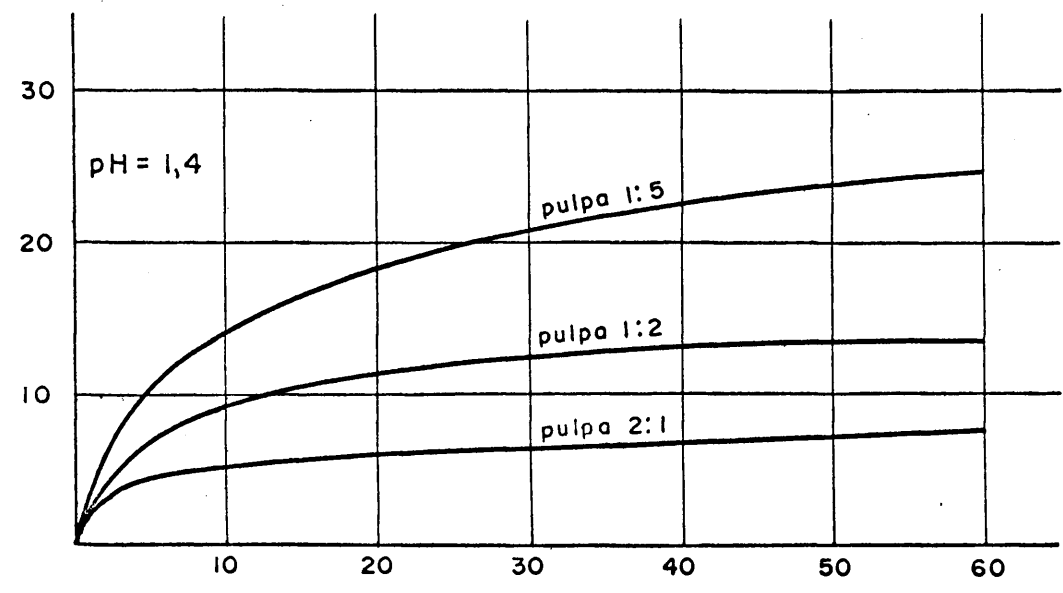
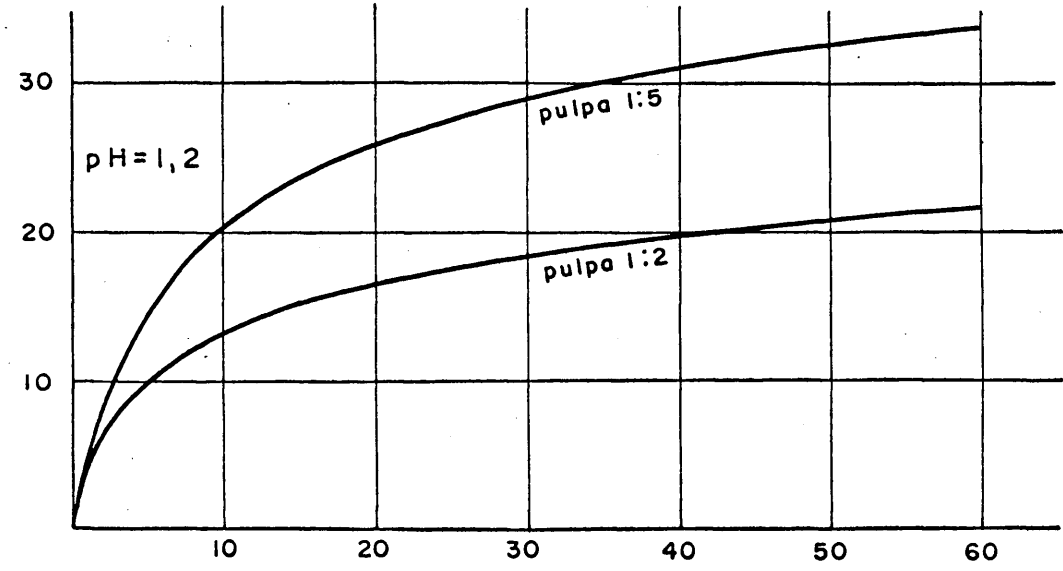
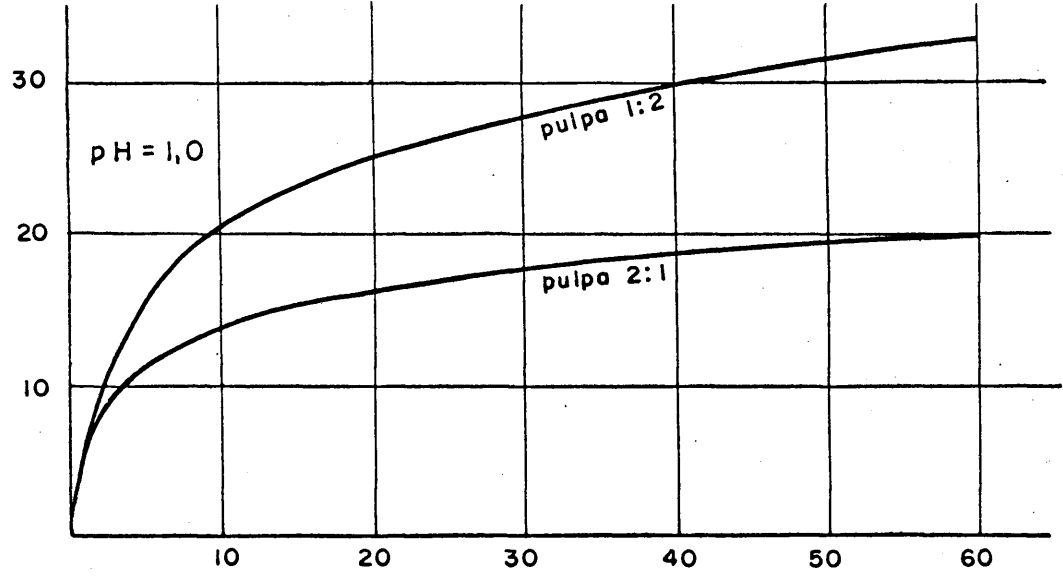
4.11. Potencia de agitación

La influencia tan marcada del pH , no sólo sobre la velocidad de reacción, sino también sobre el consumo asintótico de ácido parecía indicar que se trataba de un proceso difusional controlado por la llegada del ácido, a través de la capa de tránsito que rodea la partícula de fosfato. De acuerdo con los criterios establecidos (25), de ser esto así debería observarse una variación sensible de la velocidad de reacción al variar la potencia de agitación aplicada. En este sentido se repitieron las experiencias de $\text{pH} 1,2$ y densidad de pulpa correspondientes a 1 de sólido por 2 de líquido aplicando diferente número de revoluciones al agitador. A partir de la medida dinamométrica del par aplicado por el motor y del conocimiento del número de revoluciones se fijaron tres potencias de agitación: 0,5, 1,0 y 2 HP/m^3 de pulpa encontrándose en las tres experiencias llevadas a cabo en estas condiciones prácticamente los mismos valores, lo cual demostró que había que desechar la hipótesis de un mecanismo difusional a través de la película de líquido que rodea la partícula.

4.12. Densidad de Pulpa

Dada la importancia práctica que tendría la utilización de pulpas de la máxima concentración posible se investigó si la densidad de pulpa empleada podría afectar a la cinética de la reacción. Para ello se ensayaron diferentes valores de pH y de densidades de pulpa mostrándose los resultados de una serie de experiencias en la fig. 5 en la que puede verse (y mejor aún en la fig. 5 bis donde se muestra una amplia gama de concentraciones) cómo la densidad de pulpa tiene una influencia tan marcada o más que el pH sobre la cinética de la reacción.

g. de NO_3H consumido / Kg. de mineral



tiempo en min.

Fig. 5.- Consumo de acido nítrico en el ataque del conc. Wagner a diversos pH y densidades de pulpa.

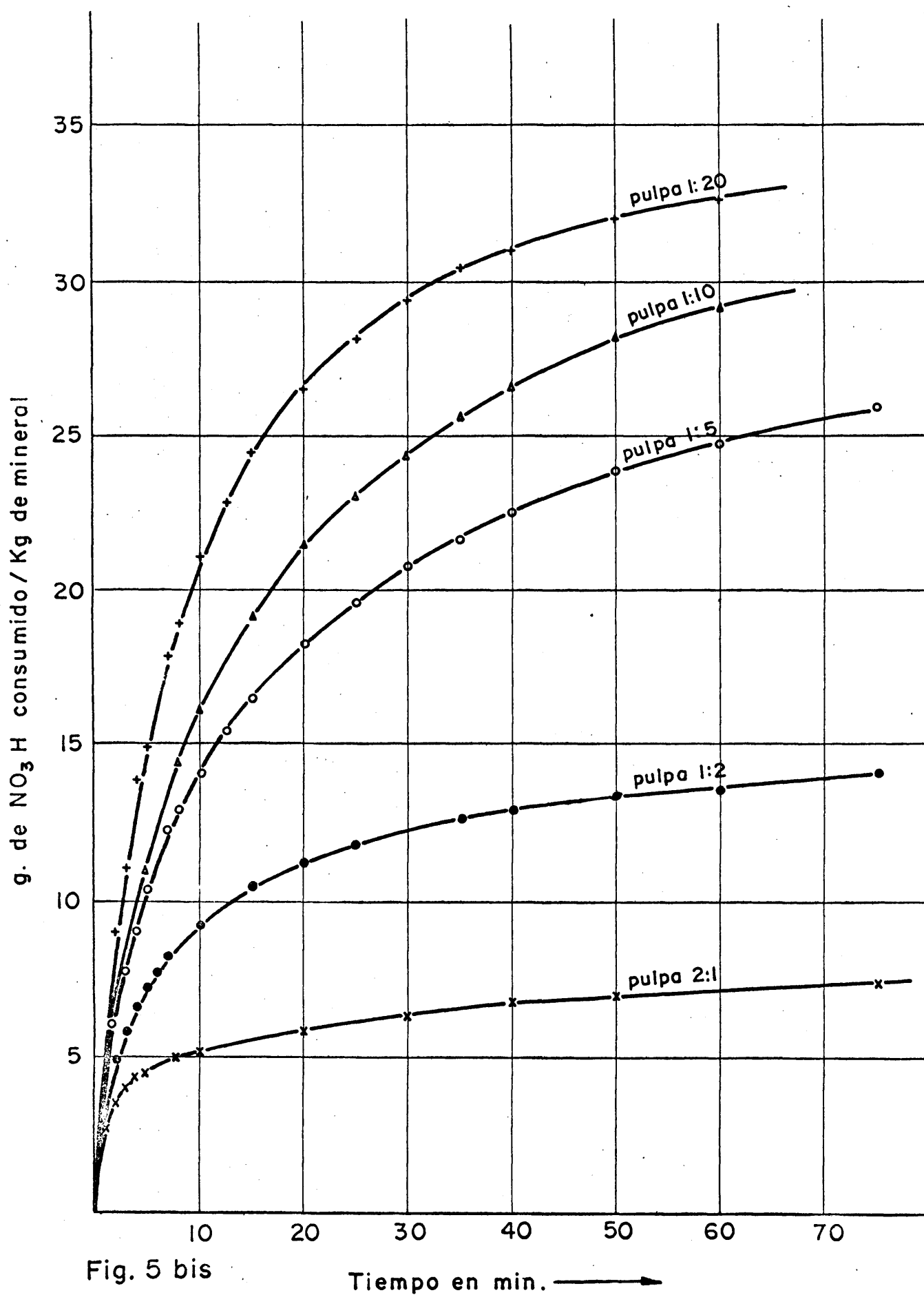


Fig. 5 bis

Tiempo en min. →

Consumo de acido en el ataque a $\text{pH} = 1,4$ del concentrado Wagner en diferentes densidades de pulpa

4.13. Concentración salina en solución

Puesto que como se ha visto en el epígrafe 4.11 el que la agitación sea más o menos enérgica no tiene influencia apreciable sobre la cinética del proceso es evidente que algo pasa a la solución que tiene una influencia muy sensible sobre la velocidad de ataque del fosfato por el ácido.

Antes de entrar a dilucidar el mecanismo por el que llega a detenerse prácticamente la velocidad de reacción es evidente que será necesario determinar, previamente, por ejemplo en el caso concreto de una pulpa 2:1 y pH 1,4 (donde el efecto es más marcado) que es lo que hay en solución al cabo de 60 minutos para que la reacción se haya de tenido prácticamente.

Para ello se repitió esta experiencia y al cabo de 60 minutos se procedió a filtrar la solución llegándose a la conclusión de que, aparte de una gran masa de magnetita (2 Kg por litro de solución y que en principio hay también que tener en cuenta), se ha alcanzado la siguiente concentración salina:

Fe ⁺⁺⁺	0,3 g/l
P	0,69 g/l
Ca ⁺⁺	4 g/l
Al ⁺⁺⁺	0,1 g/l

Para comprobar cual de estos factores era el responsable de la disminución de la velocidad de reacción se preparó una pulpa con 1 parte de sólidos en 10 de líquido que se mantenía a pH 1,4 y a la que independientemente se añadió:

a) 1,9 Kg de material previamente desfosforado para comprobar el efecto de los sólidos inertes.

b) 2,12 g/l de ácido fosfórico (equiv. a 0,68 g/l de P)

c) 21,5 g/l de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (equiv. a 4 g/l de Ca^{++})

d) 0,6 g/l de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (equiv. a 0,1 g/l de Al^{+++})

muestran que solamente la adición de hierro férrico (fig.6) y en menor cuantía la de aluminio da lugar a una variación sensible de la forma de la curva. Sin embargo, el análisis de fósforo que pasa a solución en dos muestras tomadas a los 30 y 60 min. mostró que la desfosforación continuaba normalmente como puede verse en la tabla siguiente:

Tiempo	% de fósforo lixiviado	
	solo con ácido	con ácido y hierro férrico
30 min.	56 %	53 %
60 min.	73 %	67 %

El hecho de alcanzar prácticamente el mismo grado de desfosforación con el tiempo y tener consumos de ácido muy diferentes puede explicarse teniendo en cuenta que mientras que normalmente el fósforo se encuentra en una mayor parte como $(\text{PO}_4\text{H}_2)_4\text{Fe}^-$ y el resto como $(\text{PO}_4\text{H})_2\text{Fe}^-$, al aumentar el contenido en Fe^{+++} será este último complejo junto con el PO_4HFe^+ y el $\text{PO}_4\text{Fe}_2^{3+}$ los que tan sólo podrían existir, siendo el exceso de hierro el que determinará cual de ellos existirá en solución; en todos los casos esto irá acompañado de una devolución de ácido a la solución dando lugar a una aparente diferencia en el consumo de ácido. En el aluminio, en menor cuantía, por ser su complejo menos fuerte que el del hierro férrico, pasa algo análogo; en el epígrafe 7.23, donde vuelve a tocarse este tema, puede verse con más detalle las reacciones que tienen lugar.

4.2. MECANISMO DE LA REACCION

Puesto que ninguna de las variables estudiadas tienen individualmente influencia sobre la cinética de la reacción, se impone una reconsideración de los fenómenos observados y un análisis cuidadoso de ellos.

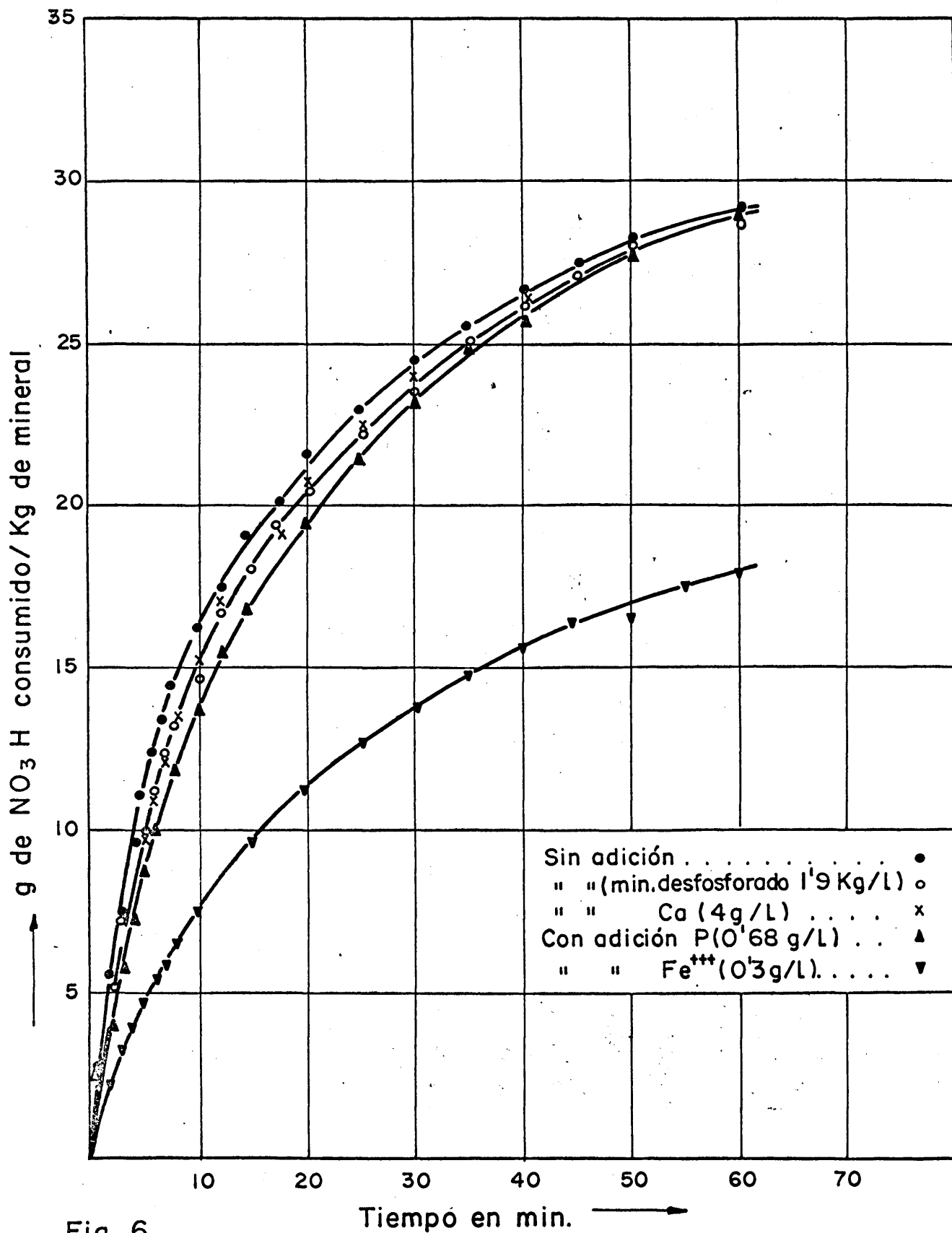


Fig. 6

Influencia de diversas adiciones en la lixiviación
(pH = 1'4, pulpa 1:10)

En primer lugar está el hecho, que hasta ahora no se ha mencionado, de que la velocidad de reacción disminuye muy rápidamente con el tiempo; en efecto, si la representación de la fig. 5 se hace poniendo en abscisas en lugar del tiempo su raíz cuadrada se vería que conforme se diluye más la solución se obtienen tramos iniciales cada vez más rectos. Este hecho induce a pensar que de alguna manera el proceso dominante sobre la velocidad de reacción es de un tipo difusional análogo al que tiene lugar en la oxidación de los metales. En esta hipótesis la influencia de la reacción sólido a líquido en la pulpa podría explicarse siendo uno de los productos de la reacción el que difunde. Sin embargo, puesto que se ha visto que este no es ni el hierro ni el fósforo ni el calcio (⌘) y que por otra parte en la solución aparece siempre el complejo fosfoférico hay que pensar que tendría que ser este producto, el que se formara directamente en la reacción (y no posteriormente en la solución como parecería más lógico) y su salida por difusión fuera el proceso controlante sobre la velocidad de reacción.

Para comprobar experimentalmente esto se preparó una pulpa a la que se añadieron conjuntamente el fósforo, el hierro y el aluminio que individualmente se había visto que no tenía influencia sensible sobre la velocidad de reacción y se procedió a repetir la experiencia a pH constante de 1,40. En la fig. 6 bis se muestra la curva de consumo de ácido obtenida comparada con la que se obtiene sólo con ácido y aun con la de ácido y férrico nada más. Para comprobar que la disminución de consumo de ácido no es achacable a alguna causa ajena como puede hacerse cuando sólo se añadía férrico, a los 60 minutos de reac-

(⌘) En medio sulfúrico el calcio influye como luego se verá.

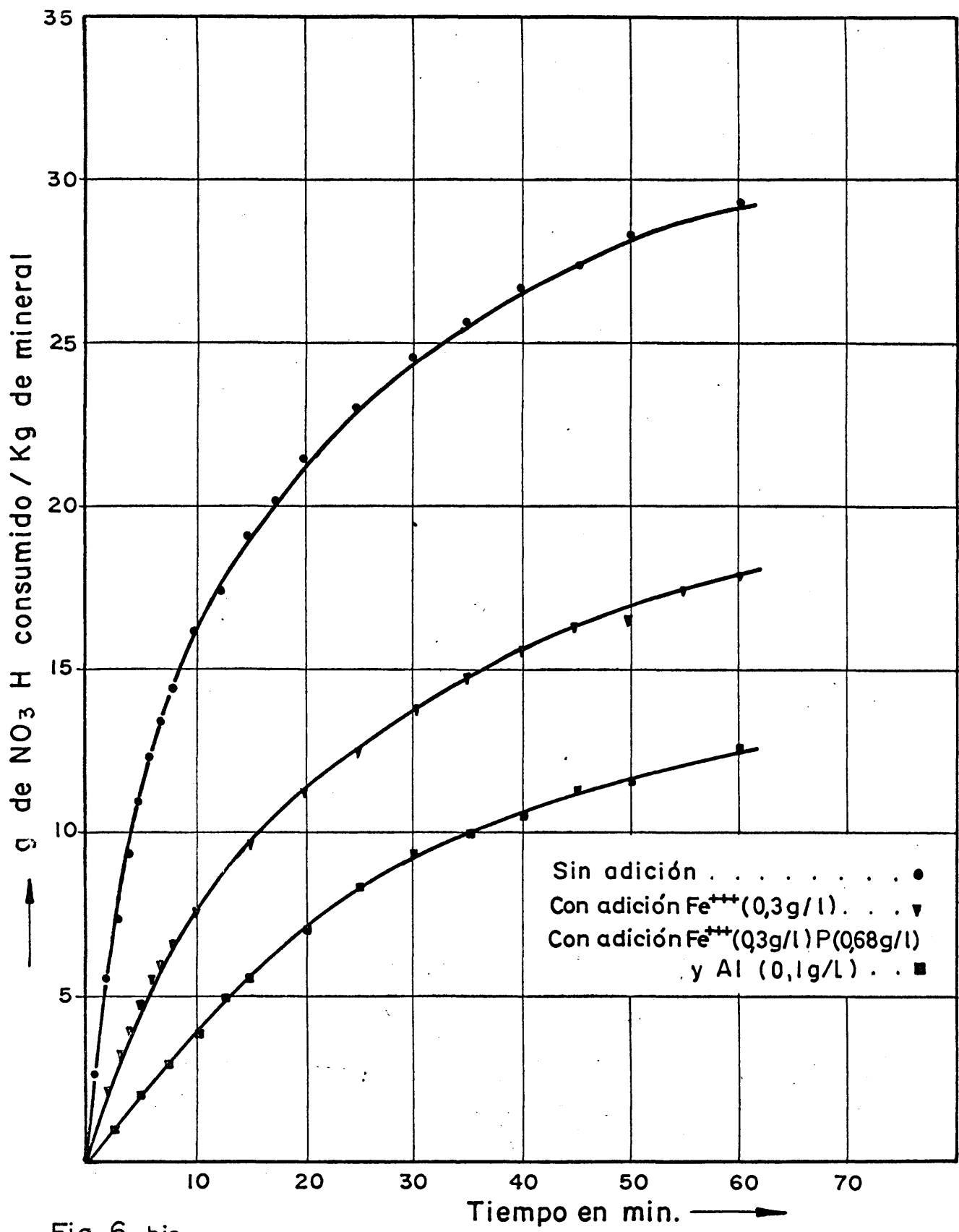


Fig. 6 bis

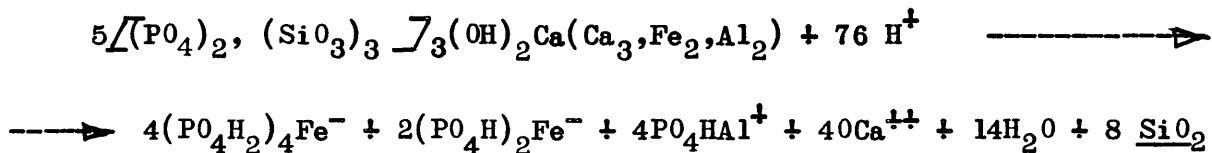
Influencia de diversas adiciones de la lixiviación
(pH = 1'4, pulpa 1:10)

ción se tomó una muestra en cuyo residuo se analizó fósforo llegando-se al siguiente resultado:

Muestra sin adición.....	73 %	de desfosforación
" con "	30 %	"

Admitiendo que el proceso dominante es la difusión del complejo y puesto que hemos visto que la potencia de agitación no tiene influencia sobre la velocidad de reacción hay que concluir que esta difusión tiene que ser interna a través de una capa de algo que se forma conforme progresa la reacción.

Puesto que como se ha visto en el epígrafe 3.22 el fósforo está formando parte de un apatito complejo en el que hay una sustitución isomorfa de fósforo por silicio, éste producto se disolverá en ácidos según la siguiente ecuación



Dado el valor relativamente alto de la insolubilidad de la sílice en medio ácido, éste compuesto quedaría sobre el grano formando una capa a través de la cual tendría que difundir el complejo formado en la reacción con el ácido.

4.21. Desarrollo matemático

Se considera una esfera de fosfato (o una partícula de volumen equivalente) de radio inicial r_0 el cual va disminuyendo conforme tiene lugar el ataque y a la vez va quedando la partícula recubierta de una capa de sílice a través de la cual tienen que difundir los productos de la reacción.

Como puede verse en la fig. 7, sea r_1 el valor instantáneo del radio de A (fosfato sin disolver), que decrece de r_0 a cero, y r

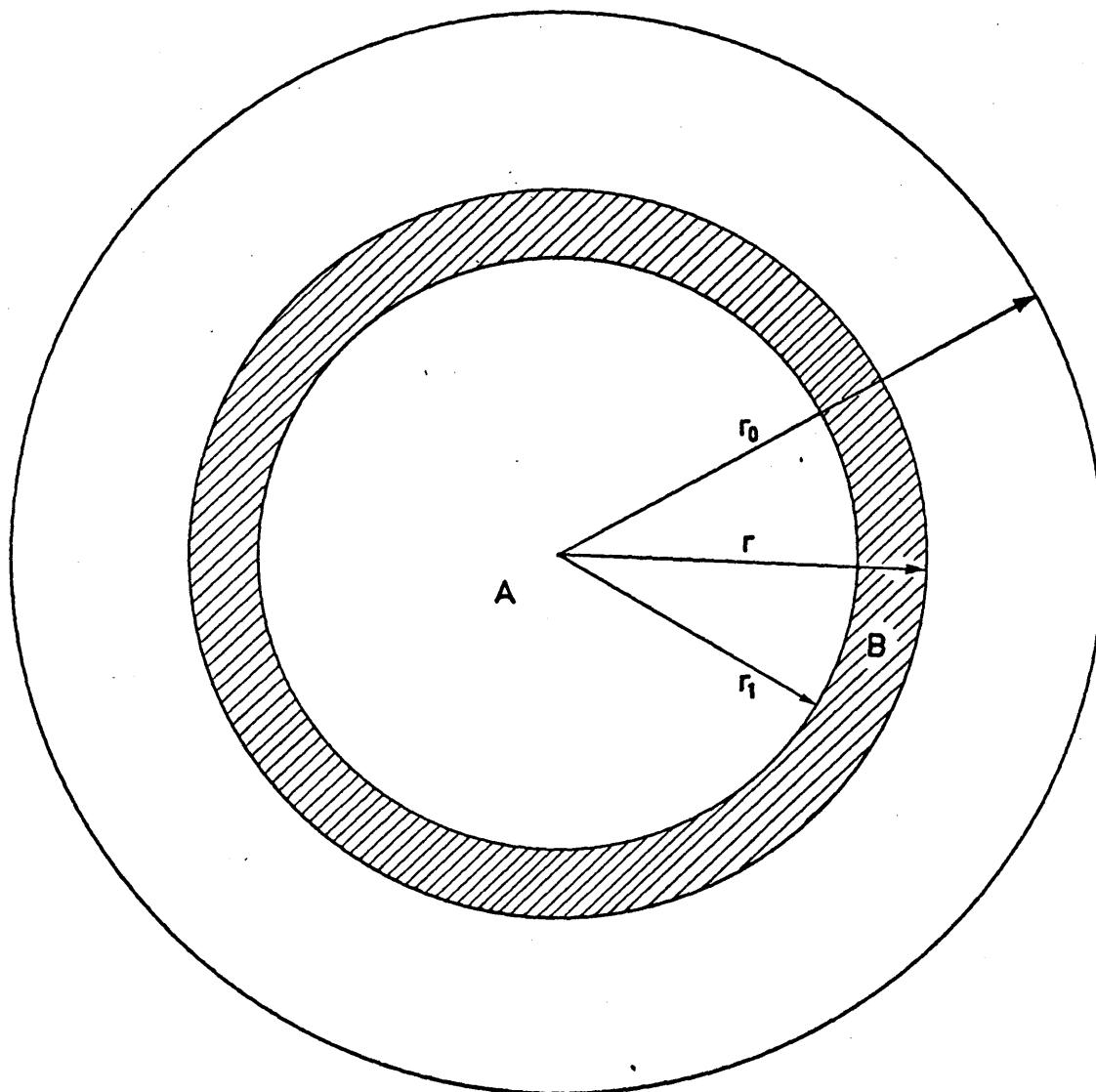


Fig.- 7 Modelo del ataque de una esfera de componente A (fosfato) para dar el producto B (sílice). r_0 = radio inicial de A; r_1 = radio instantaneo de A; r = radio instantaneo de la superficie del producto B

el radio instantáneo de la superficie de la costra de sílice B que recubre el fosfato. Sea z el volumen de producto B formado por unidad de A disuelto, es decir, la relación de volúmenes equivalentes.

El volumen de A que queda sin reaccionar en el tiempo t es:

$$\frac{4}{3} \pi r_1^3 \quad (1)$$

y el de B formado en el mismo tiempo t es:

$$\frac{4}{3} \pi (r^3 - r_1^3) \quad (2)$$

de donde

$$z (r_0^3 - r_1^3) = r^3 - r_1^3 \quad (3)$$

Sea x la fracción en peso de A que ha reaccionado al tiempo t , entonces el radio r_1 del núcleo sin reaccionar es:

$$r_1 = (1 - x)^{1/3} r_0 \quad (4)$$

y sustituyendo en la ecuación (3), el radio de la superficie de la capa r es:

$$r = \left[1 + (z - 1)x \right]^{1/3} r_0 \quad (5)$$

Alcanzadas las condiciones estacionarias, la velocidad de reacción de A es igual al flujo de material que difunde a través de la capa B. Después de una integración a lo largo de la capa de r_1 a r se tiene en el instante t

$$\frac{dN_A}{dt} = - \frac{4\pi D r r_1 \Delta C}{r - r_1} \quad (6)$$

donde D es el coeficiente de difusión y ΔC el gradiente de concentraciones.

Si se denomina ρ a la densidad molar de B, la cantidad de moles de producto que se forman por unidad de tiempo en el instante t será

$$\frac{dN_B}{dt} = - 4\pi \rho r_1^2 \frac{dr_1}{dt} + 4\pi \rho r^2 \frac{dr}{dt} \quad (7)$$

Denominando k a la relación molar entre la cantidad de A que se disuelve y la de B que se forma, se tiene

$$- dN_B = k dN_A \quad (8)$$

Sustituyendo en (8) los valores calculados en (6) y (7), se tiene

$$k \frac{4\pi D r r_1 \Delta C}{r - r_1} = - 4\pi \rho r_1^2 \frac{dr_1}{dt} + 4\pi \rho r^2 \frac{dr}{dt} \quad (9)$$

reagrupando términos se tiene

$$\frac{k D \Delta C}{\rho} dt = - \frac{r_1 (r - r_1)}{r} dr_1 + \frac{r (r - r_1)}{r_1} dr \quad (10)$$

Sustituyendo los valores de r y r_1 en función de x y r_0 según las ecuaciones (4) y (5), se tiene

$$dr_1 = - \frac{r_0}{3} \frac{1}{(1-x)^{2/3}} dx \quad (11)$$

$$dr = \frac{(z-1)r_0}{3} \frac{1}{\sqrt{1+(z-1)x}^{2/3}} dx \quad (12)$$

y sustituyendo en la ecuación (10) los valores hallados en (4), (5), (11) y (12) para ponerlo todo en función de x , se llega finalmente a

$$\frac{3 k D \Delta C}{\rho z r_0^2} = \left(\frac{1}{(1-x)^{1/3}} - \frac{1}{\sqrt{1+(z-1)x}^{1/3}} \right) \frac{dx}{dt}$$

Ecuación cuya integración es posible para todos los valores excepto para $z = 1$. Para este valor hay que sustituir previamente z por 1 en la ecuación diferencial. Así se tiene recordando las condiciones en los límites que son para $x = 0$, $t = 0$:

Para $z \neq 1$:

$$At = \frac{6 Dk \Delta C}{\rho r_0^2} t = \frac{3 z^2}{z-1} - \frac{3 z}{z-1} \sqrt{1+(z-1)x}^{2/3} - 3z(1-x)^{2/3} \quad (13)$$

Para $z = 1$

$$\frac{6 D k \Delta C}{\rho r_0^2} t = 3 - 2x - 3(1 - x)^{2/3} \quad (14)$$

En general se tiene

$$A t = f(x)$$

donde A es una constante que depende del gradiente de concentraciones, y de la granulometría de las partículas. Por otra parte $f(x)$ es una función calculable numéricamente una vez conocido el parámetro z ; puesto que "a priori" no conocemos este parámetro es necesario proceder por tanteos, para lo cual se empieza escogiendo el valor más fácil de calcular de $z = 1$.

A continuación se da una tabla de valores de $f(x)$ en función de x para $z = 1$:

x	f(x)	x	f(x)	x	f(x)
0,10	0,0034	0,66	0,2184	0,87	0,4902
0,20	0,0149	0,68	0,2363	0,88	0,5110
0,30	0,0348	0,70	0,2557	0,89	0,5315
0,35	0,0491	0,72	0,2760	0,90	0,5535
0,40	0,0661	0,74	0,2981	0,91	0,5776
0,45	0,0864	0,76	0,3217	0,92	0,6029
0,50	0,1103	0,78	0,3468	0,93	0,6306
0,52	0,1207	0,80	0,3740	0,94	0,6601
0,54	0,1320	0,81	0,3885	0,95	0,6929
0,56	0,1445	0,82	0,4036	0,96	0,7290
0,58	0,1576	0,83	0,4193	0,97	0,7705
0,60	0,1713	0,84	0,4356	0,98	0,8192
0,62	0,1862	0,85	0,4531	0,99	0,8808
0,64	0,2017	0,86	0,4712	1,00	1,0000

En la fig. 8 se ha representado, poniendo en ordenadas $f(x)$ para $z = 1$ y en abscisas tiempos, una experiencia realizada a $\text{pH}=1,41$ con ácido nítrico y una proporción de concentrado Vivaldi tan pequeña (5 g/l de solución) que puede considerarse constante la concentración de sustancias en solución a lo largo de la experiencia de forma que $\Delta C = \text{constante}$.

En la citada figura se observa que la línea que une los puntos correspondientes a las medidas experimentales presentan una tendencia a curvarse en desacuerdo con las predicciones teóricas que marcaban una línea recta. Esto demuestra que la hipótesis ensayada de $z = 1$ no era correcta.

Desde un punto de vista físico esta hipótesis quiere decir que en el ataque ácido, la sílice que queda insoluble forma como un esqueleto esponjoso a través del cual deben difundir los productos de la reacción. Al comprobar experimentalmente que esto no es cierto cabe pensar que la sílice obtenida forma una capa compacta sobre el fosfato aún sin disolver.

El cálculo de z es difícil por no conocerse cual es la densidad de la sílice que queda recubriendo la partícula. En principio podría asignarse a z un valor de 0,2 al que se llegaría matemáticamente si se considerara para la sílice una fórmula de $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ácido silícico) y una densidad de 2,2. Este valor de z , como se va a ver, se confirma experimentalmente pero por supuesto también se confirmaría el de 0,3 dada la dispersión de las medidas.

Utilizando este valor de z , sustituido en la fórmula (13) se tiene la siguiente tabla de valores para $f(x)$

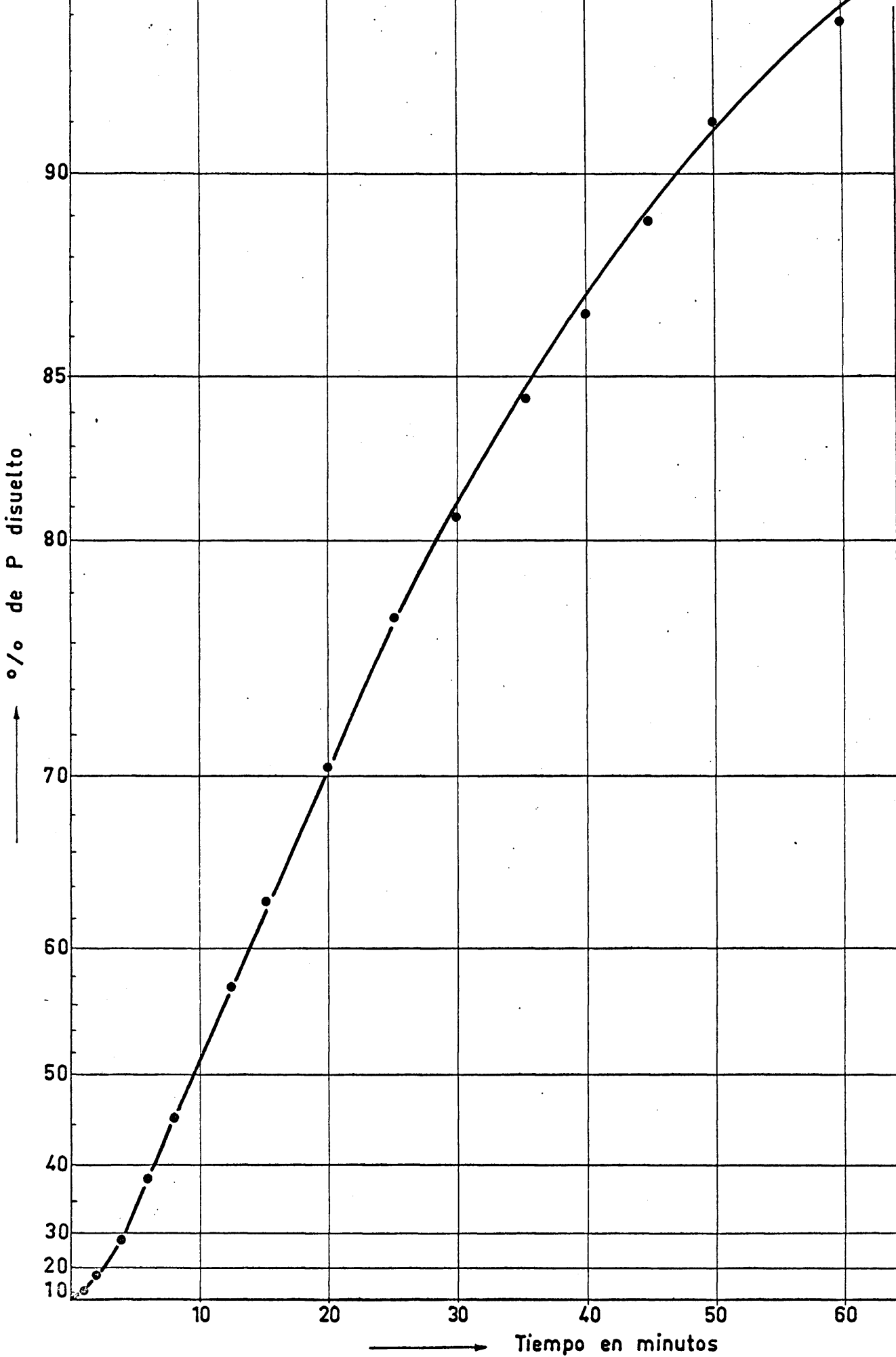


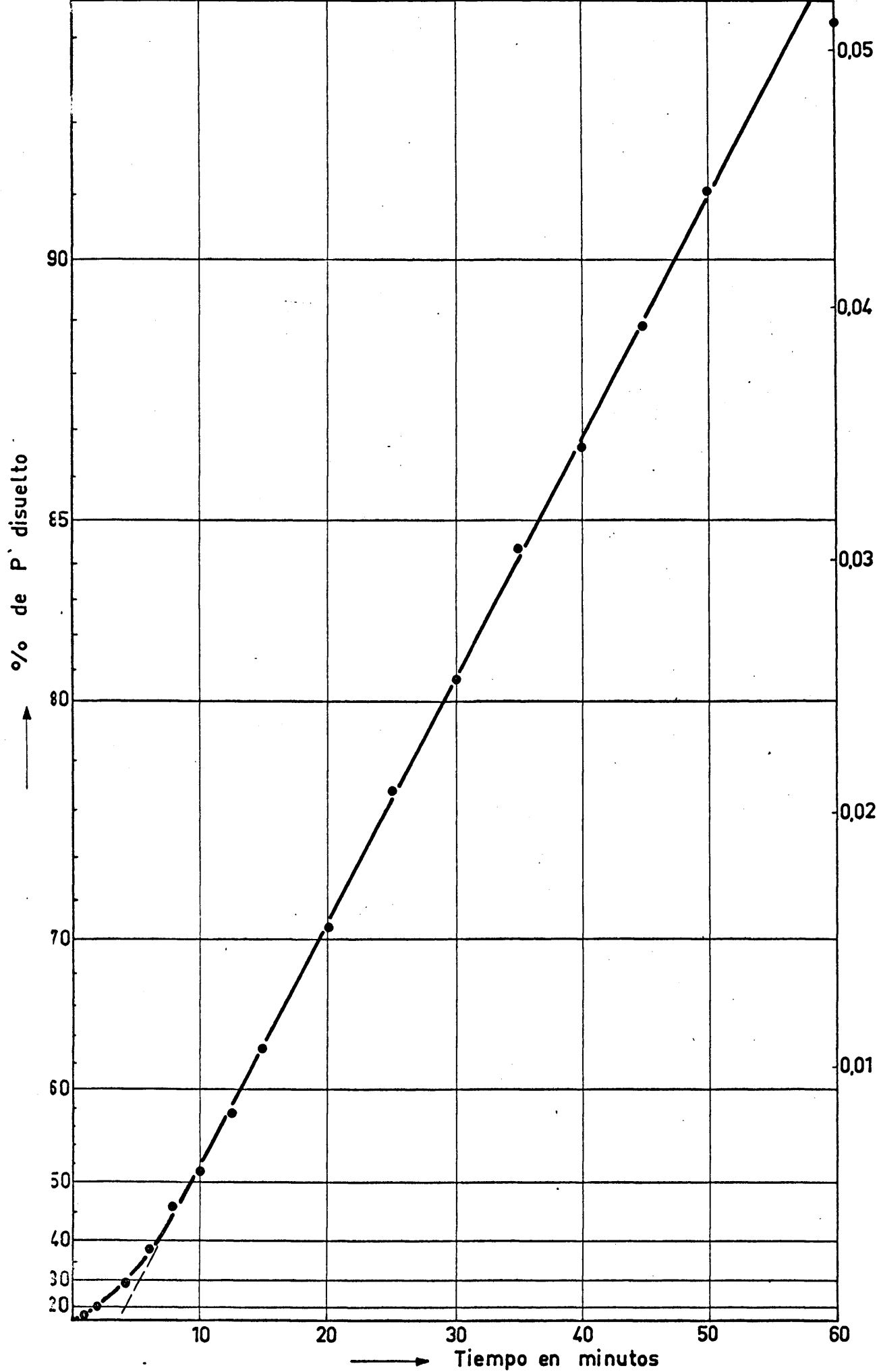
Fig.- 8 Comprobación de la ecuación (13) para $Z=1$ ($pH=1,41$)

x	f(x)	x	f(x)	x	f(x)
0,10	0,0001	0,66	0,0123	0,87	0,0351
0,20	0,0006	0,68	0,0136	0,88	0,0371
0,30	0,0016	0,70	0,0165	0,89	0,0394
0,35	0,0023	0,72	0,0165	0,90	0,0417
0,40	0,0032	0,74	0,0182	0,91	0,0444
0,45	0,0043	0,76	0,0201	0,92	0,0472
0,50	0,0055	0,78	0,0221	0,93	0,0505
0,52	0,0062	0,80	0,0244	0,94	0,0541
0,54	0,0069	0,81	0,0256	0,95	0,0582
0,56	0,0076	0,82	0,0270	0,96	0,0630
0,58	0,0084	0,83	0,0283	0,97	0,0687
0,60	0,0092	0,84	0,0298	0,98	0,0758
0,62	0,0102	0,85	0,0315	0,99	0,0855
0,64	0,0112	0,86	0,0332	1,00	0,1065

Con estos valores se ha dibujado la fig. 9 encontrándose que la línea obtenida, salvado el tramo inicial que corresponde al período no estacionario, resulta recta, lo que demuestra la validez de la hipótesis del mecanismo de la reacción expuesto en el epígrafe anterior.

4.211. Ecuación simple

Al tener z un valor muy pequeño, como se acaba de ver, se puede simplificar el tratamiento matemático anteriormente expuesto de forma que se llegue a una ecuación diferencial más sencilla que la (13) y de ahí a una solución, en la que $f(x)$ es una función cuyo cálculo numérico fuera menos engorroso que el que se ha realizado en el epígrafe anterior.



Fi.-9 Comprobación de la ecuación (13) para $Z=0,2$ ($pH=1,41$)

En efecto, al ser la capa por la que difunden los productos de un espesor muy pequeño en relación con el radio instantáneo, (aún para reducciones de hasta el 90 % de material disuelto) se puede considerar que la superficie media de difusión es la superficie instantánea del producto y que el espesor vale aproximadamente una fracción α de la disminución del radio.

Con estas hipótesis se tiene

$$\frac{dN_A}{dt} = - \frac{4 \pi D r_1^2 \Delta C}{\alpha (r_0 - r_1)}$$

y sustituyendo el valor de r_1 en función de x , y teniendo en cuenta que

$$dN_A = 4 \pi \rho r_1^2 dr_1$$

se llega a

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3D (1-x)^{2/3} \Delta C}{\alpha \rho r_0^2 (1-(1-x)^{1/3})} = k \frac{(1-x)^{2/3}}{1-(1-x)^{1/3}}$$

ecuación que es fácilmente integrable dando

$$(1-x)^{1/3} = 1 - \sqrt{\frac{2}{3} k t}$$

en cuyo caso la representación sería (fig.10) la que resultara de poner en ordenadas la raíz cúbica de la fracción de fosfato disuelta y en abscisas la raíz cuadrada del tiempo.

A este tipo de representación era al que se había llegado empíricamente al comenzar los trabajos de investigación sobre este tema (15).

Esta ecuación se utilizará sin embargo solamente para estudios cualitativos ya que en ella k es únicamente una constante sin que tenga el significado físico de A en la ecuación rigurosa.

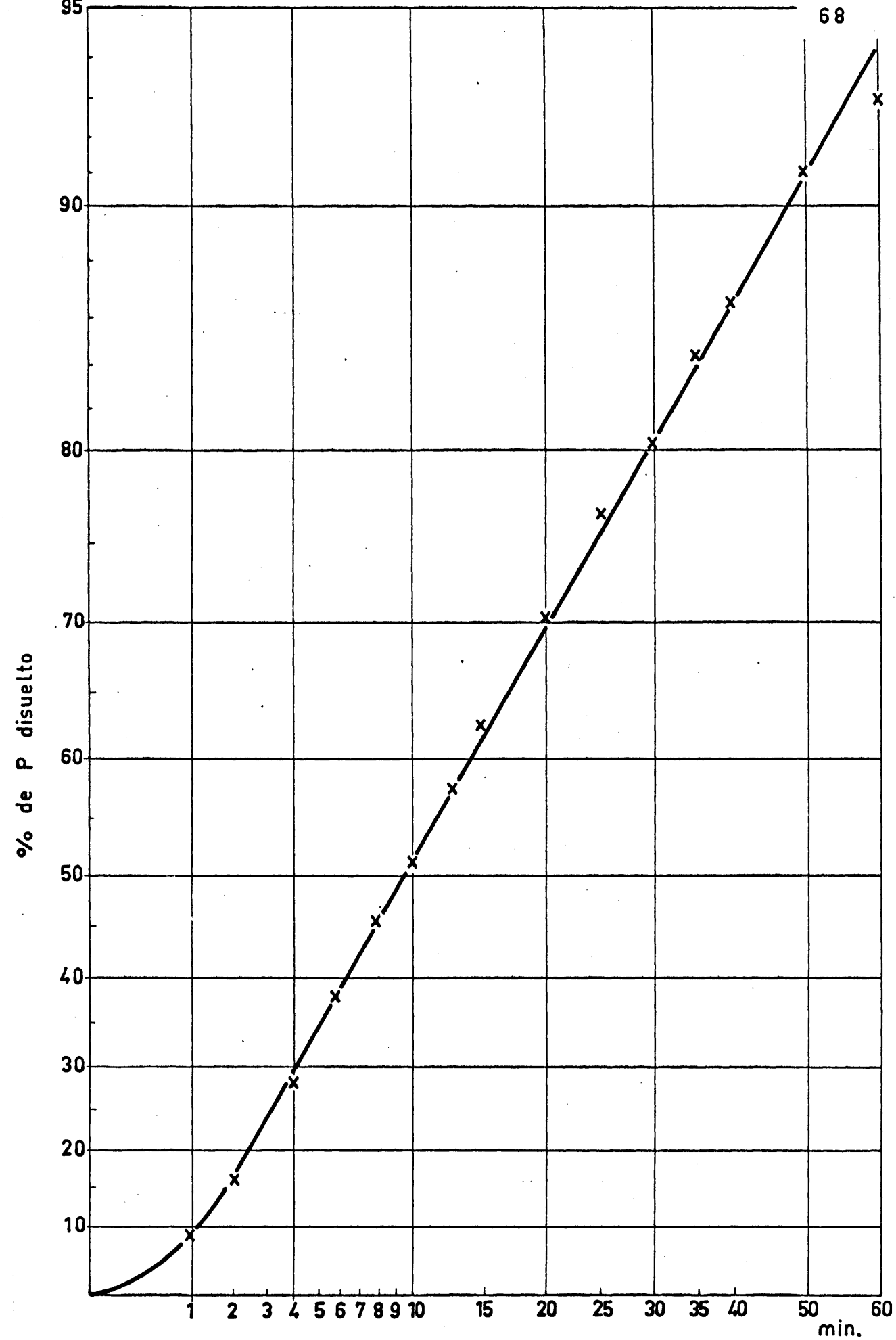


Fig.- 10 Comprobación de la ecuación simple (pH = 1,41)

4.3. INFLUENCIA DEL pH

Volviendo de nuevo a la ecuación (13) se tiene, que a pH = 1,41 la pendiente de la curva experimental da

$$A = \frac{6 D k \Delta C}{z \varphi r_o^2} = 1,62 \cdot 10^{-5}, \text{ seg}^{-1}$$

De esta igualdad se conocen las siguientes constantes

$k = 1/3$ (número de moles de sílice por mol de fósforo)

$z = 0,2$

$\varphi = 1/43,6$ mol de SiO_2 . aq/cc

$r_o = 0,0043$ cm

con lo que queda

$$D \Delta C = 6,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{seg}$$

Ahora bien, en el epígrafe 4.13 se demostró que cuando había una concentración de hierro en forma de complejo de 0,3 g/l la reacción quedaba muy frenada (fig. 6). De aquí se puede deducir que a pH = 1,4 el valor de ΔC debe ser del orden de $0,4/55 = 7 \cdot 10^{-3}$ mol/l = $7 \cdot 10^{-6}$ mol/cc, de donde

$$D = \frac{6,9 \cdot 10^{-13}}{7 \cdot 10^{-6}} = 0,98 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

es decir un valor del orden de 10^{-2} menor que el de la difusión de iones en agua (*).

Para ver la influencia que el pH tiene sobre el valor de C_s (concentración superficial del complejo), que sirve para calcular ΔC , se ha procedido a realizar una serie de experiencias en pulpas diluísimas en solución nítrica y a un determinado pH. Periódicamente, se

(*) Esta cifra sin embargo coincide con valores experimentales como se discutirá en el capítulo siguiente.

analiza el fósforo en solución y se mide el pH. Con la medida del pH se comprobó que entre el principio y el fin de la experiencia no había una variación superior a 0,05 unidades a pH 1,6, y de menos de 0,01 a pH inferior a 1,0.

Por lo pronto se vió que a un mismo pH los resultados obtenidos para pulpas de 5 y 20 g de sólido por litro, eran idénticos, lo que demostró que el valor de $C_0 \ll C_s$ y por tanto que en estas condiciones $C_s = \Delta C$.

En la fig. 11 se han representado, utilizando el mismo tipo de gráfica de la figura 9 las experiencias realizadas a distintos pH.

De acuerdo con la ecuación (13) la pendiente de la curva obtenida da un valor proporcional a C_s , siendo el valor de este coeficiente de proporcionalidad 0,43 si se admite para r_0 el valor de 43 micras y de $0,98 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ para D. El valor de C_s viene expresado en moles/cc.

De acuerdo con los datos de las pendientes medidos en la fig. 11, se ha trazado la fig. 12 en la que en ordenadas se han puesto los valores de A y en abscisas pH, utilizando una escala semilogarítmica. Los puntos obtenidos caen, con muy pequeña dispersión, sobre una recta de pendiente 3/4, de forma que para el concentrado Vivaldi puede escribirse

$$C_s = 1,1 \cdot 10^{-3} [H^+]^{3/4}, \text{ mol/l}$$

El hecho, como se verá en el capítulo siguiente, de que con ácido sulfúrico se obtiene una ecuación análoga pero en coeficientes diferentes induce a pensar que el anión influye sobre el valor de C_s . En consecuencia se deja para dicho capítulo la justificación de esta fórmula.

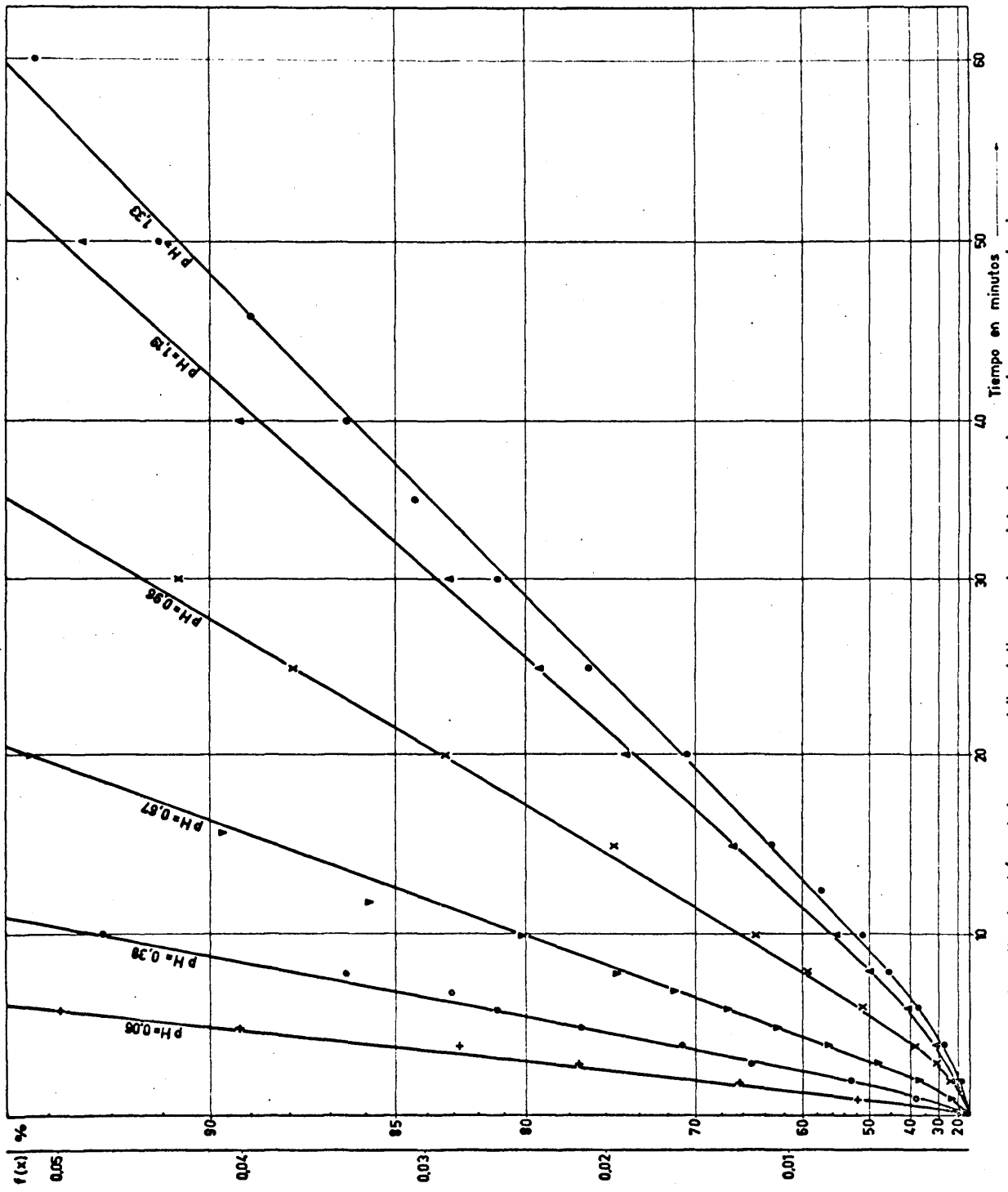


Fig.-11 Curvas de disolución del conc. Vivaldi en densidades de pulpa muy bajas

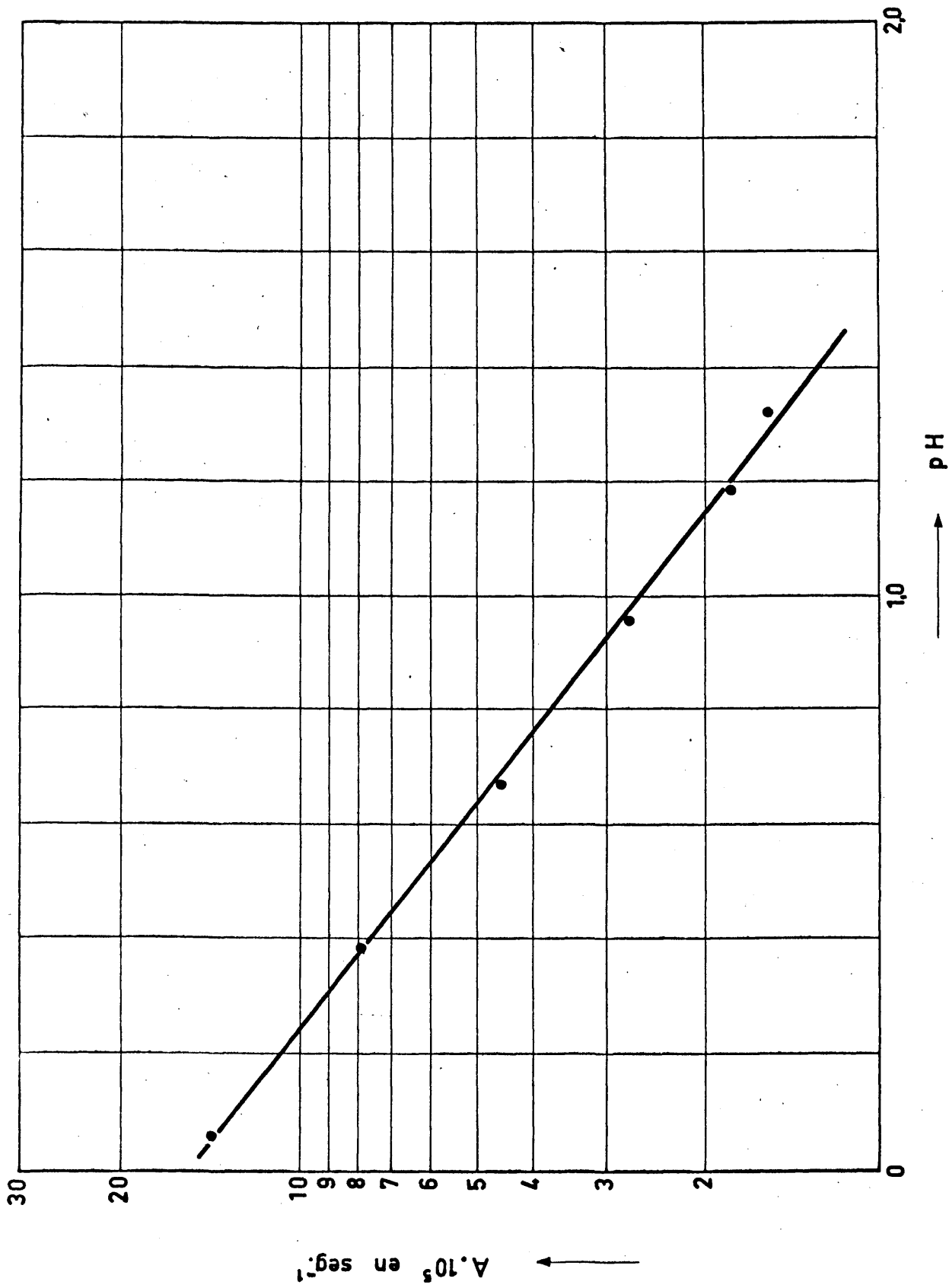


Fig.- 12 Variación del coeficiente A con el pH en ácido nítrico (conc. Vivaldi)

4.4 RESUMEN

Al estudiar la cinética empleando como ácido el nítrico se ha encontrado que el proceso dominante sobre la velocidad de reacción era la difusión del complejo fosfoférico formado a través de la capa de sílice que queda recubriendo la partícula de fosfato, llegándose a una fórmula que liga las diversas variables.

La concentración de fosfato en la cara interior de la película de difusión es una función del pH del medio.

LIXIVIACION CON ACIDO SULFURICO

- consideraciones generales
- mecanismo de la reacción con ácido sulfúrico
- discusión de los resultados
- resumen

5. LIXIVIACION CON ACIDO SULFURICO

En este capítulo se presentan las posibles alteraciones del proceso difusional, estudiado en el capítulo anterior, cuando se emplea ácido sulfúrico como agente lixivante, ya que la relativa insolubilidad del sulfato cálcico que se forma puede dar lugar a ello.

5.1. CONSIDERACIONES GENERALES

En el epígrafe anterior se ha discutido el mecanismo de la disolución del fosfato en medio ácido y se presenta como probable que el proceso dominante sobre la velocidad de disolución era la difusión del complejo fosfórico a través de una capa de sílice que se iba formando sobre la partícula conforme progresaba el ataque siendo la concentración superficial del complejo una función del pH del medio.

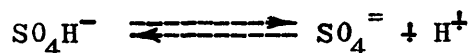
Cuando se empleaba un ácido cuyo anión podía considerarse como inerte, tal como el ácido nítrico, se encontró que la concentración superficial del complejo era proporcional a la concentración protónica elevada a $3/4$. Cuando se empleaba ácido clorhídrico en lugar de nítrico se obtenía idénticos resultados, lo cual era de prever ya que el anión cloruro podía igualmente considerarse inerte a efectos de la reacción. Sin embargo, al emplear ácido sulfúrico (que desde un punto de vista práctico parece el más interesante por su menor precio), comenzaron a observarse una serie de discrepancias que se estudiarán a continuación.

Por lo pronto, al repetir las experiencias representadas en la fig. 11, con ácido sulfúrico, se encontró, tal como se verá en la fig. 15, que aunque C_s da valores del mismo orden de magnitud que cuando se emplea ácido nítrico del mismo pH, la función que liga ambas

magnitudes es diferente, ya que en este caso se tiene una recta de menor pendiente que cruza a la del nítrico a un pH del orden de 1,0. Resulta, por tanto, que a pH inferiores a aquél valor, C_s tiene un valor superior en sulfúrico que en nítrico, mientras que a pH inferior a 1,0, ocurre lo contrario.

Por otra parte se observó que al revés de lo que sucede cuando se emplea ácido nítrico, la presencia de iones calcio (añadidos en forma de nitrato cálcico) disminuye sensiblemente la velocidad de reacción.

Finalmente el anión sulfato también tiene un efecto negativo, no solamente por cuanto disminuye el pH de la solución de acuerdo con la reacción de equilibrio (26)



sino también cuando se tiene una cantidad adicional de ácido sulfúrico. Para contrarrestar este efecto se han realizado dos experiencias al mismo pH, y se ve que transcurre más lenta aquella a la que se han añadido iones sulfato.

Parece, por tanto, que el ión sulfato aumenta la difusibilidad del complejo y simultáneamente disminuye la del ión calcio de forma que entonces es este ión, en su difusión, el que fija la cinética de la difusión del fosfato.

Para ver que esto puede ser así, esto es, que en determinadas condiciones, la cinética de la disolución puede controlarse por la velocidad de difusión del ión calcio, se volvieron a repetir las experiencias de consumo de ácido nítrico a $\text{pH} = 1,4$, pero añadiendo ahora cantidades muy altas de nitrato cálcico (hasta valores del orden de 40 gramos de Ca^{++} por litro de solución). Como puede verse en la figu-

ra 13 a partir de un cierto valor de la concentración de ión calcio, la velocidad de reacción empieza a disminuir y a valores de 40 g/l (es decir, de 1 mol/l) la reacción casi se detiene. Esto demuestra que la concentración de este ión en la superficie, cuando no hay iones interferentes, es de este orden de magnitud.

5.2. MECANISMO DE LA REACCION CON ACIDO SULFURICO

De acuerdo con lo que se acaba de exponer el proceso dominante sobre la velocidad de disolución seguirá siendo difusional. La concentración superficial, en este caso de ión calcio, será una función del pH que en principio no tiene que ser la misma que la encontrada para el complejo. Por otra parte, es lógico pensar que al dar el ión calcio lugar a un producto relativamente insoluble con el ión sulfato, la concentración de este anión puede tener una cierta influencia sobre el valor de C_s . Por tanto se puede escribir que

$$C_s = f([\text{H}^+], [\text{SO}_4^{=}]),$$

función, que como en el caso del nítrico, ha de determinarse experimentalmente recurriendo al empleo de pulpas extremadamente diluidas de forma que la concentración en solución de los diferentes factores a estudiar no varíen sensiblemente ni por los productos formados ni por los reactivos consumidos.

5.21. Experiencias a pH constante.

Siguiendo la misma técnica de 4.32 para el ácido nítrico se ha obtenido el porcentaje de fósforo disuelto con el tiempo, en el concentrado Vivaldi (fig.14) y en el concentrado Wagner (fig.14 bis). A partir de las pendientes se han dibujado en la fig. 15 las variaciones de A (ver epígrafe 4.3 - fórmula (13)) con el pH.

Se observa que existen dos rectas paralelas de pendiente 4/7.

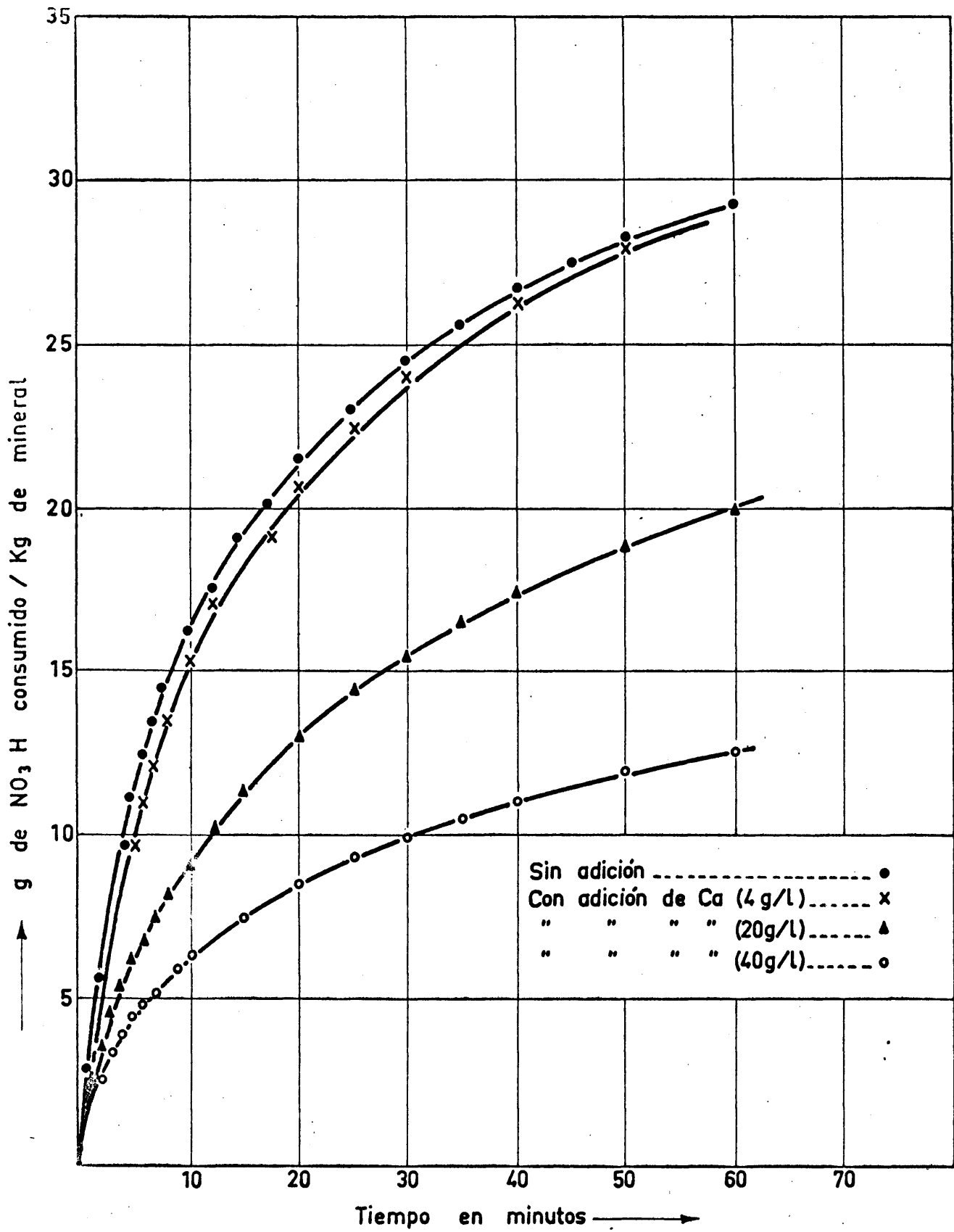


Fig.- 13 Influencia del ion calcio en solución sobre la velocidad de disolución en ácido nítrico a pH 1,4 (conc. Wagner)

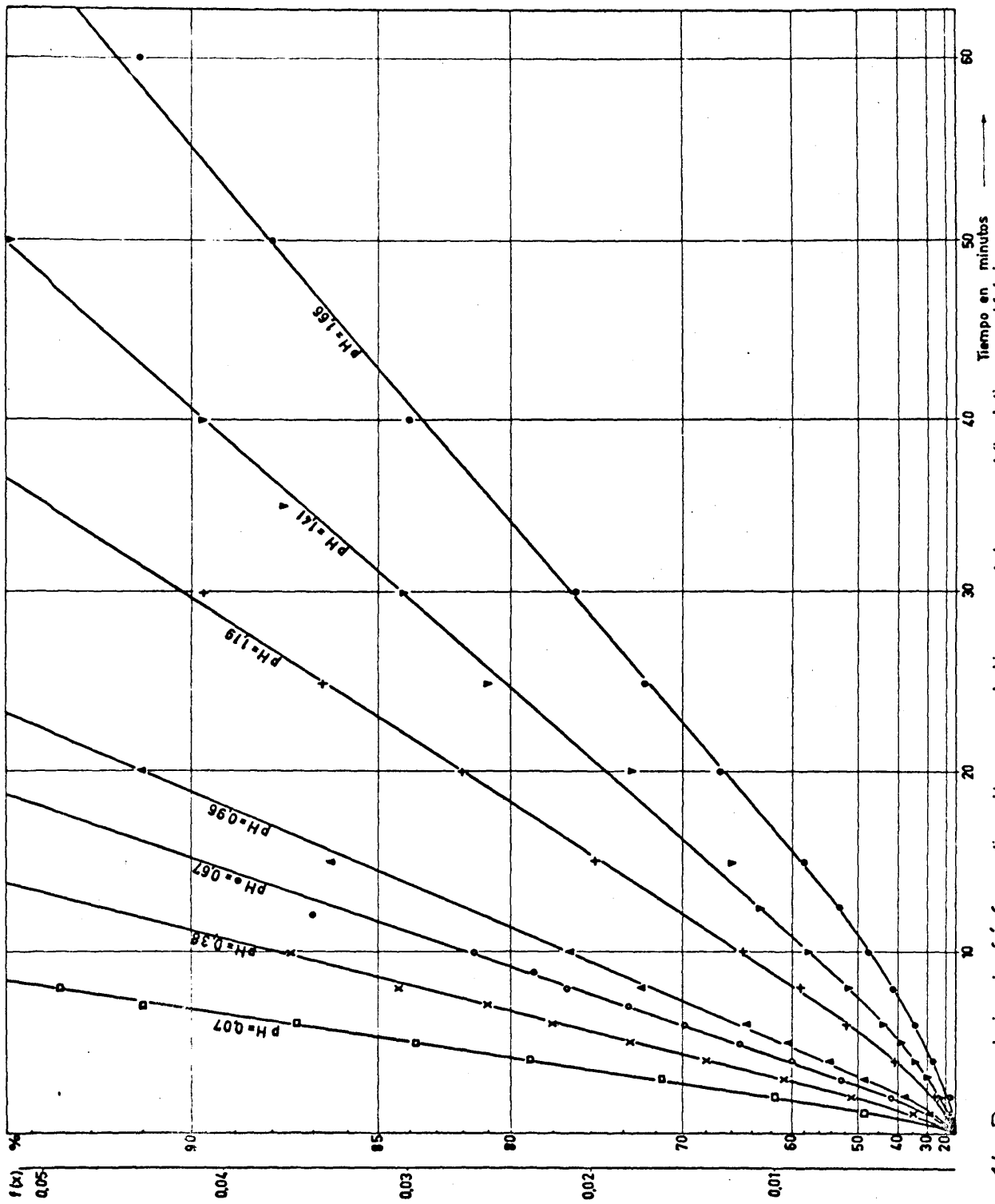


Fig.-14 Porcentaje de fósforo disuelto con el tiempo del conc. Vivaldi en sulfúrico

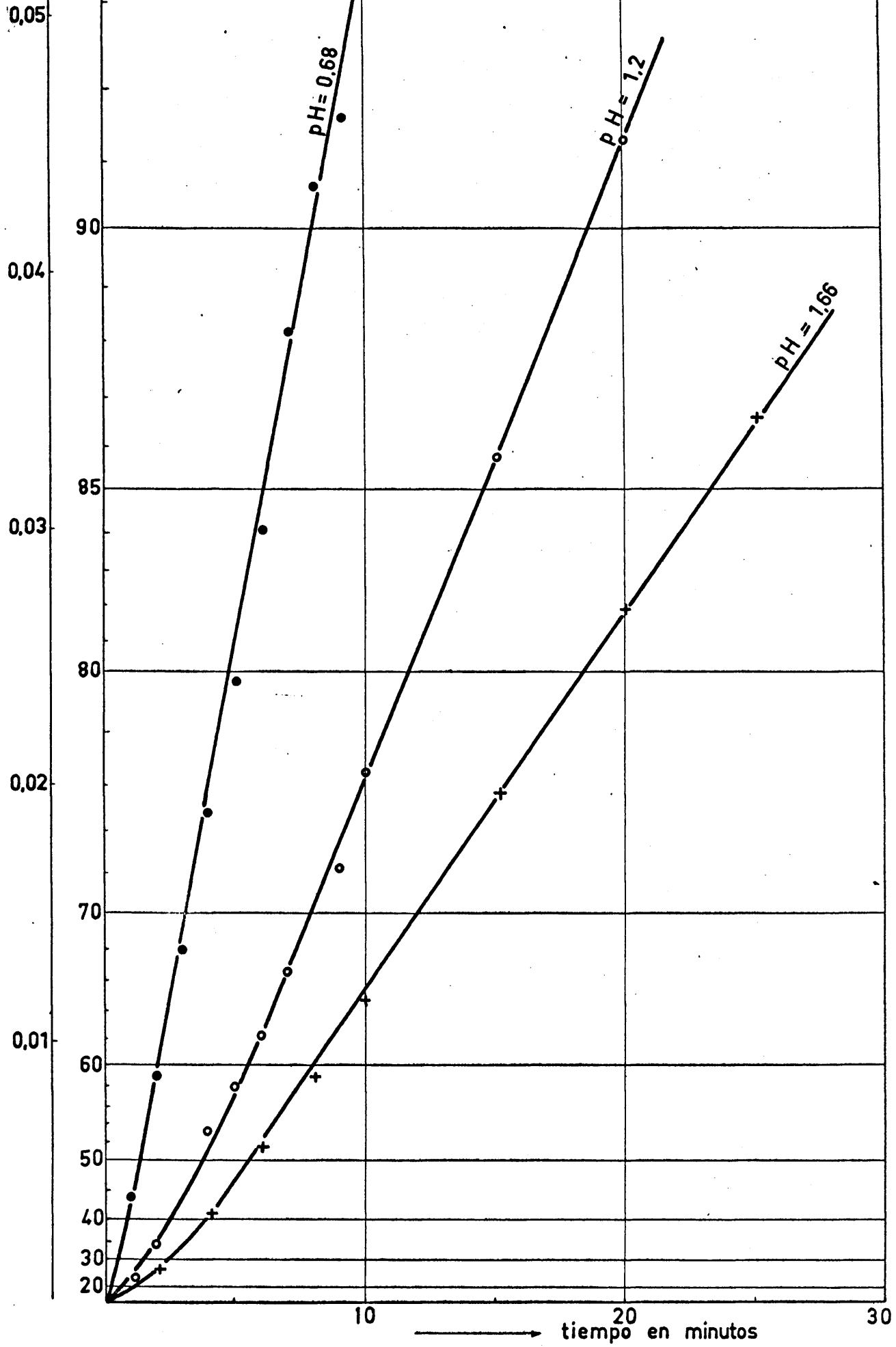


Fig.-14 bis. Porcentaje de fósforo disuelto en con. Wagner

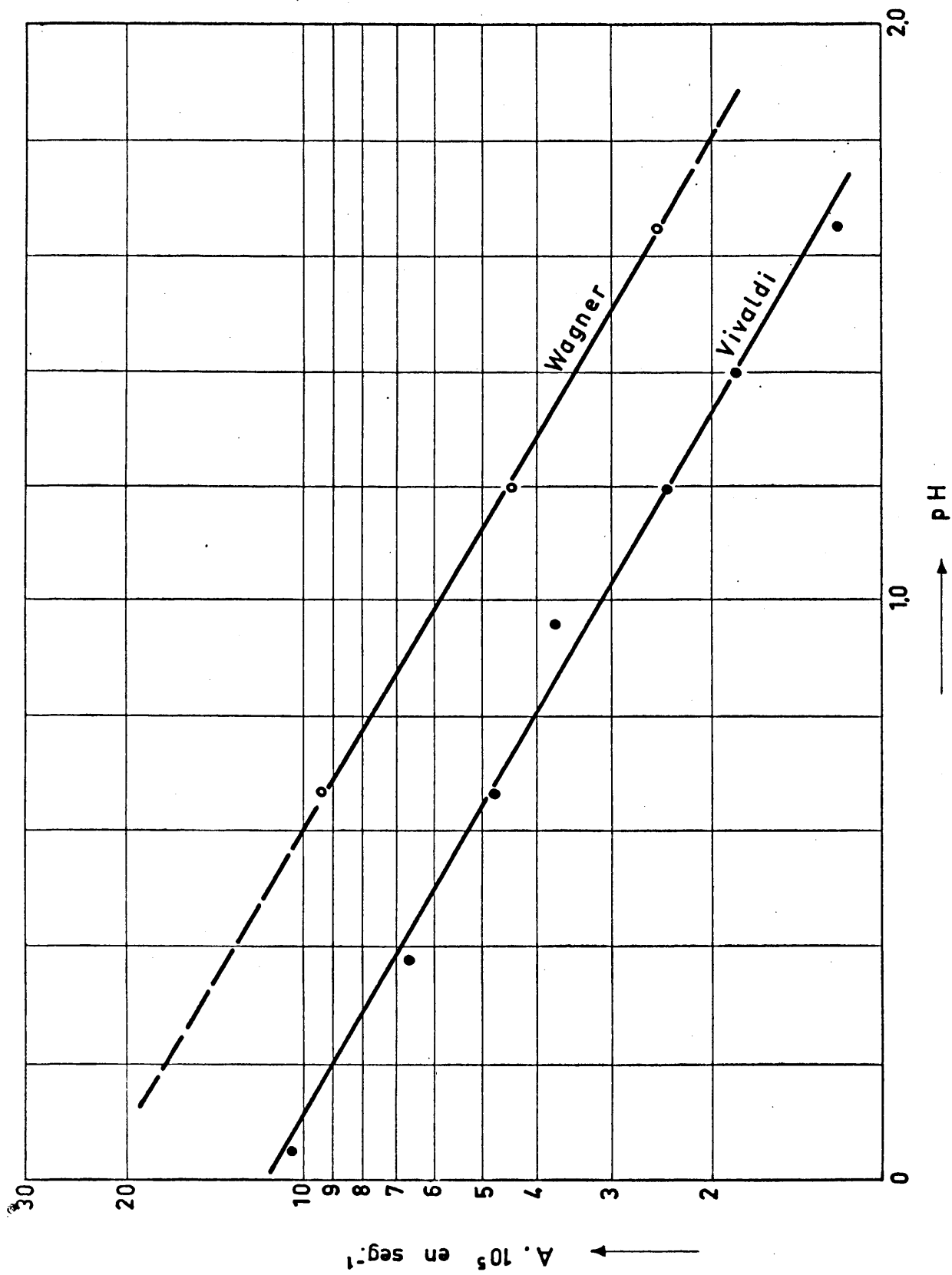


Fig.- 15 Variación del coeficiente A con el pH en ac. sulfúrico

Dado que el valor de C_s debe ser el mismo a igualdad de pH y puesto que no hay razones para pensar que el valor de D sea diferente, la razón de este aumento del valor de A hay que buscarlo en que sea diferente el valor de r_0 .

Efectivamente, aunque no es posible disponer de datos directos sobre el valor exacto de r_0 se ha comprobado que el concentrado Wagner ha sufrido una molienda más fina que el concentrado Vivaldi.

5.22. Influencia de los sulfatos

En la fig. 16 se ha representado la variación del porcentaje de fósforo disuelto con el tiempo para una serie de experiencias, utilizando pulpas extremadamente diluidas en soluciones a las que se ha añadido cantidades variables de sulfato potásico.

A partir de los valores de la pendiente de los tramos rectilíneos de las curvas obtenidas se ha determinado el valor de A, el cual se tabula a continuación junto con las condiciones experimentales.

Nº	pH	Acido, g/l	Sulfato, g/l	A . 10 ⁵
1	1,24	20	55	0,485
2	1,39	10	26	0,80
3	1,32	10	20	0,90
4	1,17	20	40	1,02
5	1,26	10	15	1,26
6	0,96	19	20	1,47
7	1,15	10	10	1,63
8	1,10	10,7	8	1,95
9	0,88	20	10	2,30
10	0,65	20	5	3,05

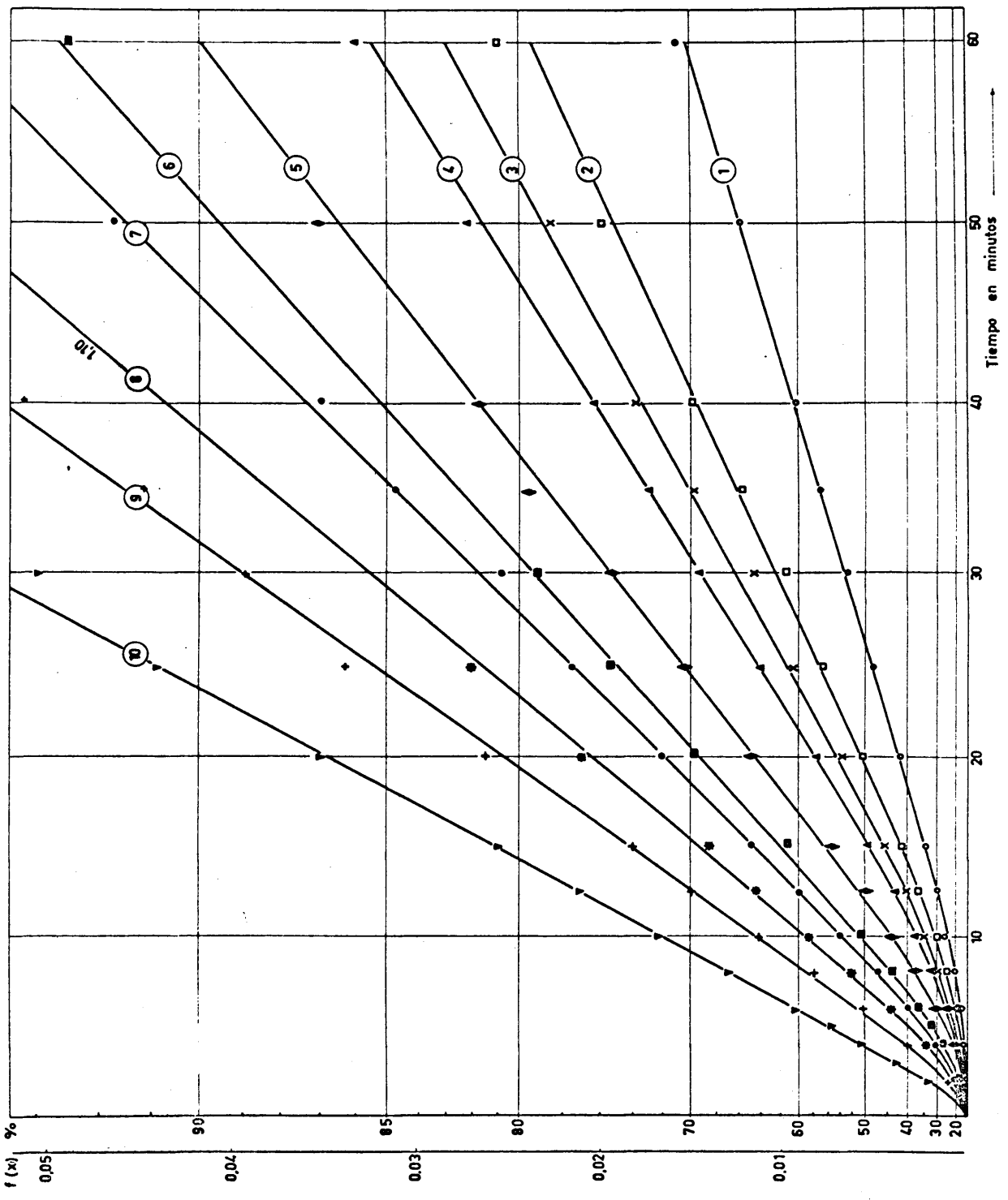
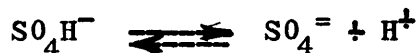


Fig.-16 Curvas de desfosforación del conc. Vivaldi con sulfatos añadidos

Puesto que existe siempre en solución el equilibrio



es evidente que la concentración de sulfatos que hay en la solución no es la que se ha añadido y que figura en la tabla anterior. Sin embargo este contenido de sulfatos real es fácil de calcular.

En efecto, si se denomina a a la concentración molar de ácido añadido y s a la de sulfatos haciendo un balance de azufre se puede escribir

$$a + s = \text{[SO}_4^{=}\text{]} + \text{[SO}_4\text{H}^-\text{]}$$

ya que se supone que la primera disociación del ácido sulfúrico es total, lo cual prácticamente es cierto. Análogamente, un balance en hidrógeno da

$$2 a = \text{[H}^+\text{]} + \text{[SO}_4\text{H}^-\text{]}$$

donde $\text{[H}^+\text{]}$ se conoce por la medida del pH. Por tanto existen dos ecuaciones con dos incógnitas de las que es posible despejar $\text{[SO}_4^{=}\text{]}$:

$$\text{[SO}_4^{=}\text{]} = s - a + \text{[H}^+\text{]}$$

Por otra parte, en las experiencias que se han realizado só lo con ácido sulfúrico (ver epígrafe 5.21) debido a la disociación antes señalada, hay también una cierta concentración de sulfatos que conviene tener en cuenta .

Habiendo sulfatos tanto en una serie de experiencias como en otras hay que estudiar ambas conjuntamente y ver la influencia simultánea del ión H^+ y del ión $\text{SO}_4^{=}$, ya que es imposible desligarlos.

Para calcular la concentración de sulfatos en una solución

de ácido sulfúrico puro se puede escribir el siguiente sistema de ecuaciones

$$[SO_4^{=}] + [SO_4H^-] = a$$

$$[H^+] + [SO_4H^-] = 2a$$

a la que conviene añadir la que da la constante de la segunda disociación del ácido sulfúrico dada por Hamer (26), ya que el valor de $[H^+]$ deducido por medida de pH no tiene suficiente exactitud dado el pequeño valor que como se verá sale para $[SO_4^{=}]$:

$$\frac{[SO_4^{=}][H^+]}{[SO_4H^-]} = K = 1,16 \cdot 10^{-2}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones se llega a

$$[SO_4^{=}] = \frac{-(a + K) \pm \sqrt{(a+K)^2 + 4 a K}}{2}$$

En la página siguiente se da la tabla calculada para todas las experiencias realizadas con ácido sulfúrico. Las experiencias 1 a la 10 corresponden a aquellas que se han efectuado con ácido sulfúrico y sulfatos añadidos, mientras que las experiencias del 11 al 17 corresponden a las que se han realizado sólo con ácido sulfúrico.

En esta tabla se añade una última columna en la que se da el valor de $A \cdot [SO_4^{=}]^{1/4}$ que se justifica a continuación.

Puesto que cómo se ve en la citada tabla en las experiencias con ácido sulfúrico sólo, la concentración de sulfatos es muy pequeña, es de esperar que A sea proporcional a $[H^+]^{4/7}$ como se deduce de la fig. 15. De acuerdo con esto, se ha representado, para las experiencias en las que se ha añadido sulfato, el valor de $A/[H^+]^{4/7}$ frente a $[SO_4^{=}]$ a escala logarítmica. Dentro de una cierta dispersión se ha visto que los puntos representativos caen sobre una recta de pendiente - 1/4.

Nº	pH	Sulf.,g/l	$\sqrt{SO_4^{=}}$ calc.	A. 10^5	A $\sqrt{SO_4^{=}}^{1/4} \cdot 10^5$
1	1,24	55	0,427	0,485	0,393
2	1,39	20	0,209	0,80	0,544
3	1,32	20	0,154	0,90	0,567
4	1,17	40	0,280	1,02	0,745
5	1,26	15	0,109	1,26	0,725
6	0,96	20	0,125	1,47	0,875
7	1,15	10	0,073	1,63	0,848
8	1,10	8	0,055	1,95	0,946
9	0,88	10	0,032	2,30	0,980
10	0,75	5	0,026	3,05	1,24
11	1,66	-	0,0057	1,15	0,316
12	1,41	-	0,0075	1,75	0,515
13	1,19	-	0,0087	2,40	0,730
14	0,96	-	0,0102	3,2 (corr.)	1,02
15	0,67	-	0,0112	4,80	1,56
16	0,38	-	0,0120	6,60	2,18
17	0,07	-	0,0122	10,50	3,50

N.B. El valor de A en la experiencia nº 14 se ha puesto el corregido de acuerdo con la gráfica de la fig. 15.

De acuerdo con esto se ha calculado el valor de $A[\text{SO}_4^{=}]^{1/4}$ que se ha representado frente al pH para las 17 experiencias, encontrándose que los puntos caen con poca dispersión sobre una recta de pendiente 2/3 (fig.17). La dispersión del punto correspondiente a la experiencia con 50 g/l de Ca, es lógica ya que la concentración de sulfato es tal que la solución queda desde el principio sobresaturada en sulfato cálcico.

Por tanto se puede poner

$$A = 4,1 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{[\text{H}^+]^{2/3}}{[\text{SO}_4^{=}]^{1/4}}, \text{ seg}^{-1}$$

5.23 Influencia del calcio

En la fig. 18 se ha representado el resultado de una serie de experiencias con pulpas extremadamente diluidas a las que se ha añadido 2,0 g/l de Ca^{++} (en forma de nitrato cálcico) además del correspondiente ácido sulfúrico para mantener el pH que se indica en cada curva. Comparando estas curvas con las de la fig. 14 realizadas en las mismas condiciones pero sin adición de calcio, se observa que la pendiente disminuye tanto más cuanto más alto es el pH, por efecto de aquella adición. Esto demuestra que en la lixiviación con ácido sulfúrico el fenómeno dominante, sobre la velocidad de reacción, es la difusión del ión calcio cuya concentración superficial ha bajado sensiblemente en comparación con el valor que alcanza cuando se trabaja con ácido nítrico, debido posiblemente a la acción de los sulfatos que se acaba de ver en el apartado anterior.

A partir de las medidas de la pendiente del tramo rectilíneo de las curvas de la fig. 18 es posible determinar una constante A' , función de la concentración superficial C_s y de la de calcio en solución C_0 .

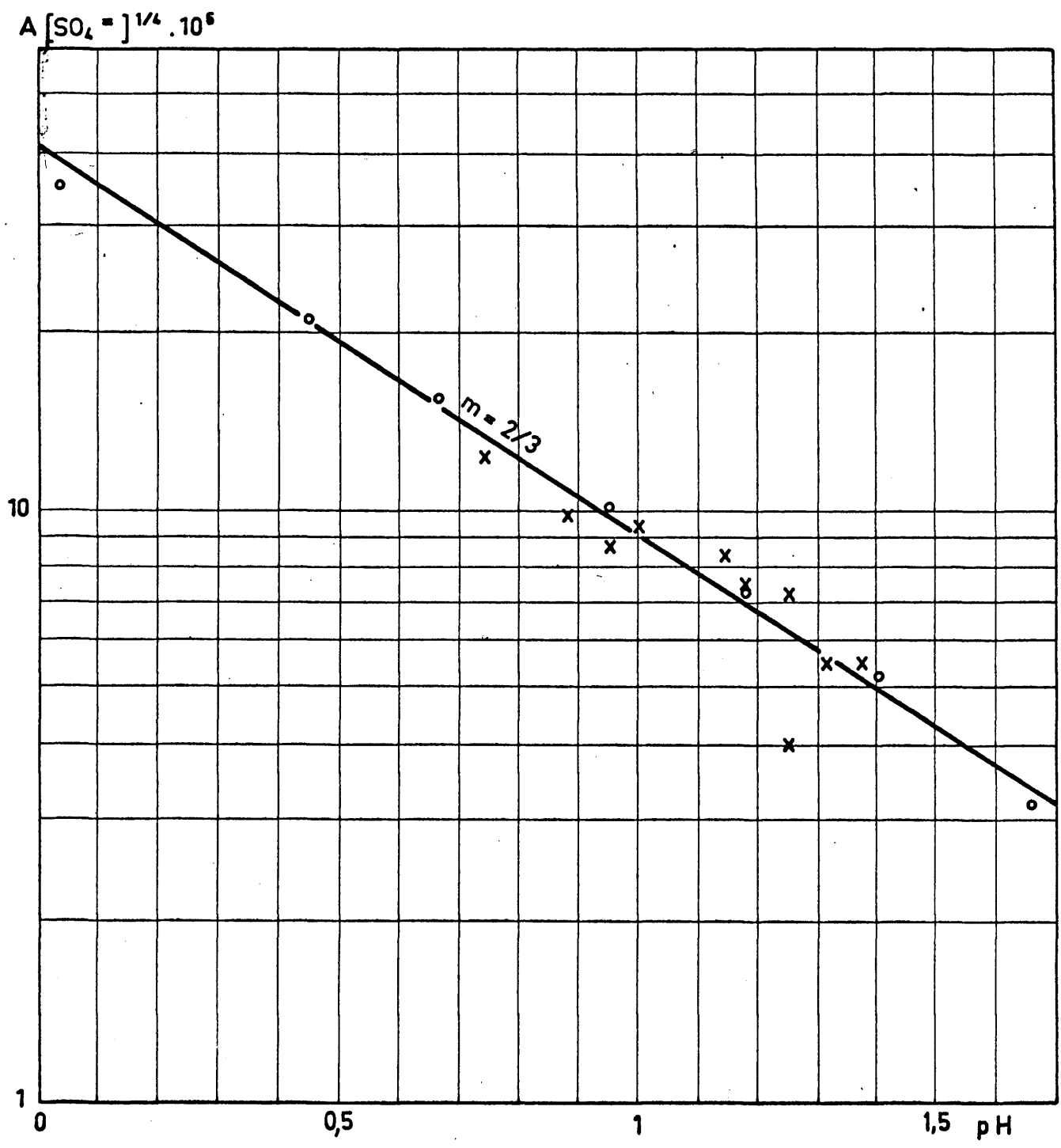


Fig.- 17 Correlación de las experiencias realizadas con ácido sulfúrico (conc. Vivaldi)

- x Con sulfatos
- o Sin adición de sulfato

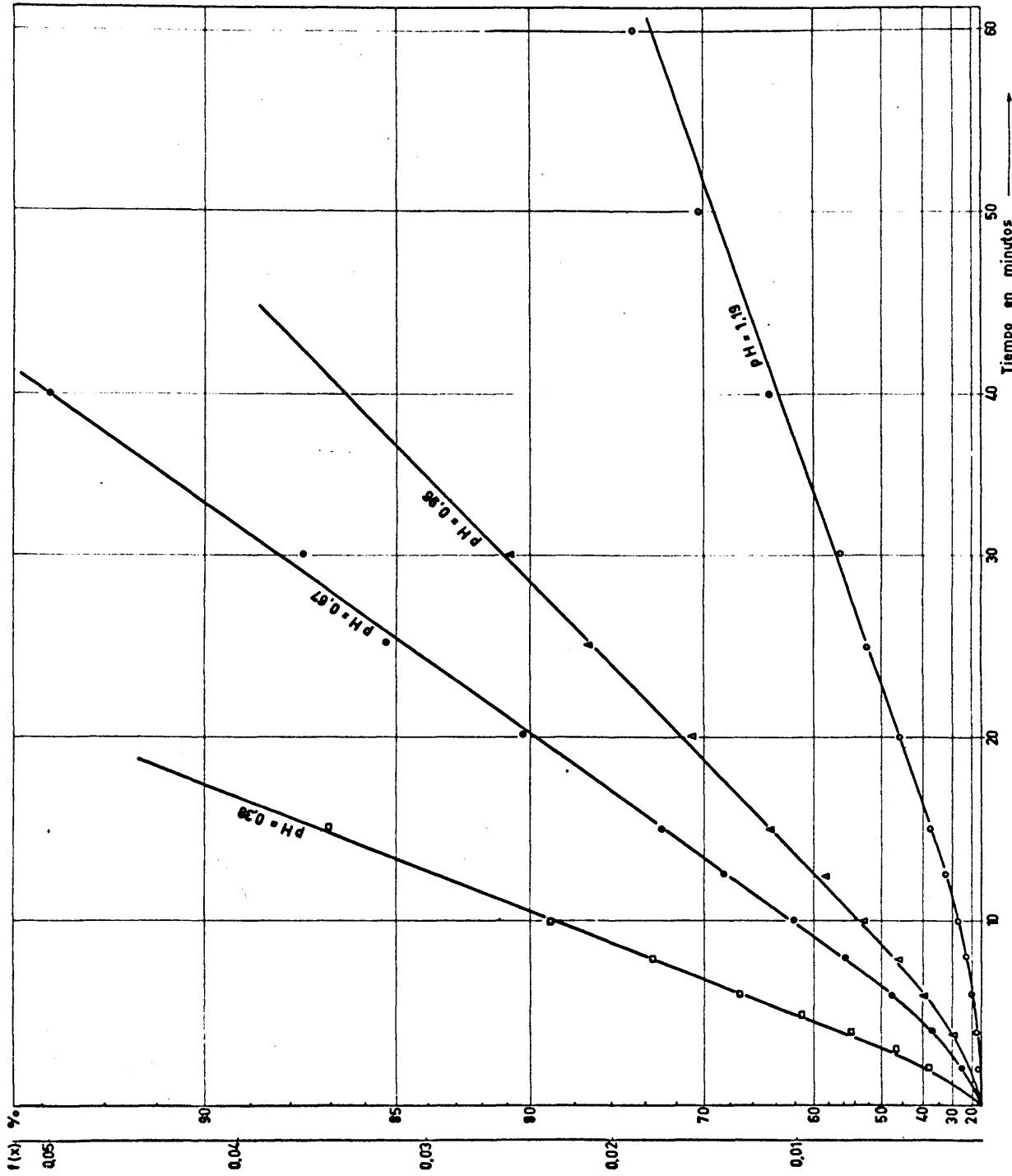


Fig-18 Curvas de disolución del conc. Vivaldi en ácido sulfúrico con 2 g/l de Ca⁺⁺

Puesto que $A = k C_s$, $A' = k (C_s - C_0)$ y por tanto dividiendo

$$\frac{C_s}{C_s - C_0} = A/A'$$

de donde

$$C_s = \frac{A C_0}{A - A'}$$

Aplicando esta fórmula a los valores de A' obtenidos de la fig. 18 se tiene el siguiente cuadro de valores:

pH	$A \cdot 10^5$	$A' \cdot 10^5$	C_s , mol/l	$C_s/A \cdot 10^{-3}$
0,38	6,60	4,60	0,16	2,4
0,67	4,80	2,40	0,10	2,1
0,96	3,80	1,60	0,090	2,4
1,19	2,40	0,59	0,06	2,5

Tomando como valor medio de $C_s/A = 2,4 \cdot 10^3$, se tiene

$$C_s = 0,10 \frac{[H^+]^{2/3}}{[SO_4]^{1/4}}, \text{ mol/l}$$

5.24. Influencia de la temperatura

Para ultimar el estudio de la cinética del proceso, se han realizado una serie de ensayos de lixiviación con pulpas muy diluidas (para conseguir que C_0 se pueda considerar prácticamente nulo) a diferentes temperaturas.

En la fig. 19 se dan las gráficas correspondientes al porcentaje de fósforo disuelto en función del tiempo que permiten por medida de la pendiente del tramo rectilíneo calcular el valor de A , a $\text{pH} = 1,4$, a temperaturas comprendidas entre 20 y 50 °C.

En la fig. 20 se ha representado el log. de A frente a $1/T$,

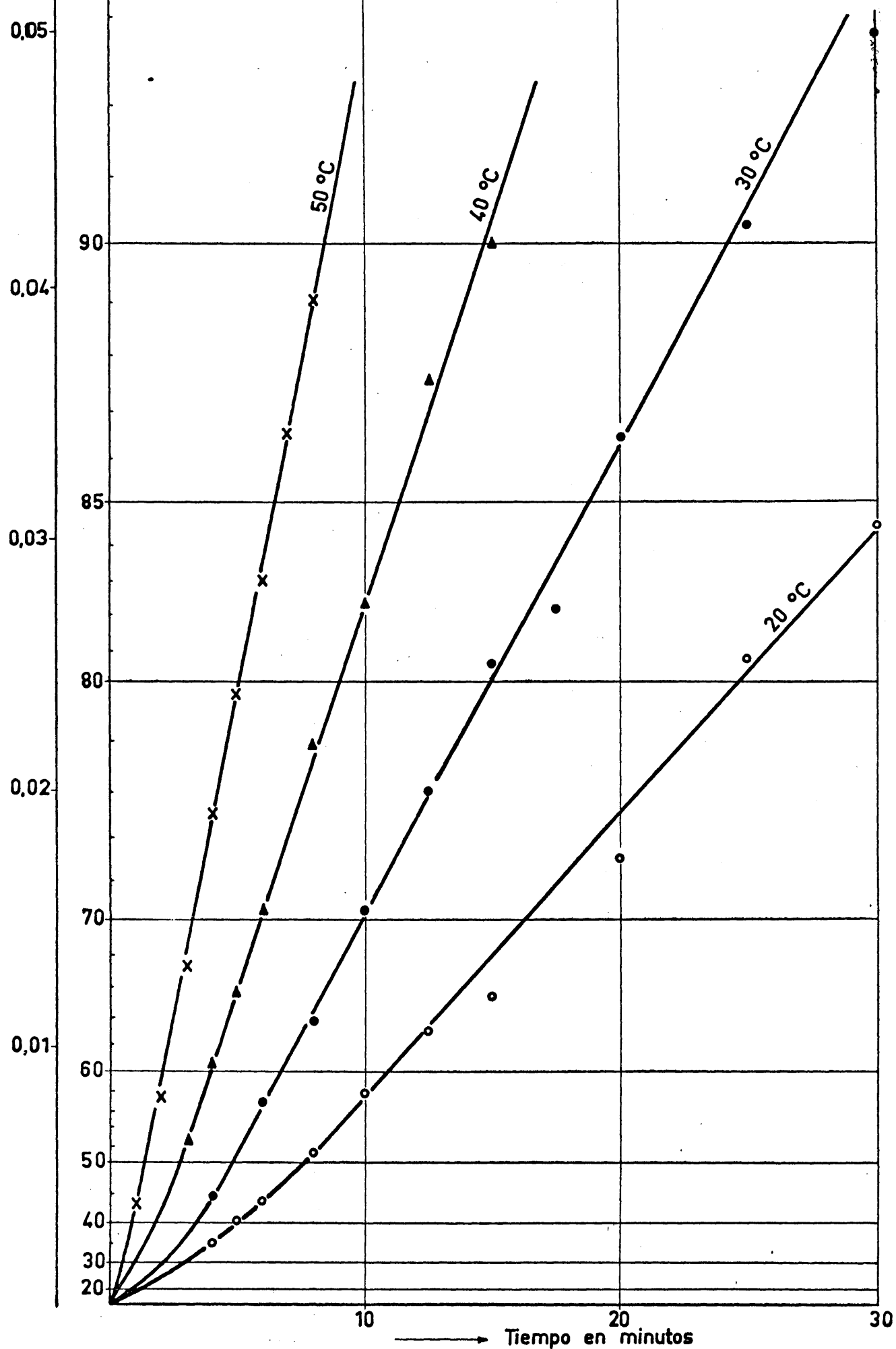


Fig.- 19 Variación de la desfosforación con el tiempo a diversas temperaturas (conc. Vivaldi, pH=1,4 ácido sulfúrico)

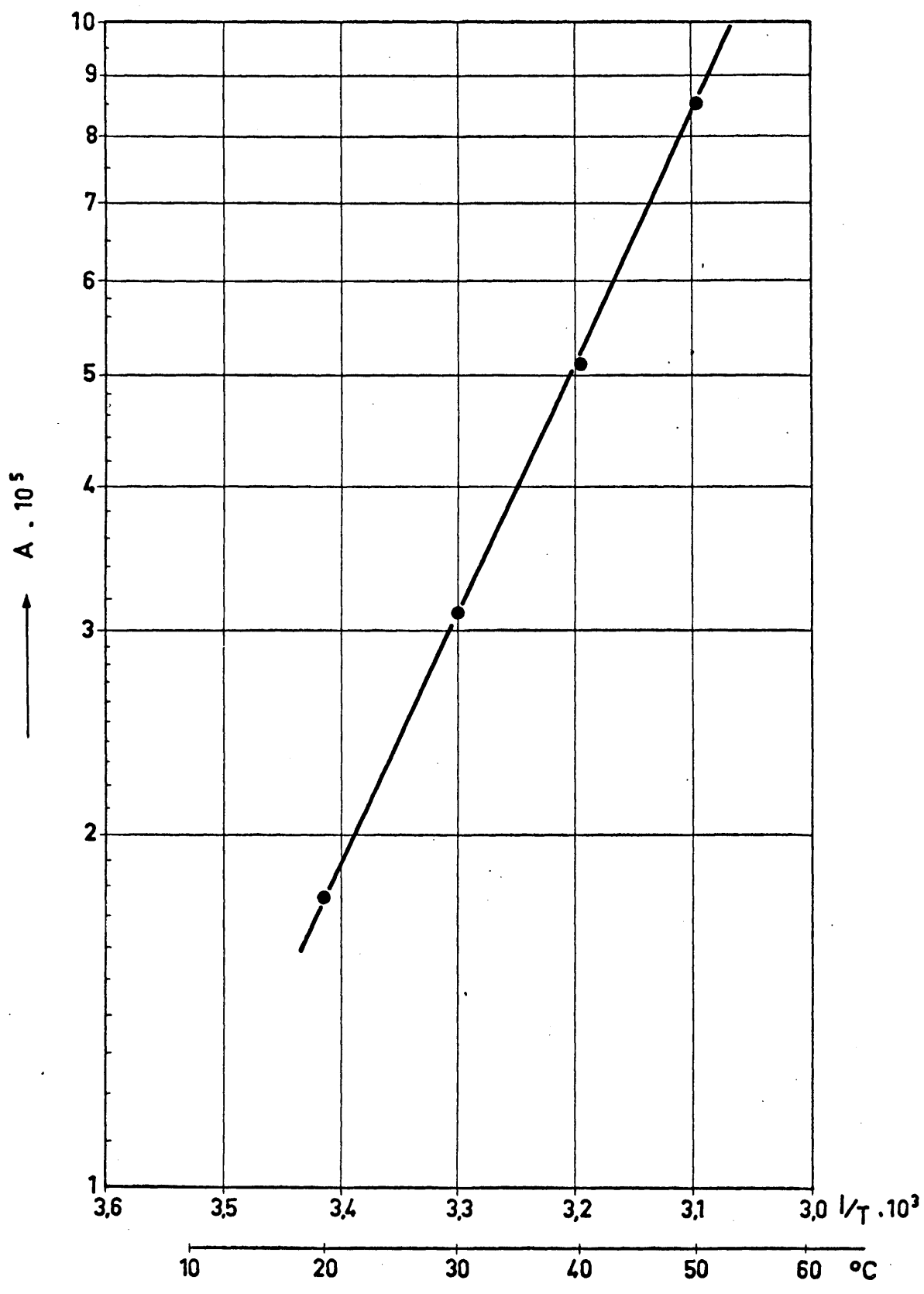


Fig.- 20 Influencia de la temperatura (pH=1,4 ácido sulfúrico, conc. Vivaldi)

encontrándose que los puntos calculados caen con bastante precisión sobre una recta de pendiente 2,15 que corresponde a una energía de activación de 9,5 Kcal/mol.

5.3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El hecho de que el fosfato que queda en el concentrado se encuentre enmascarado por una enorme masa de magnetita que dificulta su observación directa hace que en todo momento haya que moverse en el terreno hipotético para explicar los resultados experimentales conseguidos. En este sentido en el capítulo 3 se trató de explicar la composición del fosfato y aquí dar el mecanismo de su disolución.

Ya se ha visto en el epígrafe 4.2 cómo la variación de la velocidad de disolución con el tiempo podía explicarse admitiendo un proceso difusional de uno de los productos formados en la reacción a través de una capa de sílice, que de acuerdo con la fórmula propuesta quedaría recubriendo la partícula aún sin disolver. A partir de la variación de concentración de los productos que pasan a la solución, se ha visto que en el caso de la disolución en medio nítrico el producto que difunde a menor velocidad es el complejo fosfórico mientras que en medio sulfúrico es el ión cálcico.

Al tratarse de un proceso difusional el flujo de materiales está fijado por el gradiente de concentraciones; la concentración del complejo junto a la partícula de fosfato se ha llegado a determinar que vale

$$1,1 \cdot 10^{-3} [H^+]^{3/4}$$

y la del calcio, cuando se trabaja en medio sulfúrico

$$0,1 \frac{[H^+]^{2/3}}{[SO_4]^{1/4}}$$

sin que se haya dado hasta aquí ninguna explicación al valor de estas magnitudes.

El hecho de que la energía de activación del proceso global, determinada a partir de la medida experimental de la variación de la velocidad de reacción con la temperatura, dé un valor de 9,5 Kcal/mol, se puede interpretar en el sentido de que esta magnitud es suma de dos valores; uno, el que corresponde a la variación del coeficiente de difusión con la temperatura cuyo orden de magnitud es conocido, y otro, el que corresponde a la formación del producto que difunde.

El hecho de que para este proceso quede un valor de la energía de activación muy pequeño indica que el ión calcio, en el caso concreto del ataque en medio sulfúrico, no se forma como consecuencia final de una reacción química.

Una explicación del mecanismo del proceso podría ser la siguiente: el fosfato en medio ácido daría lugar a una molécula relativamente soluble que mantendría adsorber los productos de la reacción. La desorción de ellos tendría lugar como consecuencia de un equilibrio de intercambio iónico con los protones del medio, de manera que podría escribirse la siguiente ecuación para el equilibrio de cambio iónico



de forma que se llegaría a un coeficiente de equilibrio de intercambio iónico

$$\frac{[\text{Ca}^{++}]^2}{[\text{H}^+]^3} = K$$

donde K dependería de la concentración salina del medio y especialmente de la concentración de los sulfatos por dar lugar a sales insolubles de calcio siendo

$$K = k [\text{SO}_4^{=}]^{-1/4}$$

Este tipo de procesos ha sido muy estudiado empíricamente por la gran aplicación práctica que tiene en el caso de resinas cambiadoras de ión. Desde el punto de vista teórico solamente se ha encontrado una referencia que da valores para el coeficiente de difusión y su variación con la temperatura (27), siendo éstos concordantes con los encontrados en este trabajo.

5.4. RESUMEN

Igual que con ácido nítrico, en ácido sulfúrico la cinética de la disolución viene determinada por un proceso difusional. En éste último medio el ión de difusión más lenta pasa a ser el calcio, cuya concentración superficial es función del pH del medio y de la concentración de iones sulfato también en la solución.

El estudio de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción parece mostrar que la concentración superficial de calcio resulta de un equilibrio de quimioadsorción.

HIDROLISIS DE LAS SOLUCIONES

- precipitación por hidrólisis
- diagrama de solubilidad fosfato-fé
rrico-pH
- diagrama experimental fosfato-féri
co-pH
- resúmen

6. HIDROLISIS DE LAS SOLUCIONES

Se sabe (28) que el complejo fosfoférico que se forma en la lixiviación, es sólo estable en medio ácido. Interesa conocer, para poder fijar la cantidad mínima de ácido sulfúrico en exceso, cual es el pH para cada pareja de concentraciones férrico-fosfórico, por encima del cual precipita, por hidrólisis, fosfato férrico.

6.1. PRECIPITACION POR HIDROLISIS

Se ha demostrado que en medios suficientemente ácidos la di solución del fosfato conduce a la formación del complejo $(\text{PO}_4\text{H}_2)_4\text{Fe}^-$ como producto de la reacción.

Cuando por cualquier causa el pH de la solución evolucione a valores crecientes, estos complejos pueden sufrir una hidrólisis produciendo en último lugar la precipitación de fosfato férrico hidratado $(\text{PO}_4\text{Fe} \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O})$ e hidróxido de aluminio.

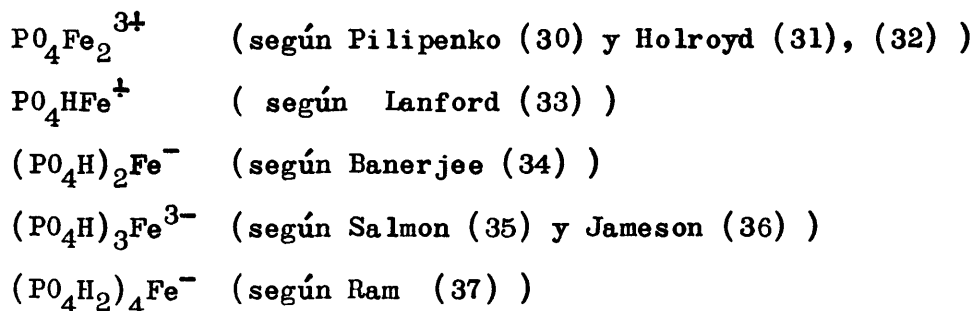
En el ataque simultáneo de la ganga por el ácido sulfúrico hay un consumo de este ácido, que da lugar a un progresivo crecimiento del pH de la solución. El tratamiento posterior de la pulpa puede exigir una dilución de ésta que se traduce también en una elevación mayor o menor del pH. Como consecuencia de esto se considera, que el estudio fundamental hasta aquí expuesto quedaría incompleto si no se dan las condiciones según las cuales puede tener lugar la precipitación del fosfato de hierro cuando aumenta el pH de la solución obtenida.

Este estudio puede hacerse partiendo de los datos de las constantes de disociación tabuladas; sin embargo, dado que las ecuaciones que habrían de emplearse sólo son válidas para soluciones muy

diluidas, los resultados a que se llegaría sólo serían de tipo cualitativo. Sin embargo, es evidente que el conocimiento de tales resultados aproximados son de gran utilidad para estimar los datos que se obtendrán experimentalmente. Por tanto, a continuación, se calcula teóricamente el diagrama de solubilidad fósforo-férrico-pH y posteriormente el hallado con base experimental.

6.2. DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD FOSFATO - FERRICO - pH

En la bibliografía se citan entre otros (29) los siguientes complejos fosfoférricos, cuyas condiciones de formación dependen de las concentraciones de fosfato y férrico así como del pH del medio:



Sus constantes de disociación están dadas, en general, por la fórmula

$$\frac{[\text{PO}_4\text{H}_n]^m [\text{Fe}^{+++}]}{[(\text{PO}_4\text{H}_n)_m \text{Fe}]} = \beta$$

donde m vale $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 y 4 respectivamente.

6.21. Hidrólisis de soluciones con exceso de hierro férrico

En soluciones con exceso de férrico debe existir el complejo $\text{PO}_4\text{Fe}_2^{3+}$, cuya concentración será

$$[\text{PO}_4\text{Fe}_2^{3+}] = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{Fe}^{3+}]^2}{\beta}$$

Para que no precipite el fosfato es necesario que

$$[\text{PO}_4^{3-}][\text{Fe}^{3+}] \leq P_s$$

o bien :

$$[P_4O_{10}Fe_2^{3+}] \leq \frac{P_s}{\beta} [Fe^{3+}]$$

Si se denomina F a la concentración analítica de férrico en solución, esta será la suma del hierro libre más el complejo; por tanto

$$F = \left(1 + 2 \frac{P_s}{\beta}\right) [Fe^{3+}]$$

Análogamente, denominando P a la concentración analítica de fosfato ésta será igual a la suma de la concentración del complejo más la de los fosfatos que se denominará c.

Ahora bien, la concentración de cada uno de los fosfatos está relacionada con c y la acidez por las siguientes fórmulas fáciles de deducir

$$[P_4O_{10}^{3-}] = c \frac{k_1 k_2 k_3}{[H^+]^2 ([H^+] + k_1)} \quad (a)$$

$$[P_4O_{10}H^-] = c \frac{k_1 k_2}{[H^+] ([H^+] + k_1)} \quad (b)$$

$$[P_4O_{10}H_2^-] = c \frac{k_1}{[H^+] + k_1} \quad (c)$$

y como según lo dicho anteriormente

$$P = c + [P_4O_{10}Fe_2^{3+}] = \frac{P_s}{\beta} [Fe^{3+}] + c = c + F \frac{P_s/\beta}{1 + 2 P_s/\beta}$$

despejando c y sustituyendo en (a) se tiene

$$[P_4O_{10}^{3-}] = \left(P - F \frac{P_s/\beta}{1 + 2 P_s/\beta}\right) \frac{k_1 k_2 k_3}{[H^+]^2 ([H^+] + k_1)}$$

sustituyendo este valor y el de $[Fe^{3+}]$, deducido anteriormente, en la ecuación que da el producto de solubilidad se llega a:

$$F\left(P - \frac{P_s/\beta}{1 + 2 P_s/\beta} F\right) = \left(1 + 2 \frac{P_s}{\beta}\right) f(\text{pH})$$

donde $f(\text{pH}) = \frac{P_s}{k_1 k_2 k_3} [\text{H}^+]^2 ([\text{H}^+] + k_1)$ toma los siguientes va

lores

pH	f(pH)
1,0	$6,7 \cdot 10^{-4}$
1,2	$1,77 \cdot 10^{-4}$
1,5	$2,41 \cdot 10^{-5}$
1,7	$6,85 \cdot 10^{-6}$
2,0	$1,08 \cdot 10^{-6}$

De acuerdo con estos valores y teniendo en cuenta que el valor de F que interesa este comprendido en el intervalo de 10^{-1} a 10^{-2} , se puede escribir despreciando $f(\text{pH})$ frente a P, que en el caso mas desfavorable es 100 veces mayor

$$P = \frac{P_s/\beta}{1 + 2 P_s/\beta} F$$

Por tanto, en una representación a escala logarítmica (fig. 21) esta ecuación da lugar a una recta ^{de} pendiente 1, independiente del pH. (x)

6.22. Hidrólisis de soluciones con cantidades aproximadamente equimolares de fosfato y hierro férrico.

En este caso se formaría el complejo PO_4HFe^+ , cuya concentración vendría dada por

$$[\text{PO}_4\text{HFe}^+] = \frac{[\text{PO}_4\text{H}^-][\text{Fe}^{3+}]}{\beta}$$

(x) Para poder representar esta ecuación en la fig. 21 se ha supuesto que $\beta = 5 \cdot 10^{-22}$

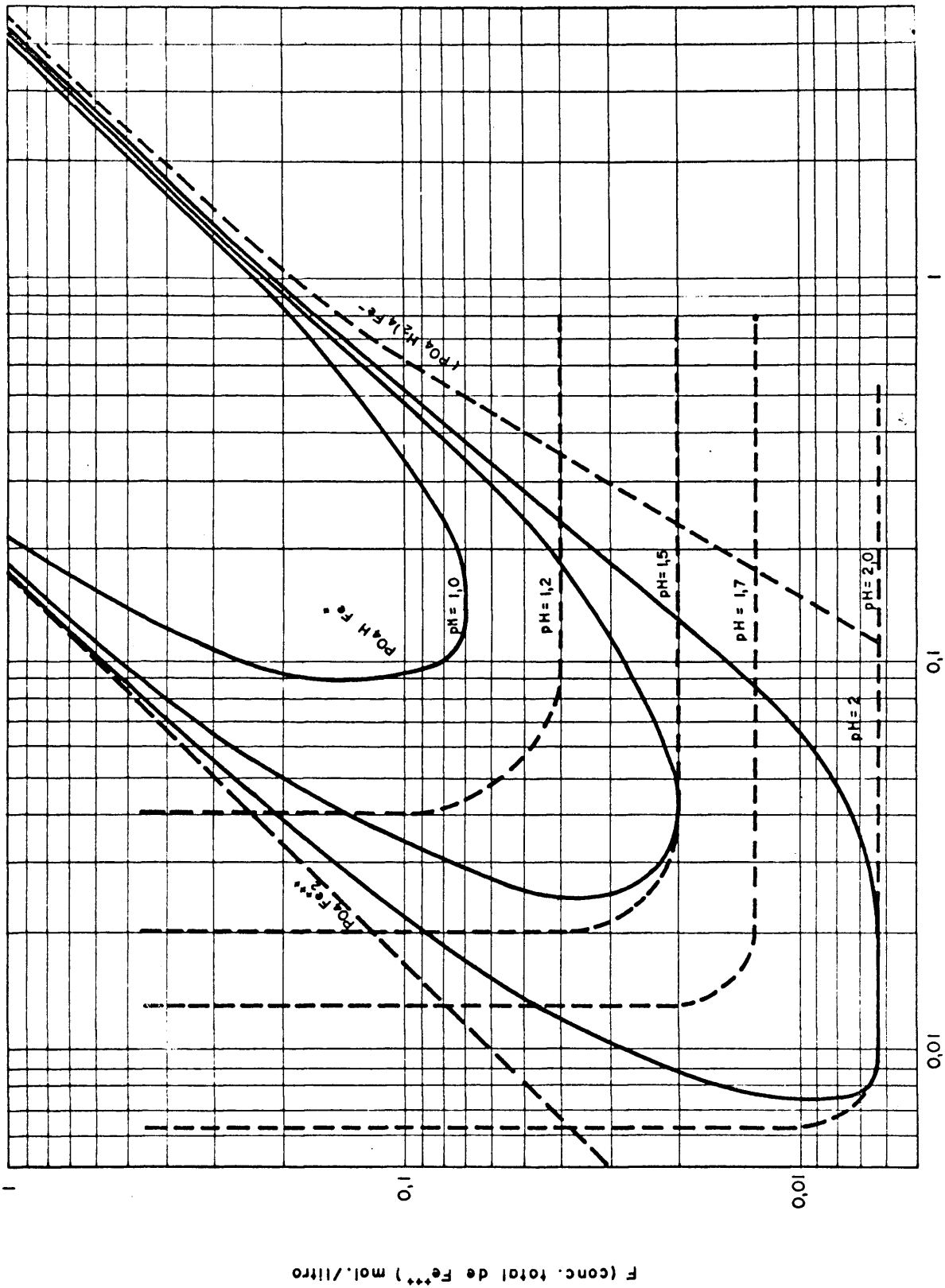


Fig- 21 Diagrama ternario P - Fe⁺⁺⁺ - H⁺ calculado

Sustituyendo en esta fórmula la concentración de férrico que da el producto de solubilidad y poniendo los valores de las concentraciones de PO_4^{3-} y PO_4H^- dadas por las fórmulas (a) y (b) del epígrafe anterior, se llega a

$$\left[\text{PO}_4\text{HFe}^+ \right] = \frac{P_s}{\beta k_3} \left[\text{H}^+ \right]$$

Como en el caso anterior puede escribirse

$$F = \left[\text{Fe}^{3+} \right] + \left[\text{PO}_4\text{HFe}^+ \right] = \left[\text{Fe}^{3+} \right] + \frac{P_s}{\beta k_3} \left[\text{H}^+ \right]$$

y

$$P = c + \left[\text{PO}_4\text{HFe}^+ \right] = c + \frac{P_s}{\beta k_3} \left[\text{H}^+ \right]$$

y despejando c y la concentración de férrico y sustituyendo en la ecuación del producto de solubilidad se llega a

$$\left(P - \frac{P_s}{\beta k_3} \left[\text{H}^+ \right] \right) \left(F - \frac{P_s}{\beta k_3} \left[\text{H}^+ \right] \right) = f(\text{pH})$$

donde $f(\text{pH})$ tiene el mismo valor dado en el epígrafe anterior.

Utilizando el valor de β dado por Lanford (33) la ecuación anterior se escribe:

$$\left(P - 0,63 \left[\text{H}^+ \right] \right) \left(F - 0,63 \left[\text{H}^+ \right] \right) = f(\text{pH})$$

que representa una curva simétrica cuyas asíntotas son dos rectas paralelas a los ejes de coordenadas

$$P = 0,63 \left[\text{H}^+ \right]$$

$$F = 0,63 \left[\text{H}^+ \right]$$

siendo las coordenadas del vértice

$$F = P = \sqrt{f(\text{pH})} - 0,63 \left[\text{H}^+ \right]$$

Con estos datos se han representado en la fig. 21 la familia de curvas que da la hidrólisis del complejo estudiado a diferentes pH.

6.23. Hidrólisis de soluciones con exceso de fosfato

En este caso se formará el complejo $(\text{PO}_4\text{H}_2)_4 \text{Fe}^-$ cuya concentración será:

$$[(\text{PO}_4\text{H}_2)_4 \text{Fe}^-] = \frac{[\text{PO}_4\text{H}_2^-]^4 [\text{Fe}^{3+}]}{\beta}$$

en donde se substituyen los valores de la concentración de fosfato según las fórmulas (a) y (c) y la de férrico por el producto de solubilidad llegándose a

$$[(\text{PO}_4\text{H}_2)_4 \text{Fe}^-] = c^3 \frac{k_1^3 P_s [\text{H}^+]^2}{k_2 k_3 \beta ([\text{H}^+] + k_1)^3}$$

y puesto que la concentración de complejo es prácticamente igual a F (y por tanto $c = P - 4 F$), se tiene

$$F = \frac{k_1^3 P_s [\text{H}^+]^2}{k_2 k_3 \beta ([\text{H}^+] + k_1)^3} (P - 4 F)^3$$

o bien

$$(P - 4 F)^3 = F \cdot f'(\text{pH})$$

donde $f'(\text{pH})$ vale substituyendo β por el valor dado por Ram (37)

$$f'(\text{pH}) = 0,44 \frac{([\text{H}^+] + k_1)^3}{[\text{H}^+]^2}$$

que toma los siguientes valores:

pH	$f'(\text{pH})$
1,0	0,054
1,2	0,038
1,5	0,026
1,7	0,020
2,0	0,022

Puesto que en el intervalo de pH de 1,5 a 2,0 el valor de f (pH) es prácticamente constante se ha dibujado en la fig. 21 la línea correspondiente a la ecuación

$$(P - 4F)^3 = 0,025 F$$

6.24. Curva teórica de hidrólisis

Puesto que la concentración máxima del complejo PO_4HFe^+ que puede existir en solución sin que se produzca hidrólisis depende exclusivamente de la acidez del medio, mientras que la de los otros complejos depende de la concentración de los reactivos, es lógico suponer que para unas condiciones dadas puedan coexistir al menos los complejos en concentraciones apreciables lo que dará lugar a la sustitución de la intersección clara de las dos líneas que representan los dos complejos, considerados aisladamente, por un cambio paulatino de una a otra pendiente. Dado que esta zona puede en algunos casos afectar sensiblemente a la forma de la curva de hidrólisis, se ha considerado necesario estudiar el efecto conjunto de los tres complejos.

Aplicando el planteamiento anteriormente expuesto a la coexistencia de los tres complejos se llega a unas fórmulas que por su laboriosidad se omiten, mediante las cuales se han trazado las líneas de trazo continuo de la fig. 21.

6.3. DIAGRAMA EXPERIMENTAL FOSFATO - FERRICO - pH

Vista la forma teórica que debería presentar el diagrama de solubilidad, se pensó que podría reconstruirse éste experimentalmente. Para esto se prepararon una serie de soluciones conteniendo inicialmente 0,1 M de Fe^{3+} como sulfato y cantidades variables de ácido fosfórico de forma que la relación molar P/Fe variara de 0,2 a 10. Para evitar la hidrólisis del sulfato férrico las soluciones tenían inicialmen

te un contenido de ácido sulfúrico del orden de 3 g/l.

Cada una de estas soluciones se neutralizan cuidadosamente con hidróxido sódico al 30 % hasta que el precipitado obtenido no se redisuelve por agitación. Tras tomar una muestra para análisis de la solución, la suspensión obtenida se divide en varias porciones cada una de las cuales se diluye con agua destilada en una determinada proporción (1:1, 1:2, etc.). Se observa que como consecuencia de la hidrólisis aumenta la cantidad de precipitado. Estas soluciones hidrolizadas se dejan en reposo en termostato tomándose posteriormente de la solución que sobrenada una cierta cantidad de muestra en la que se determina el pH, contenido de fósforo y contenido de hierro férrico.

Los resultados obtenidos en los análisis de las soluciones se compendian en la tabla siguiente:

Serie	nº	dilución	pH	Fe ⁺⁺⁺ g/l	P, g/l
1	1	-	1,34	4,91	7,75
1	2	1:1	1,48	1,33	3,12
1	3	1:2	1,60	0,56	1,83
1	4	1:3	1,67	0,33	1,39
1	5	1:4	1,72	0,22	1,04
1	6	1:5,7	1,79	0,13	0,79
1	7	1:9	1,91	0,056	0,47
2	1	-	1,52	5,26	14,2
2	2	1:1	1,63	1,51	6,53
2	3	1:2	1,73	0,64	3,94
2	4	1:3	1,78	0,38	3,02
2	5	1:4	1,83	0,26	2,35
2	6	1:5,7	1,88	0,16	1,74
2	7	1:9	1,98	0,09	1,19

Serie	nº	dilución	pH	Fe ⁺⁺⁺ g/l	P, g/l
3	1	-	1,18	5,10	3,74
3	2	1:1	1,34	1,36	1,19
3	3	1:2	1,48	0,53	0,56
3	4	1:3	1,54	0,35	0,36
3	5	1:4	1,61	0,20	0,27
3	6	1:5,7	1,70	0,13	0,19
4	1	-	1,76	5,56	30,2
4	2	1:1	1,80	3,76	22,3
4	3	1:12	1,86	1,80	14,7
4	4	1:3	1,92	0,80	9,14
4	5	1:4	1,96	0,49	7,17
4	6	1:5,7	1,99	0,35	5,6
4	7	1:9	2,04	0,17	3,59
5	1	-	1,24	5,7	2,33
5	2	3:1	1,31	3,64	1,38
5	3	1:1	1,40	1,81	0,63
5	4	1:2	1,51	0,84	0,26
5	5	1:4	1,64	0,39	0,09
6	1	-	1,49	5,19	1,33
6	2	3:1	1,56	3,47	0,84
6	3	1:1	1,66	1,98	0,41
6	4	1:2	1,76	1,05	0,18
6	5	1:4	1,83	0,74	0,12
7	1	-	1,18	5,04	3,12
7	2	3:1	1,25	3,20	1,87
7	3	1:1	1,35	1,44	0,84
7	4	1:2	1,46	0,56	0,35

Serie	nº	dilución	pH	Fe ⁺⁺⁺ g/l	P, g/l
7	5	1:3	1,54	0,32	0,22
7	6	1:4	1,66	0,16	0,11
8	1	-	1,18	5,44	2,89
8	2	3:1	1,24	3,26	1,72
8	3	1:1	1,34	1,40	0,74
8	4	1:2	1,45	0,61	0,34
8	5	1:3	1,53	0,36	0,21
8	6	1:4	1,66	0,16	0,18
9	1	-	1,70	4,68	23,2
9	2	3:1	1,75	2,83	16,8
9	3	1:1	1,82	1,41	10,7
9	4	1:2	1,88	0,64	6,9
9	5	1:3	1,91	0,50	5,9
9	6	1:4	1,96	0,27	4,10
10	1	-	1,30	12,0	4,2
10	2	3:2	1,36	6,4	2,06
10	3	1:1	1,41	4,4	1,35
10	4	1:2	1,46	2,93	0,79
10	5	1:3	1,50	2,12	0,55
10	6	1:5	1,56	1,5	0,35
10	7	1:9	1,64	0,88	0,19
11	1	-	1,25	11,7	12,62
11	2	3:1	1,28	8,4	9,25
11	3	2:1	1,31	5,40	7,03
11	4	1:1	1,37	2,68	3,95
11	5	1:2	1,43	1,56	2,67
11	6	1:3	1,48	1,00	2,03

Dado que no puede prefijarse el pH de la solución, ha sido necesario realizar un cálculo complementario para obtener por interpolación valores de esta magnitud que faciliten el trazado del diagrama. Para ello, en cada serie se ha dibujado a escala semilogarítmica, pH frente a férrico y pH frente a fósforo. En la fig. 22 se da la representación correspondiente a la serie primera.

Una vez obtenidos los valores de las concentraciones de férrico y fósforo en equilibrio con el fosfato para valores de pH comprendidos entre 1,4 y 1,8 (de 0,1 en 0,1), y realizada la correspondiente transformación a moles/l, se han representado en la fig. 23. Puesto que ya por el razonamiento teórico que se ha expuesto anteriormente, se tiene una idea de la forma de la gráfica que se iba a obtener, se procedió a realizar una interpolación de los puntos obtenidos dibujando las curvas de pH constante.

En la fig. 24 se ha superpuesto la curva experimental (trazo continuo) y la curva calculada (línea de puntos) tomada de las figs. 22 y 23. De ella se deducen las siguientes conclusiones:

1º La influencia del pH sobre la solubilización del complejo PO_4HFe^+ es mucho más marcada que la que cabe esperar; ello se explica porque las concentraciones de ácido fosfórico que intervienen en el diagrama son lo suficientemente altas como para que sea necesario tener en cuenta actividades que no se encuentran tabuladas.

2º Al ser diferente la influencia del complejo $PO_4Fe_2^{3+}$ se le puede asignar una constante mayor de la que se utiliza en el cálculo teórico. Concretamente un valor de $0,6 \cdot 10^{-22}$ justificaría la forma de las curvas experimentales. Por tanto, de acuerdo con la curva experimental para $F = 0,1$, $P = 0,0325$, sustituyendo en la fórmula $P = \frac{P_s/\beta}{1+2P_s/\beta} F$ del epígrafe 6.21, resulta $\beta = 0,6 \cdot 10^{-22}$.

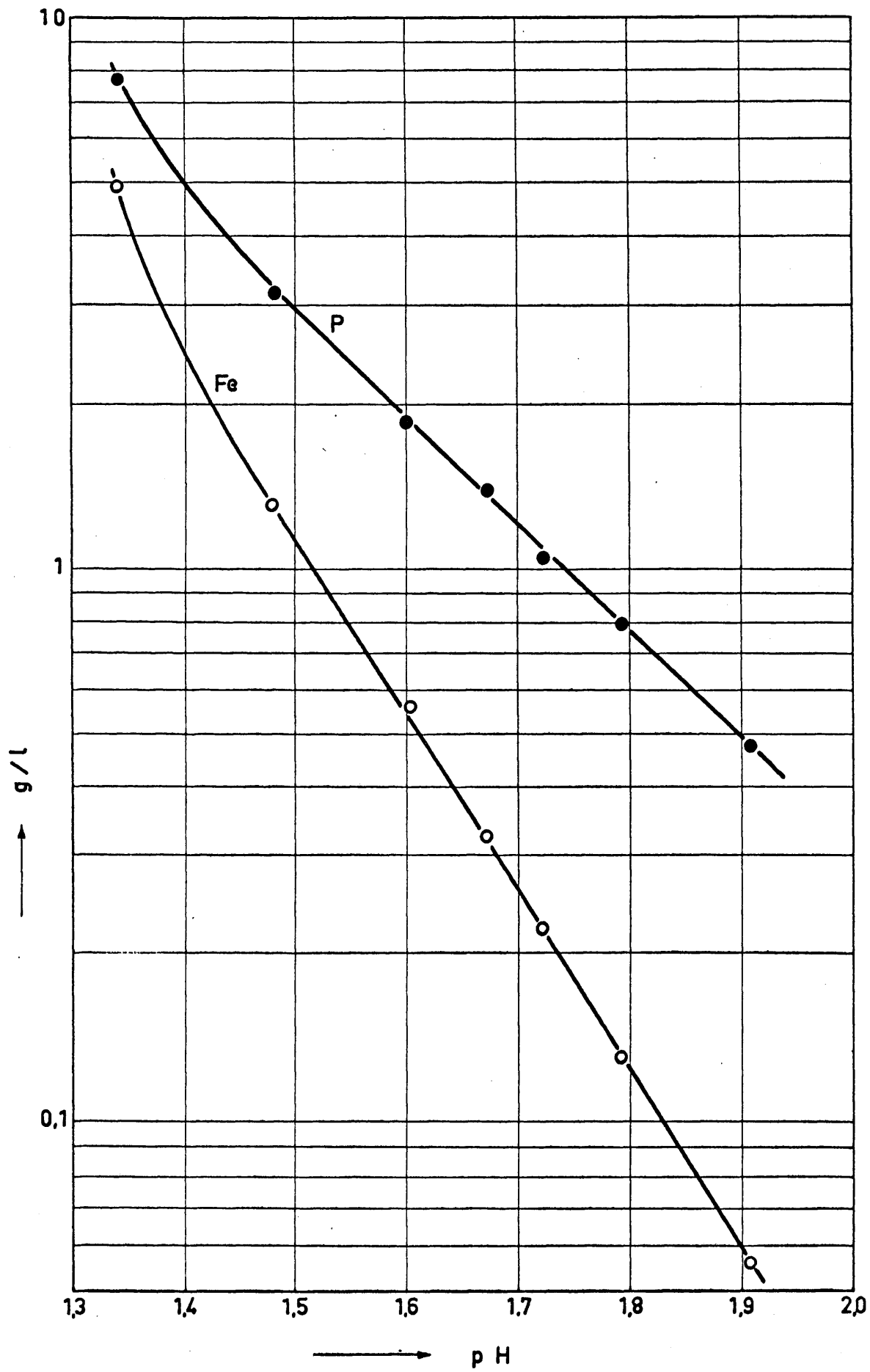


Fig.- 22 Curvas para interpolación del pH

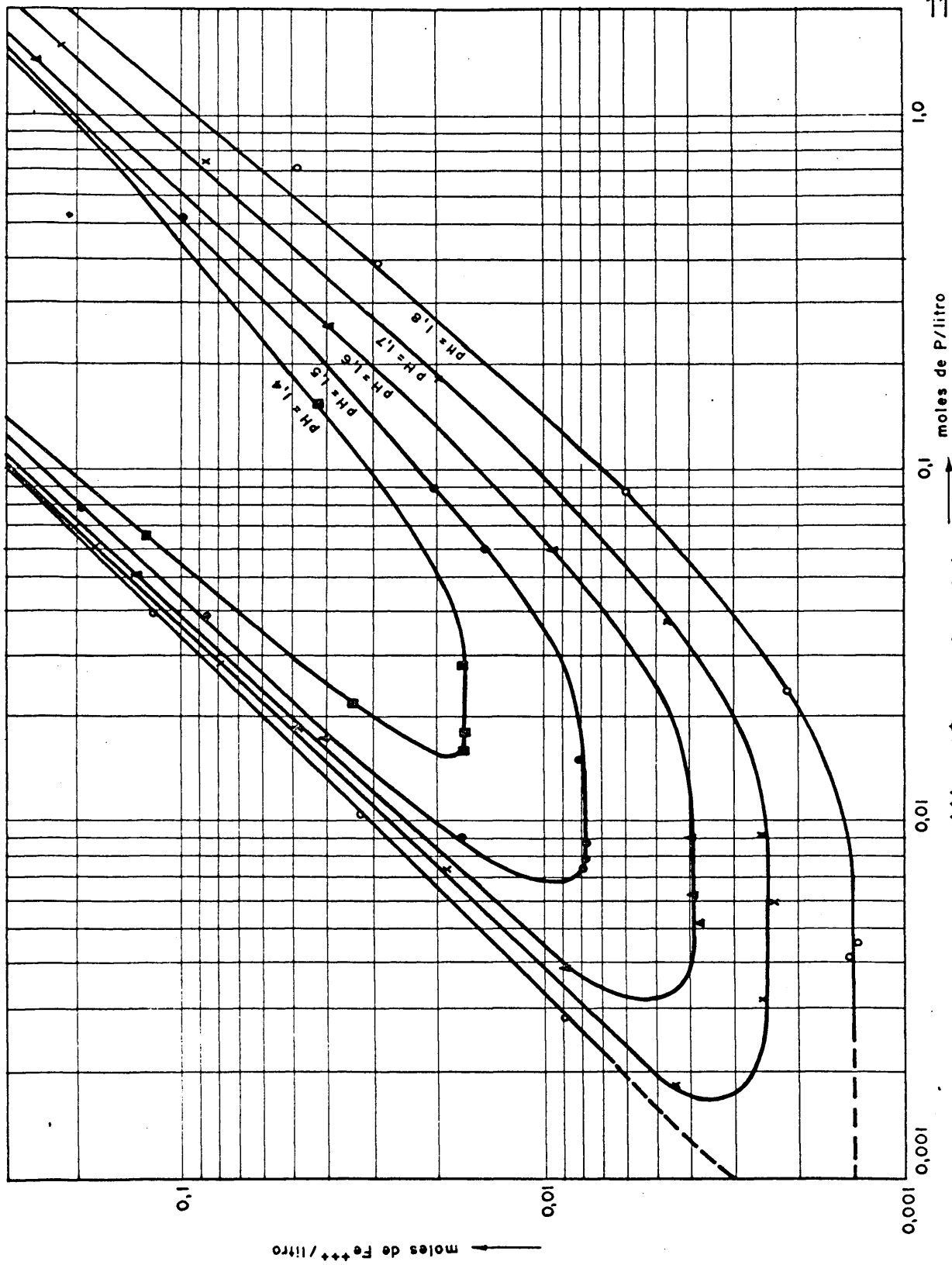


Fig.- 23 Diagrama ternario P - Fe^{+++} - H^+ experimental

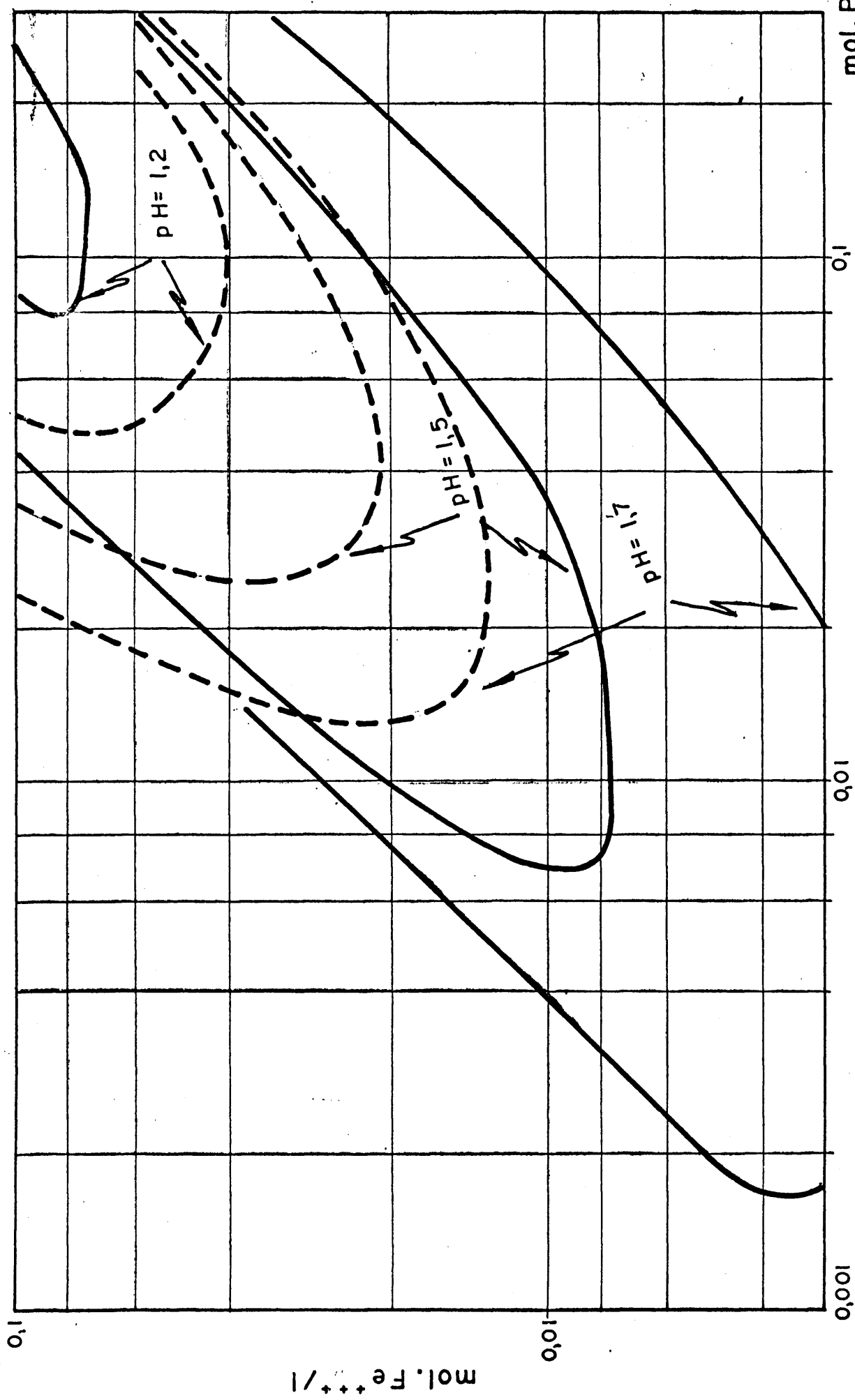


Fig. 24 Comparación del diagrama P - Fe⁺⁺⁺ - H⁺ experimental (trazo continuo) y calculado (puntos)

3º Los valores previstos a partir de los datos tabulados para el complejo $(\text{PO}_4\text{H}_2)_4\text{Fe}^-$ coinciden bien con los obtenidos experimentalmente.

6.4 RESUMEN

A partir de los datos tabulados de estabilidad de los complejos fosfoféricos se ha calculado un diagrama de hidrólisis fosfórico-férrico-acidez que ha servido de base para la determinación experimental del real a 20 °C, el cual coincide en su forma con el calculado y aun cuantitativamente en algunas zonas.

Este diagrama permite conocer el exceso de acidez necesario para que al trabajar con pulpas concentradas no tenga lugar la reprecipitación del fosfato disuelto.

LIXIVIACION CON PULPAS CONCENTRADAS

- elección del ácido
- problemas tecnológicos del empleo
del ácido sulfúrico
- resúmen

7. LIXIVIACION CON PULPAS CONCENTRADAS

En este capítulo se pretende, a la luz de los resultados expuestos anteriormente, discutir las condiciones tecnológicas según las cuales se debe llevar a cabo el proceso industrial de la desfosforación. No se trata, sin embargo, de fijar un diagrama de flujo determinado, sino sólo discutir las variables que hay que tener en cuenta para ello. El diagrama de flujo óptimo será, por tanto, una solución de compromiso entre los valores que se deriven de este estudio y las consideraciones económicas que han de plantearse en la realización de un proyecto.

7.1. ELECCION DEL ACIDO

Es indudable que desde el punto de vista del proceso en sí cabría hacer aquí un largo análisis de las ventajas e inconvenientes del ácido sulfúrico frente al nítrico, ya que indudablemente las hay. Sin embargo, el hecho concreto es que puesto que mediante el empleo de cualquiera de los ácidos se puede llegar a la desfosforación y el precio del nítrico es 4,4 veces mayor que el del sulfúrico (38), es imposible aportar razón de peso que justifique el que se gasten 37,80 pts. por Kg de fósforo contenido utilizando nítrico en lugar de 10,70 pts. utilizando sulfúrico.

7.2. PROBLEMAS TECNOLOGICOS DEL EMPLEO DEL ACIDO SULFURICO

Realmente no se va a estudiar aquí ningún problema grave que la utilización del sulfúrico ocasione en el proceso, ya que, como se ha visto, el hecho de que la desfosforación tenga lugar y el tiempo de duración del proceso sea del orden de 1 hora indica las posibilidades de éxito del tratamiento. Sin embargo, puesto que se tiene ya una

idea del mecanismo del proceso, es lógico sacar a estos conocimientos el mejor partido posible.

En este sentido uno de los problemas que crea el sulfúrico es el impedimento que la presencia de sulfatos en la solución supone en cuanto a la duración del proceso.

Otro problema debido a la utilización del ácido sulfúrico es el relacionado con su calor de dilución, que unido al de reacción puede dar lugar a una elevación sensible de la temperatura, tanto mayor cuanto mayor sea la relación sólidos a solución en la pulpa. Una consecuencia favorable de esta elevación de temperatura sería el aumento de la velocidad de reacción como se vió en 5.2 pero contrariamente, como se indicará mas adelante, puede tener lugar una disminución de la cantidad de fósforo lixiviado por kg de ácido empleado.

Finalmente existe el hecho, del que se dió cuenta en el epígrafe 3.4, de que parte del sulfúrico empleado se consume inutilmente en disolver las cloritas que quedaron como sustancias residuales en la concentración magnética.

Se va por consiguiente a analizar a continuación aquellos problemas para, a la luz de los conocimientos adquiridos, y que se llevan expuestos hasta aquí, darles la solución mas apropiada.

7.21. Efecto de los sulfatos y su solución

Es evidente que puesto que el consumo de ácido es independiente de que se añada poco a poco o todo de una vez al principio, la adición debe realizarse totalmente al iniciarse la desfosforación, ya que de otra manera no se consigue más que frenar inútilmente el proceso.

Sobre esta base se han efectuado una serie de experiencias con los dos concentrados y dos clases de pulpa adicionando al princi-

pio de la reacción 42 g de SO_4H_2 / kg de concentrado para el Wagner y 30 para el Vivaldi.

En la fig. 25 se representan las variaciones del porcentaje de desfosforación con el tiempo en estas experiencias, tomando en abscisas la raíz cuadrada del tiempo y en ordenadas la raíz cúbica de la fracción de fósforo disuelto correspondiente a la ecuación simple que se estudió en el epígrafe 4.31. Este sistema de representación, como ya se indicó en su lugar, es sólo aproximado pero presenta la ventaja de que al dar lugar a gráficas mas compactas es más cómodo para un estudio cualitativo como el que se va a realizar a continuación.

Se observa en esta fig., cómo en pulpas concentradas, la representación da lugar a líneas sensiblemente rectas mientras que en las diluidas hay una caída continua de la pendiente hasta un instante en que, tras una inflexión de la curva, se obtiene una línea prácticamente recta. De acuerdo con lo indicado en el epígrafe 4.3 y 5.2 la pendiente de las líneas obtenidas, A, vale

$$A = k \left[\frac{[\text{H}^+]}{[\text{SO}_4]} \right]^{2/3} - C_{\text{Ca}} \left[\right]$$

donde k es una constante que depende de la granulometría, difusividad, etc. y C_{Ca} es la concentración molar de ión calcio en la solución.

De acuerdo con las condiciones de trabajo, era de prever, que el valor de A fuera decreciente con el tiempo y menor cuanto más diluida fuera la pulpa. Esto último, en efecto, se observa, pero el valor de A decreciente con el tiempo sólo aparece al principio de la reacción (en las concentradas parece que esto tiene lugar en los primeros momentos de la reacción que no han podido ser controlados).

La explicación de este hecho puede encontrarse teniendo en

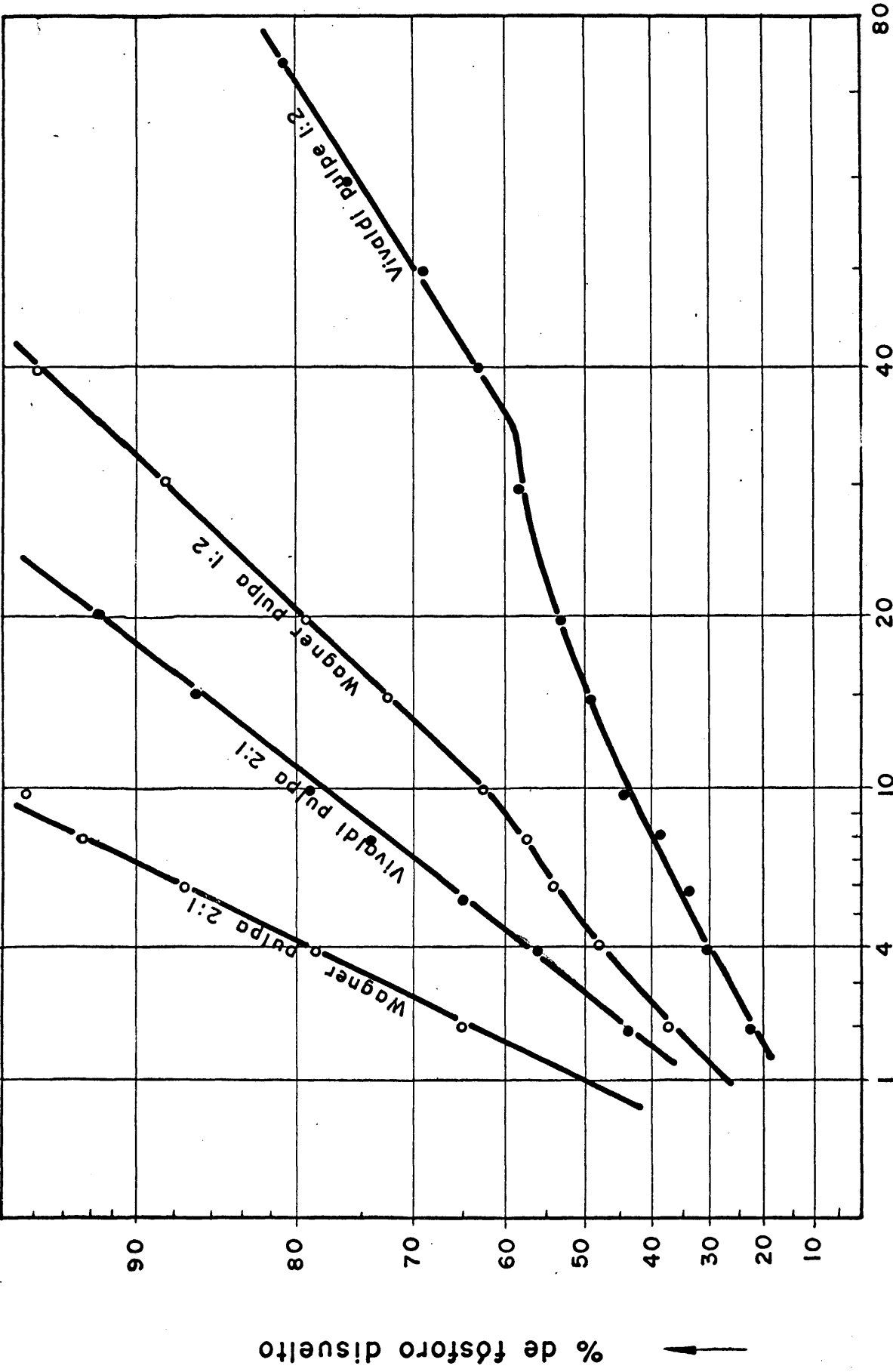


Fig. 25

Curvas de disolución del concentrado Vivaldi y Wagner

cuenta la cinética lenta de precipitación del sulfato cálcico en la solución. En efecto, se sabe (39) que el sulfato cálcico tiene una solubilidad del orden de 2 g/l como $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, valor que sin embargo sólo se alcanza después de un tiempo relativamente largo pudiendo estar las soluciones sobresaturadas hasta un valor límite de 7 g/l; si la concentración de sulfato cálcico sobrepasa este valor comienza la cristalización y los cristales formados actuando de núcleos de cristalización favorecen la velocidad de precipitación del sulfato restante.

De acuerdo con esto, la forma de las curvas de la fig. 25, se explicaría de la siguiente manera: al principio de la reacción la acidez de la solución tiene un valor tanto mayor cuanto más concentrada sea la pulpa, ya que cuanto más sólido lleve mayor es la cantidad de ácido añadido (igualmente cuanto más fosforoso sea el mineral mayor es también la acidez inicial); la concentración de calcio es nula y la de sulfato procedente del sulfúrico añadido tiene un valor del orden de 0,01 mol/l (ver epígrafe 5.22). Esto da lugar a un valor inicial alto de la pendiente que es mayor cuanto más concentrada sea la pulpa, más fosforoso sea el concentrado y más fina sea la granulometría.

Conforme transcurre la reacción, al transformarse el sulfúrico en sulfato, la concentración en solución de este ión al principio aumenta. Esto da lugar, a que de acuerdo con la ecuación



la acidez de la solución disminuya más rápidamente aún de lo que corresponde al consumo de ácido; con ello el parámetro A de la velocidad de reacción disminuye progresivamente.

Al cabo de un cierto tiempo se llega a la sobresaturación en sulfato cálcico, con lo que al precipitar esta sal, la concentración de sulfato sufre una caída brusca desde un valor del orden de

6 g/l a 1 g/l; por el mismo razonamiento expuesto anteriormente, al aumentar la acidez (observable experimentalmente) y disminuir la concentración de sulfatos, A crece repentinamente.

Efectivamente, se ha comprobado en las pulpas diluidas en las que el punto de inflexión es claramente observable, que éste coincide con el momento en que empieza a precipitar sulfato cálcico en la solución (o lo que es lo mismo, el momento a partir del cual en las soluciones filtradas de las muestras que se van tomando a intervalos sucesivos de tiempos, se observa una disminución apreciable del sulfato que cristaliza después de varias horas).

Pasado este momento de la caída brusca de la concentración de sulfato cálcico, la disminución de la concentración de calcio puede ir paralela a la disminución de la acidez de la solución, de forma que la diferencia sea practicamente constante y en la representación gráfica del proceso se obtenga sensiblemente una linea recta.

De acuerdo con lo expuesto se ve que existe un procedimiento para favorecer apreciablemente la cinética de la reacción, consistente en sembrar previamente la pulpa con cristales de yeso. Efectivamente en la fig. 26 se ve cómo mediante ésta siembra el tramo rectilíneo aparece desde el primer momento de la reacción estando además incrementada ligeramente la pendiente de la recta. En la pulpa se observa cómo al principio de la reacción el contenido de calcio que se ha incrementado por el sembrado con yeso tiene un ligero efecto perjudicial sobradamente compensado, sin embargo, por el efecto global de esta adición.

Este efecto de siembra de cristales de yeso puede conseguirse sin un gasto económico apreciable reciclando la pulpa que queda después de decantar la magnetita.

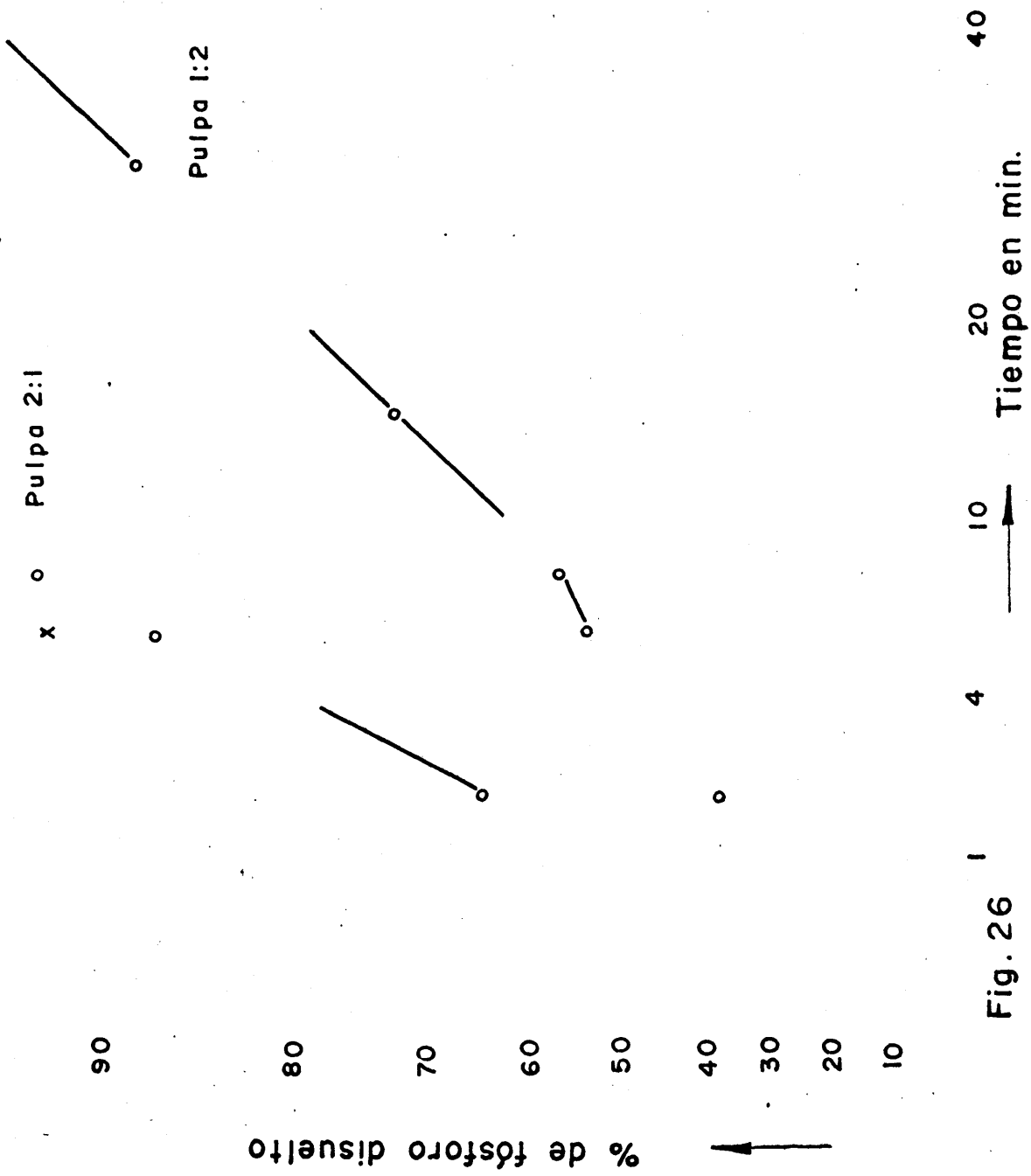


Fig. 26 Pulpa 2:1 Pulpa 1:2
 x o Pulpa 2:1 Pulpa 1:2
 90 80 70 60 50 40 30 20 10
 % de fósforo disuelto
 1 4 10 20 40
 Tiempo en min.

Curvas de disolución del concentrado Wagner
 (líneas de trazo grueso: solución sembrada con yeso)

Lógicamente, como se señaló al principio del capítulo, esta adición de cristales de yeso, tendrá que justificarse desde un punto de vista económico. No obstante, en el tratamiento teórico que se ha dado al problema de la desfosforación, estas experiencias han puesto de manifiesto, el retardo en la velocidad de reacción que produce la existencia de esta sobresaturación del sulfato cálcico.

El efecto de reciclado de la pulpa que sobrenada en la decantación de la magnetita puede tener entre otras ventajas relacionadas con los problemas de la utilización del sulfúrico el de la mayor decantabilidad de la magnetita, efecto que se ha visto claramente, pero que por corresponder a la ingeniería del proceso, no corresponde estudiar en esta Memoria.

7.22. Elevación de la temperatura y su efecto en el consumo de ácido

En el epígrafe 5.24 se ha visto cómo la temperatura aumentaba sensiblemente la velocidad de disolución del fosfato y por otra parte se sabe (39) que la solubilidad del sulfato cálcico disminuye con la temperatura.

Parecía, por tanto, que si bien podía no ser justificable por razones económicas utilizar calor para favorecer la cinética de la reacción que a temperatura ambiente es ya suficientemente rápida, no había tampoco razones para justificar el gasto que supondría eliminar el calor de reacción que en pulpas muy concentradas podría elevar la temperatura de estas en más de 30°C.

Sin embargo, puesto que por otro lado existía la posibilidad de que por un aumento considerable de la velocidad de reacción creciera sensiblemente el consumo de ácido, se consideró conveniente ensayar, sobre pulpas concentradas, el efecto de la temperatura.

Para ello, empleando pulpas 1:2 se ensayaron con el concentrado Wagner las temperaturas de 20, 40 y 60 °C utilizando en todas ellas la misma dosis inicial de ácido de 60 g/Kg de concentrado.

Como ya se ha dicho anteriormente es muy difícil saber, por análisis de la solución residual, cual ha sido el consumo de ácido. En lugar de dar éste calculado basándose en ciertas hipótesis, se ha preferido dar los datos analíticos de las soluciones obtenidas a tiempos crecientes para discutirlos a continuación.

En la tabla de la página siguiente se dan estos datos, apareciendo para cada temperatura cuatro columnas. En la primera se tiene el tiempo en minutos en el que se ha obtenido la muestra correspondiente; las siguientes dan los resultados analíticos: porcentaje de fósforo que ha pasado a solución, g/l de ferroso y férrico y finalmente cc. de sosa n/10 utilizados para neutralizar, hasta el viraje con naranja de metilo, 5 cc. de la solución.

Debido a que como ya se sabía, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, para hacer más cómoda la comparación de las cifras obtenidas, la tabla se ha preparado procurando que en una misma línea figure aproximadamente la misma cifra para el contenido de fósforo disuelto.

Del estudio de los resultados de la citada tabla, parece deducirse, que pese al considerable incremento de la cantidad de hierro, especialmente ferroso, en solución, al aumentar la temperatura existe siempre ácido suficiente para que no se pare y aún retrograde la reacción como se ve que ocurre a 60 °C a partir del minuto 10.

Lo que ocurre realmente es que al subir la temperatura la cantidad de ácido necesario para evitar la hidrólisis aumenta fuerte-

tiempo	20 °C				40 °C				60 °C					
	Pg/l	Fe ³⁺ g/l	Fe ⁺⁺ g/l	c.c.NaOH	tiempo	Pg/l	Fe ³⁺ g/l	Fe ⁺⁺ g/l	c.c.NaOH	tiempo	Pg/l	Fe ³⁺ g/l	Fe ⁺⁺ g/l	c.c.NaOH
	2	0,93	0,32	0,17	26,2									
4	1,16	0,42	0,26	25,1										
6	1,3	0,50	0,33	24,0										
8	1,36	0,54	0,34	23,4	1	1,36	0,56	0,26	23,7					
10	1,5	0,66	0,35	23,0	2	1,62	0,69	0,41	22,3					
15	1,76	0,70	0,43	22,1	3	1,75	0,78	0,52	21,5	1	1,70	0,87	0,73	22,2
20	1,92	0,78	0,52	21,0	4	1,86	0,84	0,62	20,6	2	1,89	0,95	1,10	20,2
30	2,14	0,86	0,65	19,6	6	2,14	0,90	0,86	19,2	4	2,13	1,10	1,60	18,2
40	2,28	0,95	0,80	18,9	8	2,25	1,01	1,02	18,2	5	2,20	1,16	1,83	17,2
50	2,36	1,05	0,89	18,1	10	2,32	1,08	1,26	17,6	8	2,20	1,20	2,40	15,4
60	2,40	1,06	1,02	17,8	15	2,4	1,15	1,50	16,3	10	2,22	1,20	2,6	14,4
										15	2,19	1,18	3,4	13,1
										20	2,14	1,18	3,6	12,3

mente. En efecto, preparadas una serie de soluciones con diferentes contenidos de P y Fe^{3+} y ajustado su pH al que empieza la hidrólisis a temperatura ambiente (ver fig. 23), se calentaron estas soluciones a 40 y 60 °C. Al aumentar la temperatura apareció por hidrólisis un abundante precipitado el cual necesitaba una cierta cantidad de ácido sulfúrico para su redisolución. Las cantidades de ácido necesarias eran las siguientes:

temp. °C	P g/l	Fe^{3+} g/l	Acido necesario para la redi- solución; SO_4H_2 en g/l
40	2,4	1,1	2,3
60	2,4	1,1	4,4
40	4,9	2,2	2,8
60	4,9	2,2	5,7
60	10,0	4,6	7,5

Esto demuestra que por efecto de la hidrólisis son necesarios 8,8 Kg de ácido/t de concentrado (en pulpa 1:2 sol/liq) más a 60 °C que a 20 °C, puesto que se habían añadido 60 Kg de ácido en lugar de 41 que son los necesarios para la lixiviación a temperatura ambiente. De aquí se deduce que el consumo adicional de ácido por ataque de la ganga al subir a 60 °C es del orden de unos 10 Kg/t.

A 40 °C, sin embargo, se ve que las cifras de ferroso y sosa son bastante análogas a las de 20 °C y que el consumo adicional por hidrólisis es de sólo 5 Kg/t. y bajaría a 1,3 Kg si se emplea pulpa 2:1 sol/liq.

Resulta, por tanto, que si bien una parte del consumo adicional de ácido al subir la temperatura es debido a la hidrólisis y por consiguiente puede disminuirse sensiblemente aumentando la densidad de pulpa, hay también un consumo producido por el ataque de mate-

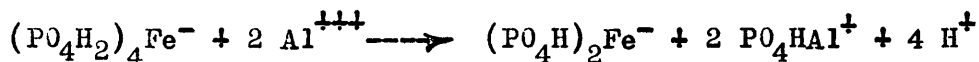
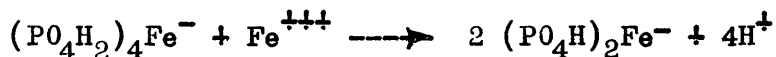
rial ferroso que se hace muy apreciable al rebasar los 40 °C.

7.23. Factores que permiten reducir el consumo específico de ácido

Se ha visto a lo largo de este trabajo cómo paralelamente al ataque del fosfato hay un ataque de otros componentes del concentrado que, especialmente en el caso del ácido sulfúrico, daban lugar a un consumo adicional de ácido. Este resulta, como puede verse en la fig. 2 tanto mayor cuanto más quiere agotarse la extracción del fósforo y, como se acaba de ver, cuanto mayor es la temperatura a que se verifica el ataque.

Puesto que el ataque de estas especies consumidoras de ácido parecía seguir una cinética semejante a la del fosfato (la cantidad de ferroso en solución sigue también una ley de tipo parabólico con el tiempo) y se había visto cómo en medio nítrico la presencia de complejo frenaba la cinética, se pretendió encontrar algún elemento que adicionado a la solución frenara el ataque de aquellas especies. Desgraciadamente, tal elemento, si es que existe, no se ha podido encontrar (*), sin embargo se ha visto que existen elementos que indirectamente actúan "como regenerando ácido".

Tales elementos son el Al^{+++} y el Fe^{+++} , los cuales por su acción complejante con el fosfórico actúan liberalizando protones según las siguientes ecuaciones:



La acción del ión férrico como elemento "regenerador" de áci

(*) El catión ferroso que parece el más indicado a este fin, ha mostrado no tener efecto alguno.

do se demostró cuando fue estudiado el mecanismo del ataque en ácido nítrico; en la fig. 6 se ve claramente cómo la adición de 0,3 g de Fe^{3+} por litro supone un ahorro del orden de 1 g de NO_3H , es decir, 1 mol de férrico ha dado lugar a un ahorro de 3 moles de ácido, cifra bastante próxima a la prevista de acuerdo con la ecuación escrita anteriormente. El hecho de obtener un valor inferior al previsto se explica teniendo en cuenta que la cifra de 4 equivalentes de ácido por mol de férrico se alcanza, de acuerdo con la ecuación, cuando todo el fósforo está en forma del complejo $(\text{PO}_4\text{H}_2)_4\text{Fe}^-$ y que sólo será efectivo el férrico que se añada para deshacer este complejo.

En cuanto al aluminio, de acuerdo con la ecuación escrita anteriormente, su acción regeneradora es más débil que la del férrico ya que por una parte la estequiometría da sólo 2 equivalentes de ácido por mol de Al^{+++} y por otra, que la acción complejante del aluminio es más débil que la del férrico. No obstante, se ha estudiado la posibilidad de emplear el aluminio como regenerador de ácido en medio sulfúrico; para ello se han preparado dos pulpas iguales a las que se ha añadido la misma cantidad de ácido de tal forma que fuera insuficiente para llegar al 100 % de desfosforación.

En la fig. 27 se dan gráficamente los resultados obtenidos (utilizando la representación correspondiente a la ecuación simple) para el ataque de dos pulpas 1:1 a las que se han añadido 35 g/l de ácido sulfúrico, y a una de ellas 2 g/l de Al^{+++} en forma de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Puede verse, en la citada figura, que mientras que en la experiencia con aluminio se llega al 100 % de desfosforación, la que no tiene aluminio no alcanza este valor.

Parecía obvio que puesto que como consecuencia de la reacción se formaba férrico y aluminio, reciclando las soluciones obteni-

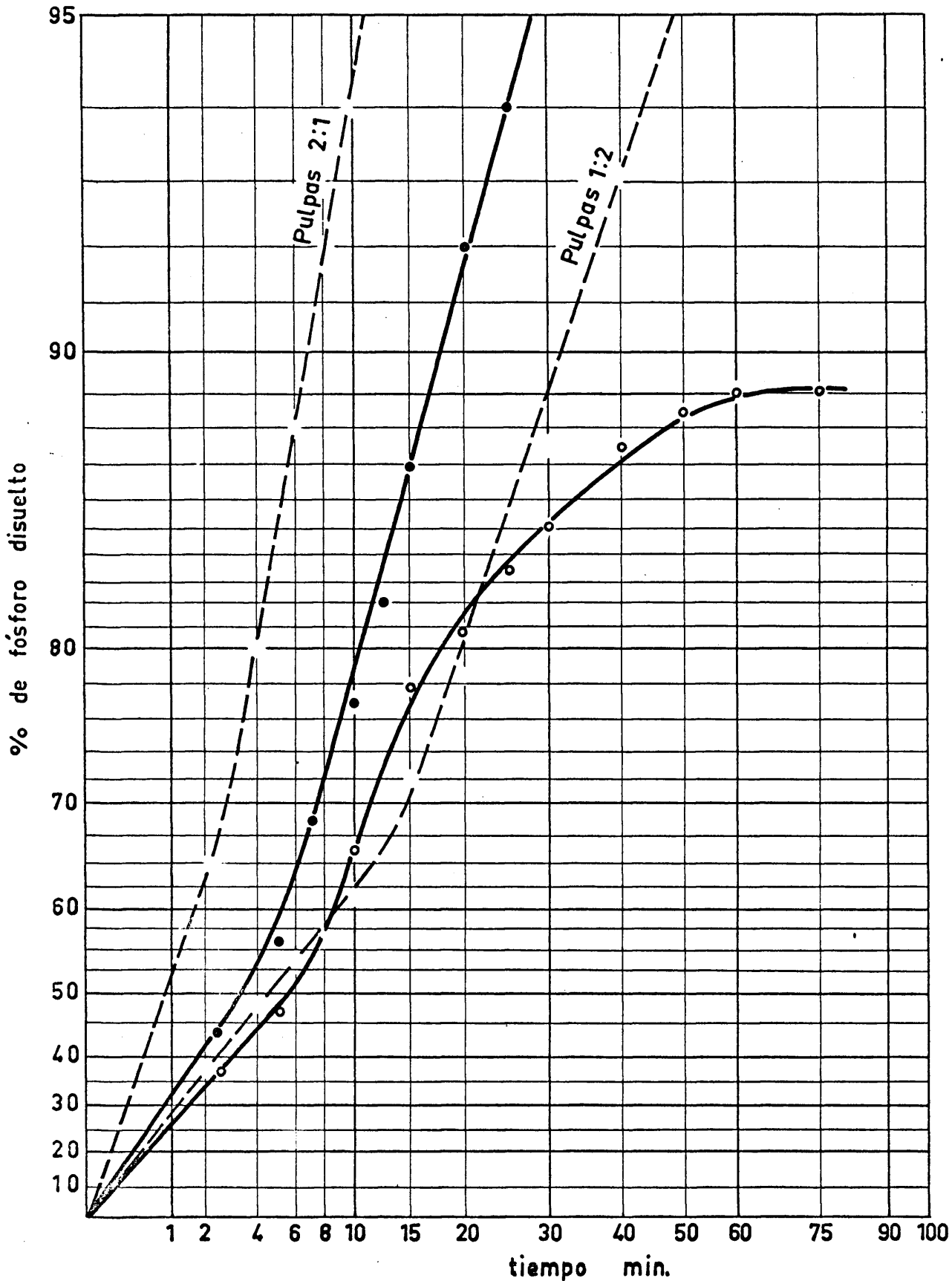


Fig.- 27 Curvas de disolución del mineral Wagner, en pulpa 1:1 en defecto de ácido. En línea de puntos se han dibujado la disolución de otras pulpas con ácido suficiente (ver fig. 25)

- Con ácido solo
- Con ácido y sulfato de aluminio

das despues de decantar la magnetita podría conseguirse un ahorro apreciable de ácido. Esto podría estar de acuerdo con lo preconizado por de la Riva (23) en las patentes del procedimiento Foraco.

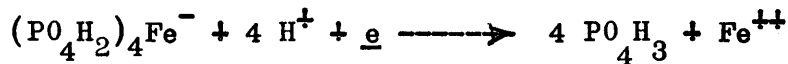
Para comprobar esto se preparó una pulpa 1:1 de conc. Wagner a la que se añaden 35 g de ácido sulfúrico por Kg de concentrado y se sometía a lixiviación durante 30 min. Al cabo de éstos se sometía a decantación la magnetita separándose 1/2 litro de solución por Kg de sólidos tratados; con esta solución y un volumen igual de agua se preparaba una nueva pulpa a la que esta vez se añadían sólo 35 g de ácido sulfúrico por Kg de concentrado, repitiéndose la operación 5 veces. Al final de cada operación se tomaba siempre una muestra para, por análisis del fósforo, determinar el grado de desfosforación alcanzado.

De dicho análisis se dedujo que sólo en la primera lixiviación en la que se había añadido ácido suficiente se había llegado a la desfosforación; en el resto de las operaciones la desfosforación se detenía en el 89 %, es decir, en el mismo valor que se queda (ver fig.27) cuando no se reciclan las soluciones.

La explicación de esto es clara: tanto el hierro como el aluminio que se reciclan están ya complejados con el fósforo y por tanto su acción es nula.

Resulta, por consiguiente, que no son aprovechables los iones férricos y aluminicos formados en la lixiviación, aunque esto no quiere decir que resulten inoperantes ya que al pasar a solución y complejarse produjeron un ahorro de ácido de forma que su eliminación, lo que en el caso del férrico es fácil mediante el empleo de reductores, tendría lugar con el consiguiente consumo de ácido.





Aunque desde un punto de vista económico la adición de férrico y aluminio en forma de sulfatos es totalmente inadmisibile si se tiene en cuenta el precio de estas sales y el ahorro de sulfúrico que su adición ocasiona, queda en pie una posibilidad que se apunta aquí y es la de oxidación de las sales ferrosas.

Existen, en efecto, dos fuentes de sales ferrosas de induda - ble economía: la primera de ellas es la solución donde se ha visto que al final queda una cantidad del orden de 10 g/l, que podría traducirse en un ahorro de un 20 % aproximadamente de ácido. La otra posibilidad, basada también en la oxidación del ión ferroso, consiste en el aprove - chamiento de las aguas ácidas residuales de decapado del tren de lami - nación en frío de las acerías. Estas aguas tienen del orden de 110 g/l de ácido sulfúrico y 40 - 60 g de ferroso y actualmente son inprove - chables por lo que su precio es prácticamente nulo. El aprovechamiento del ferroso tropieza, sin embargo, con el gran inconveniente de la di - ficultad de su oxidación aparte de un posible consumo de ácido según el agente oxidante empleado; por ello se ha preferido aquí apuntar tan sólo estas posibilidades sin abordar su estudio que se saldría del marco del tema elegido.

En cada caso particular, dada la situación de la mina de mi - nerales fosforosos y la Siderúrgica que los utilice en su proceso, tendrán que considerarse los factores económicos para establecer la viabilidad de las ideas expuestas.

7.3. RESUMEN

El ácido sulfúrico, como tal especie química, presenta una serie de peculiaridades en la lixiviación del fosfato con él; estas, que

quedan más destacadas al emplearlo en pulpas concentradas, son principalmente la disminución de la velocidad de reacción por el efecto del ión sulfato producido y la elevación de la temperatura de la pulpa con el consiguiente aumento del consumo de ácido. Se discuten estos efectos y la manera de aminorarlos.

Finalmente, se estudia cómo podría disminuirse el consumo de ácido.

TECNICAS EXPERIMENTALES

- **justificación**
- **técnicas analíticas**
- **técnicas operativas**

8. TECNICAS EXPERIMENTALES

8.1. JUSTIFICACION

Al objeto de que la exposición de esta Memoria no perdiera continuidad, se prefirió indicar en ella sólo de una manera somera las técnicas experimentales utilizadas. Sin embargo, dado el carácter académico de este trabajo, parece obligado que en alguna parte de él figuren tales técnicas descritas con una cierta minuciosidad; por tal razón se dedica el último capítulo a ello.

8.2. TECNICAS ANALITICAS

En este epígrafe se describen las técnicas analíticas utilizadas en el trabajo experimental. Una parte de ellas corresponden a procedimientos puestos a punto en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas y otras se han tomado de los métodos clásicos existentes en la bibliografía; de estos últimos se darán sólo los fundamentos y la referencia bibliográfica correspondiente.

8.21. Determinación de fósforo

Todas las determinaciones se han realizado por vía colorimétrica; en el caso más general de muestras sólidas se procede a su ataque con ácido perclórico y en la solución filtrada se desarrolla el color con molibdato sódico (y ácido ascórbico) fotometrándose en 725 $m\mu$, comparándose la lectura con la correspondiente curva de calibrado.

8.211. Reactivos especiales

- Acido sulfuroso: Solución al 6 % (R.A.)
- Acido sulfúrico (5 N) obtenido diluyendo 140 ml de ác. sulfúri

co conc. ($d = 1,84$) (R.A.) en 860 ml de agua destilada.

- Solución de bismuto: obtenida disolviendo 2,87 g de nitrato de bismuto cristalizado R.A. ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) en 1000 ml de ácido sulfúrico 5 N.

- Solución de molibdato sódico al 2 % : se disuelven 20 g de molibdato sódico (R.A.) ($\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) en agua destilada, se trasvasa la solución a un matraz aforado de 1000 ml y se completa el volumen hasta el enrase con agua destilada.

- Solución de ácido ascórbico al 1 % : se disuelven 1,0 g de ácido ascórbico Q.P. ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) en agua destilada, se trasvasa la solución a un matraz aforado de 100 ml y se completa el volumen hasta el enrase con agua destilada.

- Soluciones patrones de fósforo: se disuelven 4,387 g de fosfato monopotásico R.A. ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$) en agua destilada, trasvasándose a un matraz aforado de 1000 ml y se completa el volumen hasta el enrase con agua destilada. Esta solución tiene 1 mg de P por ml.

De esta solución se prepara la solución de trabajo, tomando 10 ml de aquella con una pipeta contrastada, aforando con agua destilada a 1000 ml. Esta solución contiene 0,01 mg de P por ml.

- Mezcla ácida: obtenida mezclando 75 ml de ácido perclórico ($d = 1,5$), 55 ml de ácido nítrico ($d = 1,38$) y 20 ml de ácido clorhídrico ($d = 1,19$), todos ellos R.A.

- Solución base de hierro: obtenida disolviendo 5,0 g de hierro puro con 250 ml de la mezcla ácida anterior; se calienta hasta desprendimiento de humos densos de perclórico, se enfría y se lleva la solución a un matraz aforado de 1000 ml, completando el volumen hasta el enrase con agua destilada.

8.212. Curva de calibrado

En una serie de 9 matraces aforados de 50 ml se colocan 10 ml de la solución base de hierro. A continuación se añaden los siguientes volúmenes de la solución de trabajo de fósforo con 0,01 mg de P/ml: 0 (solución de referencia), 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 7,0 y 8,0 ml respectivamente. Se añade a cada matraz 10 ml de ácido sulfuroso y se calienta en baño María durante 5 minutos, y en caliente, se agregan 10 ml de solución de bismuto.

A continuación se añaden, agitando, 10 ml de solución de molibdato sódico y 2 ml de ácido ascórbico, se completa el volumen hasta el enrase con agua destilada y se agita para homogeneizar.

Se dejan reposar las soluciones durante 20 minutos para un completo desarrollo del color y se efectúan las lecturas fotométricas en $\lambda = 725 \text{ m}\mu$ empleando cubetas de 10 mm. de paso de luz y utilizando el término 0 de la curva de calibrado como solución de referencia.

Se representan las lecturas fotométricas obtenidas frente a los mgs. de fósforo existente en cada término (ver fig. 28)

8. 213. Muestra problema

Se colocan 0,50 g de muestra en un vaso de precipitados de 250 ml, se cubre con un vidrio de reloj y se ataca con 50 ml de la mezcla ácida. Se calienta hasta el desprendimiento de humos densos de perclórico, se redisuelven las sales que se forman con unos 100 ml de agua caliente; se filtra la solución resultante por papel de filtro de poro medio, se lava el residuo así mismo con agua caliente, se recoge el filtrado y aguas de lavado en un matraz aforado de 200 ml, se enfría y se completa el volumen hasta el enrase con agua destilada.

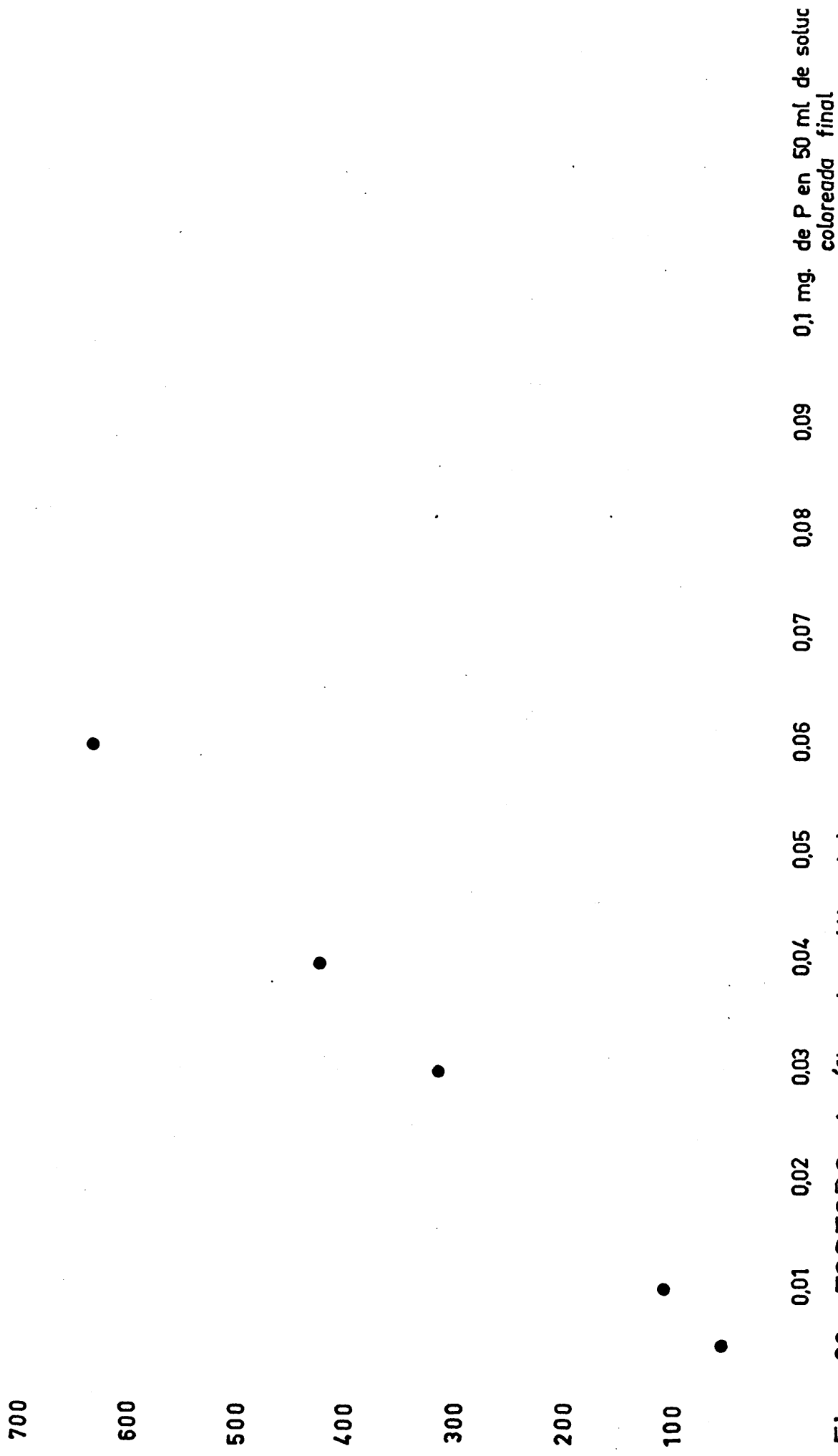


Fig.- 28 FOSFORO (gráfica de calibrado)

Cuando las muestras problemas que se obtienen son líquidas, procedentes de la lixiviación del mineral, se filtran y se aforan a un volumen determinado.

Tanto de esta solución como de la obtenida para muestras sólidas se hacen las diluciones necesarias tomando la parte alícuota correspondiente, para que quede dentro del intervalo de concentraciones del método.

Se colocan 10,0 ml de la solución anterior en un matraz aforado de 50 ml y se opera como en los apartados precedentes, a partir del párrafo que dice: "Se añade a cada matraz 10 ml de ácido sulfuroso....." empleando como solución de referencia en la colorimetría el ensayo en blanco.

Para el ensayo en blanco se opera como en el caso del término 0 de la curva de calibrado.

8.214. Obtención de los resultados

Con las lecturas fotométricas correspondientes y la gráfica de calibrado, se determina el número de mgs. de fósforo existente en el matraz, y de ahí se calcula el tanto por ciento o concentración de este elemento en la muestra problema.

8.22. Determinación de pequeños contenidos de hierro

Se hace por vía colorimétrica reduciéndolo al estado ferroso, en el que a un pH comprendido entre 3,5 y 4,5 presenta una coloración rojo - naranja con la ortofenantrolina, susceptible de valoración fotométrica en $\lambda = 510 \text{ m}\mu$.

El campo de aplicación de este método está comprendido entre 0,003 y 0,06 g/l.

8.221. Reactivos especiales

- Acido nítrico concentrado ($d = 1,38$) \simeq 15 N, (R.A.)
- Acido acético glacial 100 %, R.A.
- Solución de acetato sódico: se disuelven 272 g de CH_3COONa (R.A.) en 240 ml de ácido acético, se trasvasa la solución a un matraz aforado de 1000 ml y se completa el volúmen hasta el enrase con agua destilada.
- Solución de clorhidrato de hidroxilamina al 1%: se disuelven 1,0 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{ClH}$, en agua destilada, se trasvasa la solución a un matraz aforado de 100 ml y se completa el volúmen hasta el enrase con agua.
- Solución de clorhidrato de O-fenantrolina al 0,25 %: se disuelven 2,50 g de $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, se trasvasa la solución a un matraz aforado de 1000 ml y se completa el volúmen hasta el enrase con agua.
- Mezcla de reactivos: se mezclan 50,0 ml de la solución de acetato sódico con 10,0 ml de la solución de clorhidrato de hidroxilamina y 30,0 ml de la solución de clorhidrato de O-fenantrolina (esta mezcla debe hacerse en el momento de su empleo).
- Acido nítrico diluido (1 + 1): se diluyen 50,0 ml de ácido nítrico concentrado con 50,0 ml de agua destilada.
- Soluciones patrones de hierro: (1 ml $\langle \rangle$ 1 mg de Fe). Se disuelven 1,000 g de hierro puro en 20 ml de ácido nítrico diluido, se hierve la solución hasta expulsar los vapores nitrosos y se trasvasa a un matraz aforado de 1000 ml completando el volúmen hasta el enrase con agua destilada.

De esta solución se toma con una pipeta contrastada 100 ml que se llevan a un matraz aforado de 1000 ml y se completa el volumen hasta el enrase con agua destilada, obteniéndose así la solución de trabajo de 0,1 mg de Fe/ml.

Por otra parte, se toman con una pipeta contrastada 10 ml de la solución original se llevan a un matraz aforado de 1000 ml y se completa el volumen hasta el enrase con agua destilada, obteniendo así una solución de trabajo con 0,01 mg de Fe/ml.

8.222. Curva de calibrado

En una serie de 6 matraces aforados de 100 ml se colocan los siguientes volúmenes de las soluciones de trabajo de Fe: 0 (solución de referencia), 1,0 y 5,0 ml de la solución 1 ml $\langle \rangle$ 0,01mg y 1,0, 2,0, y 3,0 ml de la solución 1 ml $\langle \rangle$ 0,1 mg respectivamente.

Se añade a cada matraz 45,0 ml de la mezcla de reactivos, se completa el volumen hasta el enrase con agua destilada y se agita para homogeneizar.

Se dejan reposar las soluciones durante 10 minutos para un completo desarrollo del color y se efectúan las lecturas fotométricas en $\lambda = 510 \text{ m}\mu$, empleando cubetas de 10 mm. de paso de luz y utilizando el término 0 de la curva de calibrado como solución de referencia.

Se representan las lecturas fotométricas obtenidas frente a los mg. de hierro existentes en cada término. (fig.29)

8.223. Muestra problema

Se coloca una cantidad media de la solución en un matraz aforado de 100 ml y se opera como en el apartado anterior a partir de donde dice: "se añade a cada matraz 45 ml...". Se emplea como solución de referencia en la colorimetría el ensayo en blanco.

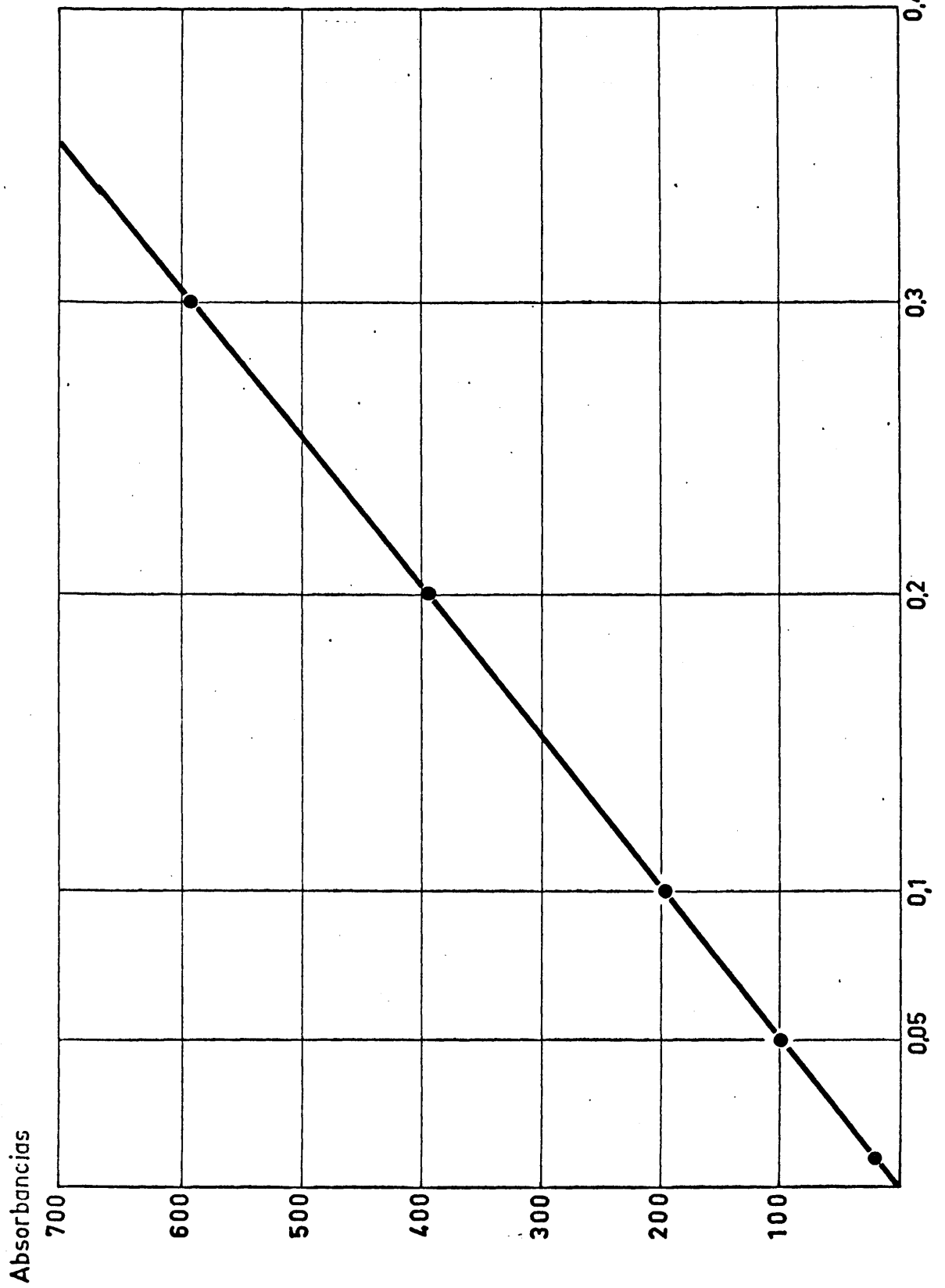


Fig.- 29 HIERRO (gráfica de calibrado)

Simultáneamente con las muestras - problema, se lleva un en sayo en blanco, operando igual que en el término 0 de la curva de calibrado.

8.224. Obtención de los resultados

Con las lecturas fotométricas correspondientes y la gráfica de calibrado respectiva se determina el número de miligramos de hierro existente en el matraz y de ahí la concentración de ese elemento en la muestra problema.

8.23. Determinación de hierro en soluciones con altos contenidos y en muestras sólidas

La determinación del hierro total en estas muestras se lleva a cabo volumétricamente, por valoración del hierro existente, previamente reducido, con la solución valorada de dicromato potásico (40). Como indicador para el punto del viraje se utiliza difenilamina.

Las muestras sólidas utilizadas son atacadas fácilmente con ácido clorhídrico concentrado. Una vez atacada la muestra se reduce con solución de Cl_2Sn , añadiéndolo, gota a gota, a la solución caliente hasta que se decolore, añadiendo una gota en exceso. Se oxida el exceso de Cl_2Sn con 10 ml de solución saturada de Cl_2Hg , se diluye a 250 ml, se añaden 40 ml de ácido sulfúrico-fosfórico y 6 a 8 gotas de indicador y se valora con solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N. La solución toma un color verde por la sal de cromo reducida, cerca del punto final pa sa a verde azulado y si hay mucho hierro casi a gris azulado. Al llegar a esta coloración se añade gota a gpta el $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N, hasta que con una gota se obtenga un intenso color violeta azulado, invaria ble al añadir más $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N, que marca el final de la volumetría.

Para determinación de hierro ferroso se procede análogamente a como se ha indicado para el hierro total sin realizar la reduc -

ción previa con Cl_2Sn .

8.24. Determinación de silicio en muestras sólidas y líquidas

La determinación de este elemento se lleva a cabo según el método clásico (41) de insolubilización de la sílice por evaporación a sequedad.

Se descompone la muestra mediante ácido, se evapora la solución a sequedad y se filtra el residuo. Este se funde con carbonato sódico-potásico, la masa fundida se disuelve en ácido clorhídrico y la solución se evapora a sequedad. Después de calentar el residuo durante largo tiempo a 135°C , se extrae con ácido clorhídrico, se diluye y se filtra la sílice. Los filtrados reunidos se evaporan de nuevo a sequedad para separar la sílice que aún quede en solución. Se ensaya la pureza de la sílice volatilizándola con ácido fluorhídrico y sulfúrico.

Para las muestras líquidas se sigue el mismo método, sin necesidad de tener que realizar la disgregación por encontrarse la sílice solubilizada.

8.25. Determinación de Ca, Al, y Mg

La determinación de estos elementos se hace por absorción atómica utilizando un equipo Perkin Elmer modelo 303.

8.251. Eliminación de interferencias producidas por otros elementos

Mientras que el Al se puede determinar directamente, para evitar el efecto interferente de este elemento y el del Fe en la determinación del Mg y Ca, hay que añadir a la solución a analizar un volumen igual de la siguiente mezcla

100 ml de complexona III (40 g/l)

100 ml de nitrato de estroncio (20 g/l)

100 ml de nitrato de lantano (250 g/l)

50 ml de ácido perclórico conc.

50 ml de ácido clorhídrico conc.

8.252. Soluciones patrones

Se preparan soluciones acuosas con 1 y 0,1 mg de Al, Ca y Mg por ml utilizando sales R.A. Con ellas se preparan los siguientes tipos de soluciones:

a) Para el aluminio: solución con 5 - 200 p.p.m. diluyendo con soluciones 1:10 de ácido clorhídrico concentrado ($d = 1,19$).

b) Para el calcio: soluciones con 0,5 - 20 p.p.m. diluyendo con solución de la mezcla complejante al 50 %.

c) Para el magnesio: soluciones con 0,1 - 2 p.p.m. diluyendo con solución al 50 % de la mezcla complejante.

8.253. Muestra problema

0,250 g del mineral una vez molido y perfectamente homogeneizado, se funden en crisol de platino con 6 veces su peso de la mezcla fundente formada por partes iguales de carbonato sódico y borax anhidro. La masa fundida se extrae con 50 ml de ácido clorhídrico diluido (1 + 1) y la solución resultante se afora a 250 ml. De aquí se hacen las diluciones necesarias para que la concentración del elemento a determinar quede dentro del rango de concentraciones dadas en el método.

Las muestras líquidas obtenidas de los ensayos de lixiviación ácida son filtradas, despues aforadas y diluidas a volúmenes comvenientes para que quede dentro del rango de concentraciones del método.

8.254. Absorciometría

Se realizan las lecturas de absorbancias correspondientes a cada elemento de la solución problema y de las soluciones patrones utilizando las siguientes longitudes de onda.

Al	—————	309,2 m μ
Ca	—————	324,7 m μ
Mg	—————	285,2 m μ

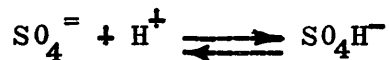
Por interpolación (fig. 30, 31 y 32) se determina en una gráfica el contenido del catión investigado.

8.26. Determinación del ácido consumido

De acuerdo con lo descrito en la presente Memoria, la determinación del consumo de ácido en el transcurso de la reacción se ha seguido según dos técnicas distintas, dependiendo de cual fuera el ácido en ellas empleado.

En el caso de desfosforación con ácido nítrico, los consumos de ácido se determinan a pH constante, midiéndose los mililitros de una solución valorada de este ácido que hacen falta añadir en el transcurso del tiempo para mantener esta constancia del pH. Para estas determinaciones se utiliza un aparato de medida de pH Beckman modelo expandomatic con una sensibilidad de medida de 0,01. Esta técnica es por tanto de una gran sencillez y dada la gran sensibilidad del aparato de medida utilizado, las determinaciones así realizadas tienen una gran precisión.

En el caso de la desfosforación con ácido sulfúrico no puede utilizarse esta técnica dado que el equilibrio



falsearía sensiblemente los resultados, ya que en este caso el pH es

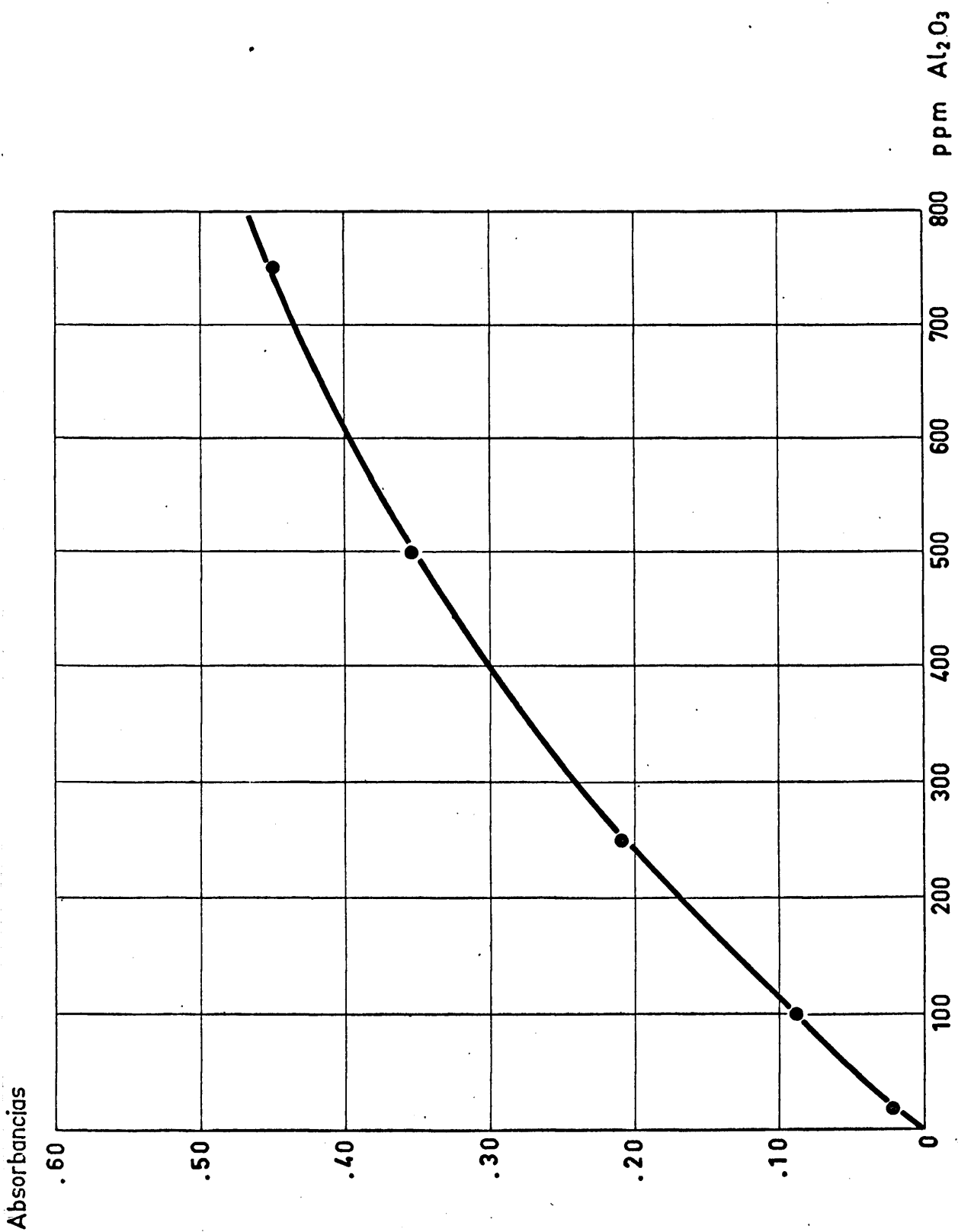


Fig.- 30 ALUMINIO (gráfica de calibrado)

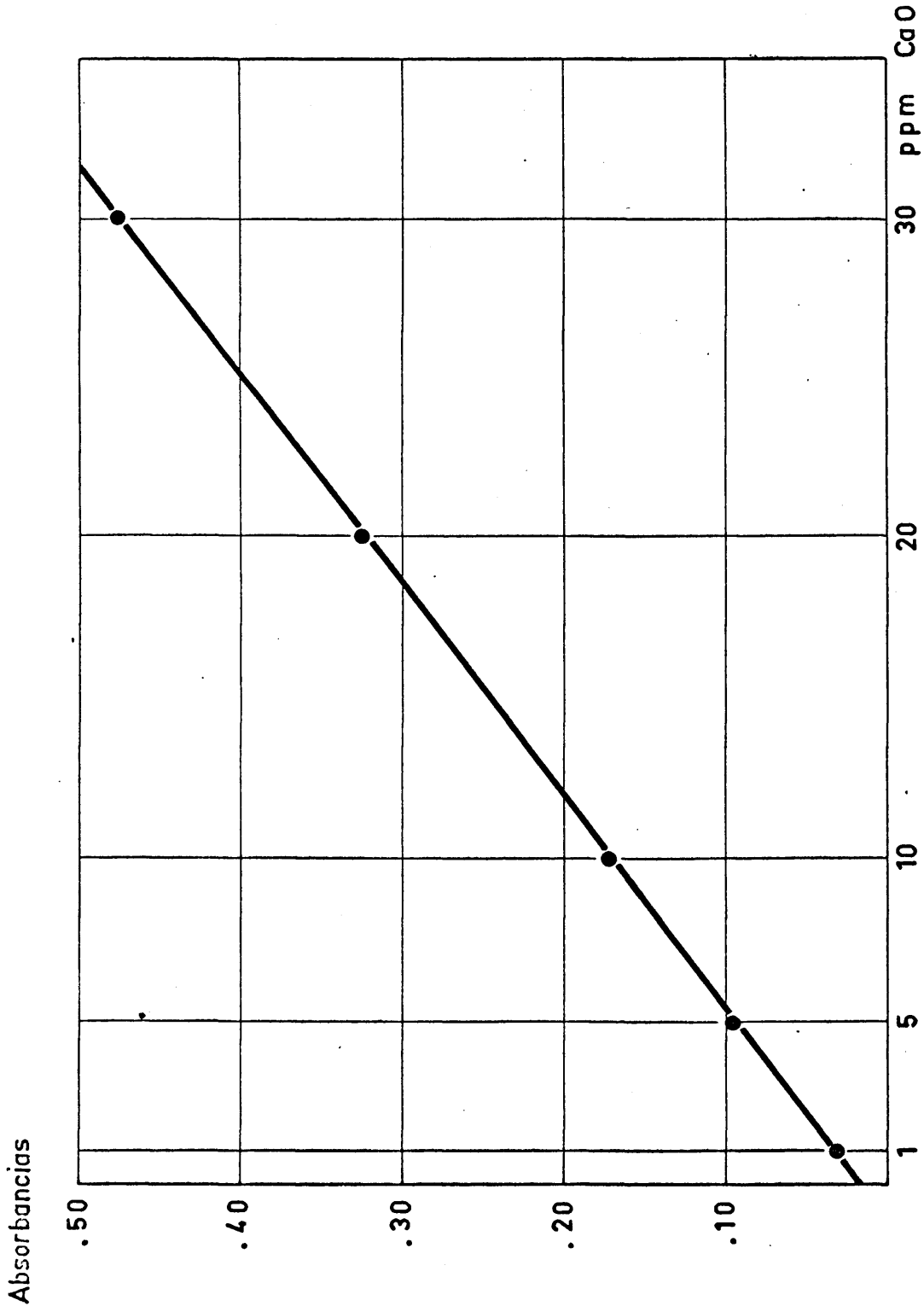


Fig.- 31 CALCIO (gráfica de calibrado)

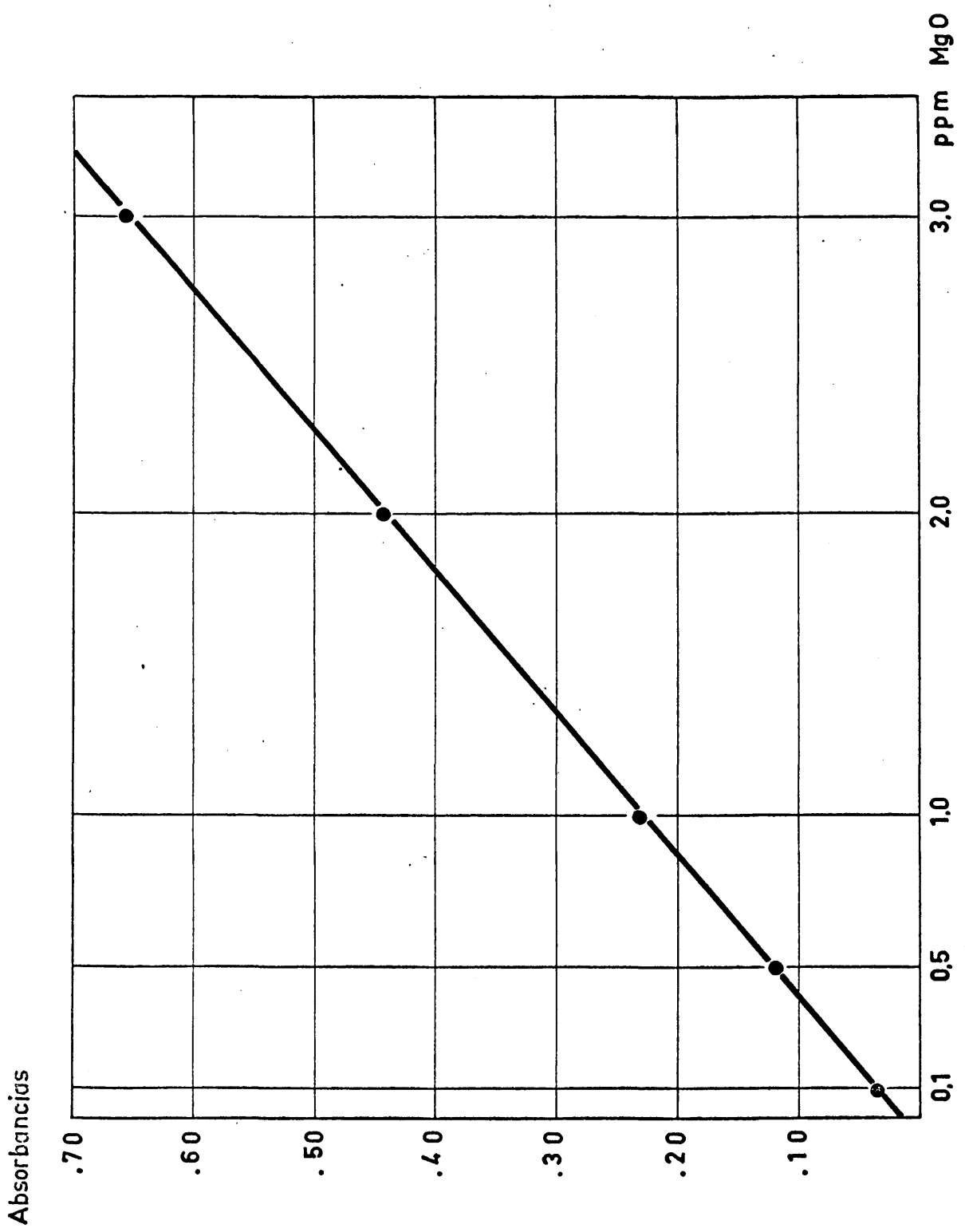


Fig.- 32 MAGNESIO (gráfica de calibrado)

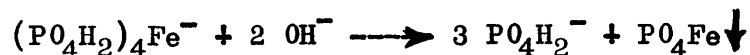
función de la cantidad de ión $\text{SO}_4^{=}$, y por lo tanto los mililitros de ácido añadido no sólo se invierten en la desfosforación sino también en mantener las proporciones de $\text{SO}_4^{=}$ y SO_4H^- correspondiente a las dadas por la constante de equilibrio. En este caso se recurre a la valoración analítica de la acidez de muestras que se sacan a intervalos de tiempo determinados. Esta valoración de acidez se realiza empleando como indicador anaranjado de metilo y neutralizando con una solución de NaOH 0,1 N.

Los líquidos de lixiviación contienen según se ha visto además del fósforo disuelto, hierro férrico y aluminio. Existen también en solución otros elementos, pero estos o bien no interfieren en esta valoración o se encuentran en proporciones tan pequeñas que pueden no tomarse en cuenta sin error apreciable en los cálculos posteriores.

En la valoración de acidez hay que tener en cuenta los siguientes puntos:

1º) Dado que el viraje del anaranjado de metilo se realiza entre los pH 3,0 y 4,4, con este indicador se valora tan sólo la primera acidez del ácido fosfórico (42).

2º) Como se ha visto en las páginas precedentes, el hierro existente en solución se encuentra en su mayor parte en forma de un complejo fosfo-férrico de fórmula $(\text{PO}_4\text{H}_2)_4\text{Fe}^-$, el cual por neutralización da lugar a la siguiente reacción



con el correspondiente consumo de solución de NaOH .

3º) Análogamente el aluminio se encuentra complejoado con el fósforo dando lugar a su vez a un consumo de neutralizante de acuerdo

con la siguiente ecuación:



Por tanto la valoración de acidez no da directamente el ácido que queda por consumir, sino que da un valor por exceso que puede corregirse conocidas las concentraciones en solución de fósforo, hierro y aluminio.

Este método de determinación del ácido consumido, lleva por tanto una etapa posterior de cálculo, y su exactitud está sujeta a las precisiones de las determinaciones analíticas de acidez, fósforo, hierro y aluminio.

8.3. TECNICAS OPERATIVAS

La técnica operativa utilizada en todos los ensayos de lixiviación es esencialmente la misma, aunque en algunos casos hay que introducir determinados cambios dependientes del factor cuya influencia se pretende estudiar. A continuación se pasa a describir estas técnicas para los distintos tipos de ensayos realizados.

8.31. Ensayos con pulpas diluidas

Para ver la influencia que algunos factores tienen en la disolución del fosfato del mineral, se procede a realizar una serie de experiencias en las que se trabaja con pulpas muy diluidas. El orden de dilución es de 5 y 20 g de mineral por litro de solución. De esta forma se logra realizar el proceso de desfosforación a pH constante sin que la variación de éste al final de la experiencia sea apreciable.

Los ensayos se hacen en un reactor cerrado de diez litros de capacidad, provisto de cortacorrientes y sistema de agitación con hélices intercambiables, llevando un termómetro que se introduce en la solución para la medida de la temperatura. El reactor lleva un siste-

ma de calefacción externa mediante una resistencia eléctrica, pudiéndose regular la temperatura por variación del potencial de entrada. Mediante este sistema se puede controlar la temperatura en los ensayos realizados para ver la influencia de estas variables en la velocidad de lixiviación, con un error de ± 1 °C.

La técnica operativa seguida en estos ensayos es la siguiente: Se introducen en el reactor 8 litros de solución ácida previamente preparada y a la que se ha medido el pH. Se espera a que la solución alcance la temperatura de régimen para la cual el ensayo ha sido programado, añadiéndose los 40 g de concentrado y comenzándose la agitación y la medida de tiempo.

Periódicamente se realizan tomas de muestra; para lo cual previamente se hace una purga y rápidamente se filtra la solución. En estas muestras se determinan posteriormente fósforo, hierro y acidez.

En el residuo de la lixiviación se analiza fósforo y hierro. En la solución final además de los elementos determinados en todas las muestras se mide el pH.

En este tipo de ensayos, el tiempo que transcurre, desde la toma de muestra hasta que la solución está filtrada es inferior a 20 segundos, ya que por ser la pulpa muy diluida, y rápida la sedimentación del producto sólido, la solución se decanta y filtra con rapidez. En cuanto a la toma de muestra no se introduce ningún error, pues como se comprobó previamente, la agitación suministrada daba lugar a una pulpa totalmente homogénea.

8.32. Ensayos con pulpas concentradas

Los ensayos con pulpas concentradas se realizan en un reactor abierto, provisto de cortacorrientes y sistema de agitación de hé

lices intercambiables y variación continua del número de revoluciones. El reactor lleva un sistema de calefacción externa mediante una resistencia eléctrica, pudiéndose regular la temperatura por variación del potencial de entrada. Para medida de la temperatura lleva introducido un termómetro en la pulpa. El control de la acidez se realiza introduciendo dos electrodos, uno de vidrio y otro de calomelanos, conectados a un aparato Beckman expandomatic de medida de pH.

Los ensayos se realizan añadiendo previamente el agua necesaria para formar la pulpa, de cuya cantidad se separa una porción para diluir el ácido sulfúrico y evitar que el calor de dilución eleve la temperatura de la pulpa. Después se le añade el mineral y por último se añade el ácido diluido, a la vez que se comienza a contar el tiempo.

La toma de muestra se hace con un recipiente adecuado y rápidamente se centrifuga, recogiendo la solución para realizar los análisis de los elementos que interesen.

El tiempo que transcurre desde que se toma la muestra y la centrífuga alcanza el régimen de centrifugación es de 10 segundos, y permanece durante 1 minuto en estas condiciones, al cabo del cual, se separa el líquido que sobrenada por decantación.

8.33. Determinación del consumo de ácido a pH constante

Los ensayos se efectúan en el mismo recipiente y con los mismos aparatos de medida que los descritos en el apartado anterior. En estos ensayos además se utiliza una bureta para ir añadiendo la solución ácida, de tal forma que el pH permanezca constante. Esta solución se prepara en cada caso de una concentración adecuada a la relación sólido-líquido de la pulpa empleada.

La realización de estos ensayos se lleva a cabo poniendo el agua en el recipiente ; se comienza la agitación y se le añade ácido hasta alcanzar el pH al que se quiere trabajar. Una vez conseguido es to, se añade de golpe el mineral. En ese mismo momento se empieza la cuenta del tiempo y la adición de solución ácida de la bureta para mantener el pH constante. Durante el tratamiento se hace una toma de muestra y otra al finalizar, para analizar el hierro y fósforo en solución. El error máximo a que esto dá lugar teniendo en cuenta el volumen de muestra tomado y el reactor, es inferior al 0,5 %.

8.34. Medida de la potencia de agitación

En el estudio de los procesos relacionados con la agitación es fundamental conocer cómo influye la potencia de agitación. En el caso concreto del ataque ácido del fosfato contenido en la magnetita interesa ver si hay alguna influencia entre la potencia de agitación aplicada y la velocidad de disolución del fosfato, es decir, determinar el exponente m en la ecuación,

$$v = P^m$$

(v = velocidad de reacción, P = potencia aplicada)

ya que cuando m es superior a 0,4 se trata generalmente de un proceso en el que el efecto más importante es el de transferencia de materia (25).

Para la determinación experimental de m se utiliza un agitador "Chemineer" modelo ELB, que permite medir la potencia aplicada en la agitación. El equipo consiste en un motor de velocidad variable con control micrométrico que se monta sobre una vasija de características apropiadas y que actúa sobre un eje a cuyo extremo se coloca una hélice o turbina de dimensiones y forma deseada. Mediante un dial situado en el motor, se fija la velocidad deseada ya que existe una

correlación prácticamente lineal (dada por la casa constructora) entre la posición del dial y el número de revoluciones por minuto; sin embargo, y puesto que de acuerdo con los datos de los constructores hay una diferencia de unas 50 r.p.m. entre la velocidad en vacío y la de plena carga, el valor exacto del número de r.p.m. se determina con un estroboscopio.

Puesto que el motor descansa sobre un rodamiento, su giro debería ser libre quedando sin embargo parado por un sistema antagonista de palancas que permiten la medida del par según se indica en el sistema mecánico simplificado de la fig. 33. De acuerdo con las magnitudes indicadas en dicha figura, el momento M del par motor viene relacionado con la fuerza F medida en la balanza por la fórmula

$$M = F \cdot L_1 \frac{L_3}{L_2} = 0,134 F \text{ (Kg)}, \text{ Kgm.}$$

Con este dato, y la velocidad de giro n, en r.p.m., la potencia aplicada vale

$$P = \frac{M \cdot n}{725}, \text{ HP}$$

8.35. Determinación experimental del diagrama de solubilidad P - Fe³⁺ - pH

Para construir el diagrama de solubilidad del P - Fe³⁺ - pH, se llevan a cabo una serie de experiencias, en las cuales se consigue que se alcancen las concentraciones de equilibrio de P y Fe a distintos pH.

Para ello, primeramente se prepara una solución de hierro férrico de 55,0 g/l de hierro a partir de un sulfato férrico R.A. (SO₄)₃Fe₂. Esta sustancia se disuelve en una solución acuosa conteniendo 30 g/l de ácido sulfúrico para evitar la hidrólisis del sul-

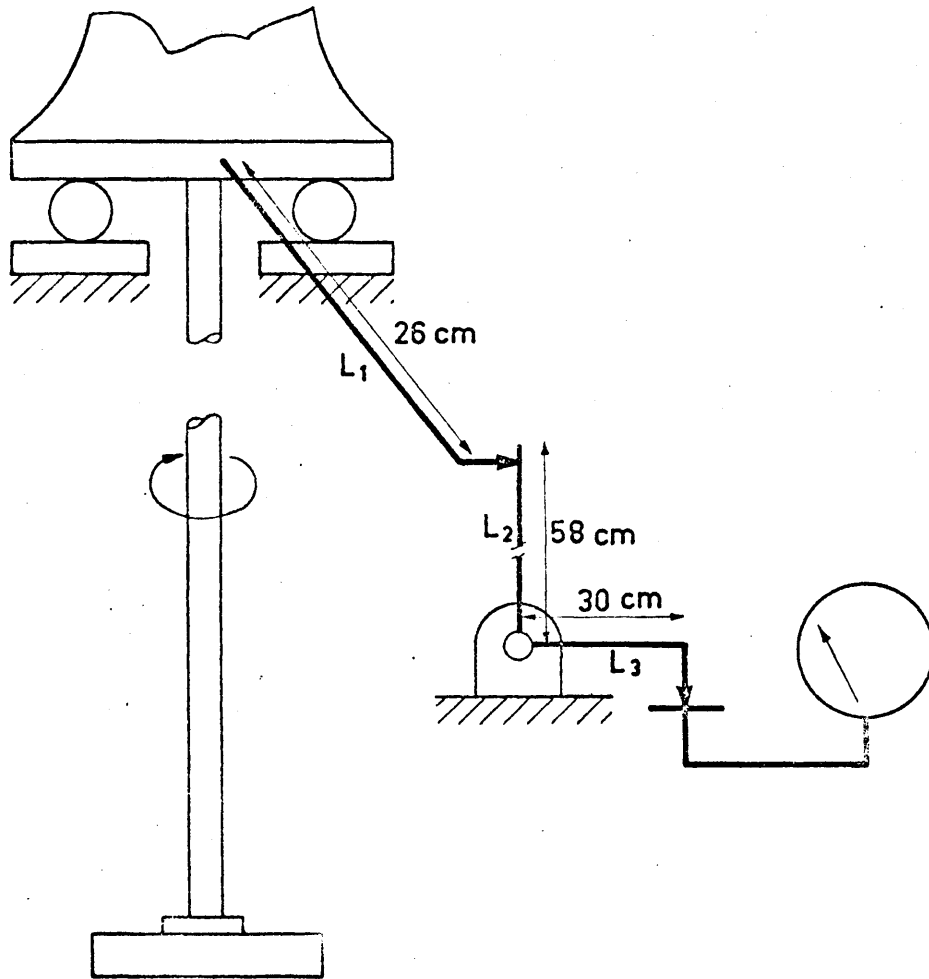


Fig.- 33 Esquema mecánico del dispositivo para la medida de la potencia de agitación

fato férrico. Para realizar la mezcla con la solución anterior, se utiliza ácido fosfórico concentrado ($d = 1,7$, $\rho = 85\%$). A partir de estas dos soluciones se preparan otra serie de soluciones en la siguiente forma: en matraces aforados de 500 ml, se añaden los mililitros de solución de P y Fe^{+++} necesarios para que una vez aforada la solución la relación molar de P/Fe vaya aumentando de 0,2 a 10.

Cada una de estas soluciones así preparadas, se neutralizan añadiendo hidróxido sódico, gota a gota, al 30 %, hasta que una ligera turbidez indicadora de la precipitación del PO_4Fe , no desaparezca por una posterior agitación. De estas soluciones se toma por decantación una pequeña porción para su análisis. El resto de la solución obtenida se divide en varias porciones, cada una de ellas se diluye con agua destilada en una determinada proporción (1:1, 1:2, 1:3, etc.). Al realizar las diluciones se observa que cuanto mayor es la dilución más abundante es el precipitado formado.

Estas disoluciones hidrolizadas se dejan en termostato a $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ durante dos días, al cabo de los cuales y con una pipeta se toma de la solución sobrenadante una cantidad suficiente de muestra, para posteriormente medir en ella el pH y determinar el contenido de fósforo y hierro férrico.

Se eligió el tiempo de dos días para la toma de muestra, ya que se observó que en algunos casos la hidrólisis de la solución transcurría con relativa lentitud. Para tener la seguridad de que ésta había sido total y se habían alcanzado las concentraciones de equilibrio, se hicieron tomas a las 24 y 48 horas encontrándose los mismos resultados.

CONCLUSIONES

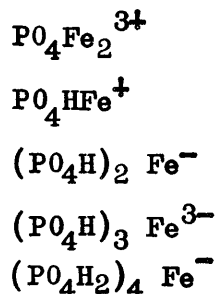
9. CONCLUSIONES

Ante la posibilidad del aprovechamiento siderúrgico de las magnetitas fosforosas del Noroeste de España, se ha realizado un estudio encaminado a poner de manifiesto los diferentes factores que pueden afectar a la tecnología del tratamiento ácido para su posible desfosforación. Así mismo, se ha pretendido en este estudio, llegar al conocimiento del mecanismo de la reacción según la cual tiene lugar el mencionado ataque.

Del estudio experimental expuesto en esta Memoria se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1º - Aunque no es posible aislar el fosfato, existen razones para asegurar que se trata de un hidroxapatito complejo en que parte del hierro está sustituido isomórficamente por silicio y parte del calcio por hierro férrico, conteniendo además aluminio en una pequeña proporción.
- 2º - Debido al contenido de silicio del fosfato, durante el ataque con ácido los resultados experimentales pueden explicarse en el supuesto de que quede una capa de sílice recubriéndolo a través de la cual tienen que difundir los productos de la reacción, siendo su velocidad de difusión la que determina la cinética del proceso. Sobre la base del crecimiento de esta capa, conforme transcurre la reacción, se ha elaborado un modelo matemático que ha permitido llegar a una ecuación que liga las diferentes variables que intervienen en el proceso.

- 3º - En medio nítrico, es el complejo fosfoférico, el que en su difusión determina la cinética del proceso. En medio sulfúrico, sin embargo, debido a la presencia del ión sulfato, es la difusión del ión cálcico la que pasa a ser la controlante del proceso.
- 4º - La velocidad de reacción en medio sulfúrico es una función compleja del tiempo y del gradiente de concentraciones del ión cálcico a través de la capa de sílice. La concentración superficial de calcio es directamente proporcional a la concentración de iones hidrógeno elevada a dos tercios e inversamente proporcional a la raíz cuarta de la concentración de iones sulfato.
- 5º - El grado de hidrólisis de las soluciones obtenidas puede calcularse a partir de las constantes de disociación de los complejos fosfoféricos conocidos.



Sin embargo, utilizando los valores tabulados, sólo se llega a resultados cualitativos, debiéndose emplear para resultados cuantitativos el diagrama experimental que se aporta.

- 6º - La disociación del complejo $(\text{PO}_4\text{H}_2)_4 \text{Fe}^-$ está muy favorecida por el aumento de la temperatura. Esto justifica la necesidad de emplear en la lixiviación dosis crecientes de ácido al aumentar aquella, para evitar la precipitación de fosfato férrico por hidrólisis.

7º - La presencia de cristales de sulfato cálcico en la solución lixivante favorece la cinética del ataque sulfúrico. La presencia de iones férricos y aluminio conducen a un ahorro en el consumo de ácido.

Madrid, noviembre de 1968

Fuigel Luis Martín

Reunido el Tribunal que suscribe en el día de
a fecha, acordó calificar la presente Tesis Doctoral
con la censura de Sobresobret en lende

Madrid, 28 de Febrero de 1969

Juan Antonio Rueda
Walter Jodra

J. J. J. J. J.
Genaldabell.

J. J. J.

BIBLIOGRAFIA

10. BIBLIOGRAFIA

- (1) P.H. Sampelayo: Hierros de Galicia. Memorias del Instituto Geológico y Minero de España, Madrid (1935).
- (2) P.H. Sampelayo: Condiciones más generales de los criaderos de hierro paleozoico (N.O. de España), Revista IHA, Madrid (1952).
- (3) P. y A.H. Sampelayo: Criadero de las minas Wagner; Minería y Metalurgia, Marzo (1944).
- (4) H.P. Rechemberg: El coto Vivaldi. Notas y comunicaciones del Instituto Geológico y Minero de España, nº 48, Madrid, (1957).
- (5) M. Pastor y J. Suarez: Mapa de los criaderos de mineral de hierro de España. Notas y comunicaciones del Instituto Geológico y Minero de España, nº 63, Madrid, (1961).
- (6) J.M. Kindelán y J.L. Niño: El mineral de hierro y la siderurgia española, Rev. de Metalurgia, vol. 3, nº 3, (1967) pag. 224 - 237.
- (7) D. J. Jones, E.A. Parsons y R.A. Hackings: The Development Control of the LDAC and LD Processes at Ebbw Vale. Congreso Internacional sobre las acerías con oxígeno puro. Le Touquet (Sep. 1963).
- (8) J. Kindelán, J. Lindquist y P. Vayssiere: Contribution à l'étude de l'équilibre thermodynamique dans le convertisseur à l'oxigène pur. Congreso Internacional sobre las acerías con oxígeno puro. Le Touquet (Sep. 1963).
- (9) J.M. Kindelán: Influencia del contenido en fósforo en un mineral de hierro sobre el precio de coste del acero obtenido a partir de él; Rev. de Metalurgia nº 1, vol. 5, (1965) pag. 407 - 422.

- (10) R. Martín Moyano: Estudio Micrográfico de cuatro muestras de mineral de hierro de la zona galaico leonesa; Rev. de Metalurgia vol. 2, nº 5, (1966) pag. 407 - 415.
- (11) J.L. Niño y R. Martín Moyano: Ensayos de concentración magnética en circuito continuo de minerales procedentes de Coto Vivaldi y Coto Wagner. Trabajo presentado a las III Jornadas Nacionales y I Internacionales Minero Metalúrgicas. Gijón, mayo de 1967.
- (12) J.L. Niño: Concentración de los minerales de hierro de la zona galaico leonesa por separación magnética; Rev. de Metalurgia vol. 1, nº 1, (1965) pag. 22 - 36.
- (13) Puede verse una referencia en el trabajo de J.A. Bonet y otros "Enrichissement des minerais de fer du Nord-ouest de l'Espagne" presentado al VIII Congreso Internacional de Preparación de Minerales, Leningrado 1968.
- (14) P. Gasos y J.M. Josa: Eliminación del fósforo por vía ácida en concentrados de magnetita. Presentado al XXXVII Congreso de Química Industrial, Madrid, noviembre de 1967.
- (15) A. Luis: Desfosforación hidrometalúrgica de los concentrados magnéticos procedentes de los minerales de la zona galaico leonesa. Rev. de Metalurgia vol. 2, nº 4 (1967) pag. 318 - 320.
- (16) Foraco y Proyectos S.A. Mineral de hierro. Desfosforación intermitente y continua. Madrid, agosto 1966.
- (17) C.G. Granström. Pat. sueca nº 9.002 (19 marzo de 1897)
- (18) C.G. Granström: Desfosforeing av järnmalmer (Desfosforación de minerales de hierro) Jernkontorets Annaler 133, 9 (1949) pag. 323 - 370.

- (19) E. Herzog y L. Bäcker: Enrichissement et épuration de minerais de fer par attaque alcaline; Revue de l'industrie minerale, 6 ème. Congres International de la Preparation des Minerais. Cannes, (1963). Compt Rendu Scientifique, abril (1964), nº especial A.
- (20) J.M. Lucia y C. Losada: Desfosforación de mineral de hierro por vía química; Rev. de Metalurgia vol. 2, nº 1 (1966) pag. 42 - 45.
- (21) J.M. Josa y P. Gasos: Pat. española nº 337.181 (16 abril 1968).
- (22) P. Hohenstein: Das Phosphor-Laugeverfahren von Grängesberg, Erzmetall, 22, 5 (1967), pag 217 - 220.
- (23) Foraco y Proyectos S.A.: Patente española nº 321.231
Patente española nº 326.611
Patente española nº 326.612
- (24) F. Klockmann, P. Ramdohr: Tratado de Mineralogía; versión de la 12ª edición alemana, pag. 521.
- (25) R.H. Perry, C.H. Chilton y S.O. Kirkpatrick: Chemical Engineers' Handbook, pag. 19 - 16, New York 1963.
- (26) W.J. Hamer; The ionization constant and heat of ionization of the bisulfate ion from electromotive force measurements; J. Am. Chem. Soc., 56 (1934) pag. 860.
- (27) B.A. Soldano y G.E. Boyd: Self-diffusion of Anions in Strong-base Anion Exchangers; J.Am. Chem. Soc., 75 (1953) pag. 6099.
- (28) P. Pascal: Nouveau Traité de Chimie Minérale, tomo XVIII, pag. 138, Paris 1958.
- (29) J. Bjerrum y otros: Stability Constants, parte II, pag 60, London (1958).

- (30) A.T. Pilipenko y L.N. Ivashchenko: Investigations of the phosphate complex in solution. I Phosphate complex of iron; Zhur. obshchei Khim. 26 (1956) pag 656.
- (31) A. Holroyd y J.E. Salmon: Complexes involving Tervalent Iron and Orthophosphoric Acid. Part IV. Evidence for the Formation of Polynuclear Complexes from Ion-exchange Experiments; J. Chem. Soc. (1957) pag. 959.
- (32) A. Holroyd y otros: Complexes involving Tervalent Iron and Orthophosphoric Acid. Part V. Magnetic Susceptibility Measurement on Iron (III). Solutions containing Orthophosphate; J. Chem.Soc. (1957) pag. 3239.
- (33) O.E. Lanford y S.J. Kiehl: A study of the reaction of ferric ion and orthophosphate in acid solution with thiocyanate as an indicator for ferric ions; J. Amer. Chem. Soc. 64, (1942) pag. 291- 6.
- (34) S. Banerjee; Ferric-phosphoric Acid Complexes; J. Indian Chem. Soc. 27 (1950) pag. 417 - 424.
- (35) J.E. Salmon: Complexes involving Tervalent Iron and Orthophosphoric Acid. Part II. Ion-exchange Studies of Solutions containing Phosphate and Chloride; J. Chem. Soc. (1953) pag. 2644.
- (36) R.F. Jameson y J.E. Salmon: Complexes involving Tervalent Iron and Orthophosphoric Acid. Part III. The System Ferric Oxide-Phosphoric Oxide-Water at 25 °; J.Chem. Soc. (1954) pag.28
- (37) A. Ram, A.K. Bose y S. Kumar: Polarographic studies on ferriphosphate complexes in solution; J. Sci. Ind. Res. (India), 13 B, (1954) pag. 217 - 219.

- (38) Anuario del Servicio de Estadística del Sindicato de Industrias Químicas (1966).
- (39) P. Pascal: Nouveau Traité de Chimie Minérale, tomo IV, pag. 431, París 1958.
- (40) F. P. Treadwell: Tratado de Química Analítica. Tomo II. 5ª Edición española (1943), pag. 564.
- (41) Analyse der Metalle II/2. Betriebsanalysen, 2. Aufl. 2. Teil, Springer-Verlag (1961), pag. 767.
- (42) I.M. Kolthoff y E.B. Sandell: Tratado de Química Analítica Cuantitativa. Traducción de la 2ª edición inglesa. Pag. 549. Editorial Niger, S.R.L. Buenos Aires 1947.