

### 2.4.3. Concentració de l'àcid fosfòric obtingut per via humida

La concentració de l'àcid fosfòric dóna lloc a una sèrie de problemes, els quals presenten moltes dificultats a l'hora de construir aparells per a concentrar les solucions.

Algunes empreses utilitzen el mètode de fer passar l'àcid per tubs calefactors giratoris els quals estan en contacte amb gasos calents que circulen en contracorrent, però aquest mètode té un baix rendiment tèrmic i comporta grans dificultats durant la neteja.

Nordengren i EIC, utilitzen la calefacció directa de l'àcid fosfòric amb els gasos de combustió que poden provenir o bé d'un llit de carbó pobre en volàtils, o bé d'un cremador d'oli pesat, o bé de gasos calents procedents de qualsevol aparell de recuperació.

### 2.4.4. Evolució de l'àcid fosfòric en el sòl: retrogradació i canvi d'ions

Durant molt de temps s'ha pensat que una part important dels fosfats incorporats al sòl patien una retrogradació, la qual corresponia a una pèrdua de solubilitat definitiva o temporal. Estudis posteriors, han demostrat que no és així, sinó que tot l'àcid fosfòric incorporat al sòl es troba mòbil i que acabarà essent utilitzat per la planta gràcies al canvi continu dels ions fosfòrics que han patit la retrogradació amb el que no l'han patida. Això té lloc principalment en els sòls mitjanament àcids i neutres.

En els sòls molt bàsics, amb una proporció alta de calissa activa, es pot produir una fixació lenta i irreversible d'una part de l'àcid fosfòric en forma de fosfats tricàlcics no recuperables. També en els sòls molt àcids, rics en ferro i alumini es pot bloquejar una part del  $P_2O_5$  en forma de fosfats de ferro i alumini, que es poden recuperar parcialment afegint-hi calç.

### 2.4.5. Alimentació de les plantes amb l'àcid fosfòric del sòl

Les plantes poden absorbir petites quantitats de  $P_2O_5$  per contacte directe de les arrels amb els elements sòlids, però la major part del  $P_2O_5$  que necessiten el prenen de la solució que es troba en el sòl, en forma d'ions fosfat. Aquests ions es desplacen des de les arrels fins les fulles per mitjà del corrent que crea la transpiració de la planta.

L'absorció és molt activa durant el període de màxim creixement i es redueix a partir de la floració.

El  $P_2O_5$  s'acumula primerament en els teixits joves, diluint-se després en la massa durant l'envelliment dels òrgans verds, per a concentrar-se per últim en els òrgans de reproducció i en el gra.

S'ha comprovat que la riquesa de la solució del sòl en àcid fosfòric és sempre molt petita i representa d'un 0,2-0,5 Kg de  $P_2O_5$  per Ha. Les plantes poden absorbir varis centenars de grams de  $P_2O_5$  en els períodes crítics de vegetació.

## 2.5. FOSFATS

### 2.5.1. Descomposició de la roca fosfòrica per via àcida humida

Hi ha dues formes possibles d'atacar la roca fosfòrica amb àcids segons la proporció àcid/roca utilitzada.

Si aquesta proporció és la més elevada estequiomètricament, llavors s'obté una dissolució d'àcid fosfòric, amb menys proporció d'àcid, la degradació del fosfat càlcic no és total i llavors obtenim fosfats de calci d'una basicitat intermitja que s'utilitzen com a fertilitzants. Els productes que es formen en ordre de menor a major proporció àcid/roca són:

1) $Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_3P_2O_8$	$3CaO \cdot P_2O_5$	(fosfat tricàlcic)
2) $CaHPO_4$	$Ca_2H_2P_2O_8$	$2CaO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$	(fosfat bicàlcic)
3) $CaH(PO_4)_2$	$CaH_4PO_8$	$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$	(fosfat monocàlcic)
4) $H_3PO_4$	$H_6P_2O_8$	$P_2O_5 \cdot 3H_2O$	(àcid fosfòric)

I, a més, en tots els casos també s'obté HF provinent de l'atac al  $CaF_2$ .

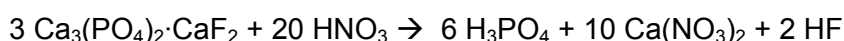
El primer compost és pràcticament insoluble, i, per tant, no es pot aplicar com a fertilitzant. El segon compost és soluble en citrat, els compostos 3 i 4 són solubles en aigua, però si els volem utilitzar com a fertilitzants, es fa servir preferentment el tercer. Per tant, la descomposició de la fosforita per via humida té 2 possibilitats principals:

- 1) Degradació a fosfat monocàlcic (adob directe)
- 2) Dissolució fins àcid fosfòric aquós (destinat exclusivament a la fabricació de fertilitzants)

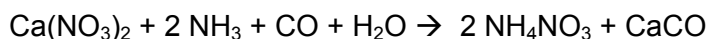
El fosfat bicàlcic obtingut per l'atac parcial de la fosforita o per reacció entre l'àcid fosfòric i la lletada de cal, es destina bàsicament a la fabricació de pinsos per a animals.

### 2.5.2. Atac de la roca fosfòrica amb àcid nítric

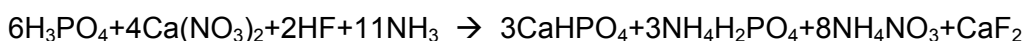
L'àcid nítric ataca la roca fosfòrica segons la següent reacció:



La separació del nitrat càlcic soluble a la temperatura de reacció (50-60°C) s'aconsegueix en un 60% cristal·litzant el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  quan és refredat fins 15-20 °C, podent assolir fins un 85% al disminuir la temperatura fins -5°C. El nitrat separat es pot transformar en citrat amònic segons la reacció següent:



També es pot substituir el calci per fòsfor mitjançant resines intercanviadores d'ions, regenerables amb el KCl, aconseguint una dissolució que conté N, P, K, però al no poder eliminar el nitrat totalment no es pot arribar a obtenir  $\text{H}_3\text{PO}_4$  per aquest mètode i, aleshores es deriva cap a la preparació dels nitrofosfats que són productes amb composicions N/P molt variades en els quals es fa servir l'amoniació dels productes de l'atac de la roca després de la cristal·lització del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  segons la reacció:

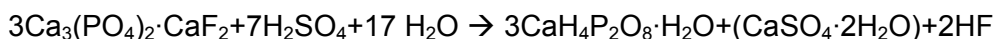


Segons la relació Ca/P en la roca i el pH de treball, pot aconseguir-se la substitució total o parcial de fosfat bicàlcic per monocàlcic o la desaparició del fosfat amònic.

També és possible evitar la cristal·lització del nitrat càlcic, afegint  $\text{H}_3\text{PO}_4$  d'altres procedències per aconseguir composicions similars a les anteriors.

### 2.5.3. Degradació de la roca fosfòrica a fosfat monocàlcic

La manera de dur a terme aquesta descomposició, consisteix en amassar la roca pulveritzada amb  $\text{H}_2\text{SO}_4$  del 60-70% per tal d'aconseguir una mescla amb consistència de terra humida en la que es doni la següent reacció.



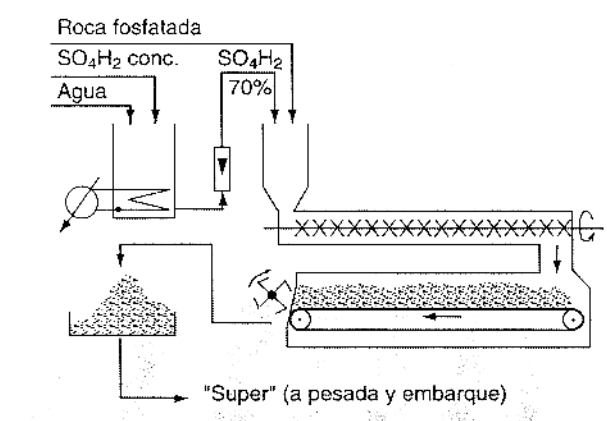
En la primera fase de l'atac, que és relativament ràpida (1h1/2), es forma l'àcid fosfòric, que es consumeix conjuntament amb l' $H_2SO_4$  restant en la fase final de curat i que és molt lenta (7-25 dies). Tant la proporció com la concentració de l'àcid són crítiques.

La proporció, perquè si està en defecte queda fosfat sense solubilitzar, i si està en excés, l'àcid que mulla la roca dóna problemes a l'hora d'emmagatzemar i transportar.

D'altra banda, si la concentració és molt alta, no hi haurà prou líquid per mullar tota la roca, de manera que quedaran algunes parts massa atacades a costa d'unes altres que estaran insolubilitzades, i si la concentració es molt baixa, la roca pulveritzada es satura de líquid i aquest es perd provocant els mateixos efectes que abans.

Per no tenir riscos d'insolubilitat, el que es fa, és treballar amb un lleuger excés d'àcid i després "s'amonía" el superfosfat posant-lo en contacte amb vapor d'amoniac, d'aquesta manera es neutralitza l'acidesa sense perjudicar la riquesa final del fertilitzant.

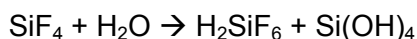
Al principi d'aplicar aquesta tècnica de "curat", es feia en grans dipòsits o coves subterrànies, però actualment es fa en mescladors de bis sense fi, pels quals la massa circula lentament (curat parcial) i completant-se l'atac en emmagatzematges intermitjos.



**Fig 2.14.** Fabricació del superfosfat càlcic normal pel mètode continu.

Durant el procés de fabricació, es donen d'altres reaccions, i, la més problemàtica de totes, és l'alliberament de gasos o vapors d'HF i SiF<sub>4</sub>. Tots dos són tòxics i tenen perill d'inhalació, es fixen en els vegetals, de vegades perjudicant el seu desenvolupament o bé incorporant-se al bestiar que els consumeix.

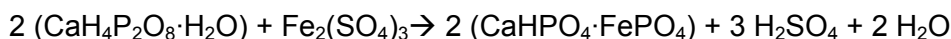
Aquests efectes s'eviten amb una extracció localitzada dels gasos en les zones de reacció i rentant-los amb aigua, ja que reté el SiF<sub>4</sub> com a H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.



La dissolució de l'àcid fluosilícic es transforma per reacció amb el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (fluosilicat sòdic), que té les seves aplicacions en fabricues de vidre i esmalts i en les fundicions. L'àcid fluorhídric no transformat, pot absorbir-se en aigua com a àcid fluorhídric, susceptible de reaccionar amb carbonat sòdic per donar NaF.

Aquest, igual que el Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> i l'H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> en baixes concentracions, s'utilitzen per a fluorar aigües de beguda.

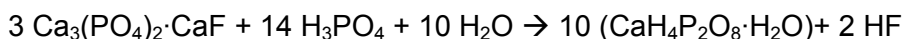
Una altra reacció secundària que també és problemàtica però en un altre sentit és la possible formació de fosfat doble fèrric-bicàlcic poc soluble, segons la següent reacció:



El superfosfat, antigament era un adob molt utilitzat, però la seva importància ha anat disminuint ja que és un producte molt diluït (15-20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) al incorporar-hi tot el CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O produït en la reacció.

La tendència més moderna de les grans empreses, és aprofitar l'economia d'escala, imposar radis de distribució cada vegada més amplis, que ressalten la importància que els adobs siguin més concentrats per economia de transport. Aquest problema s'ha solucionat substituint l'atac amb H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Si es fa servir H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> directament obtingut per via humida (30-50% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) la reacció que es dona és:



L'existència de la molècula d'aigua d'hidratació del fosfat i el fet que no tot el  $\text{CaF}_2$  es descomposi, sinó només un 15%, fan que el producte tingui un 45% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  quasi tot soluble en aigua. S'anomena "super triple" degut a la seva concentració quasi tres vegades superior al "super" ordinari.

Per poder aconseguir una major riquesa en nutrients es pot fer l'atac amb àcid de 74% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , obtingut per via tèrmica o per concentració del de via humida, amb la qual cosa es descomposa un 60% de  $\text{CaF}_2$  i el fosfat resulta anhidre. Així, s'assoleix fins un 54% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , anomenant-se aquest producte "super d'alta concentració".

#### 2.5.4. Obtenció de superfosfats

La fosforita és la matèria primera fonamental per a l'obtenció del fosfat tricàlcic.

Es pot aprofitar aquest fosfat natural directament com a fertilitzant en terrenys turbosos, pantanosos i àcids, o bé en d'altres en els que no calgui una acció ràpida.

Per a minerals pobres (amb un alt contingut en  $\text{CaCO}_3$ ), és més apropiat i més econòmic el seu ús directe sense un tractament químic previ, però com que és insoluble en aigua i en els àcids orgànics dèbils (cítric i similars) resulta difícilment assimilable per les plantes.

Per tant, del que es tracta, és de facilitar la seva assimilació convertint-lo en  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  donat que és fàcilment soluble en aigua. El  $\text{CaHPO}_4$  és poc soluble, però si que ho és en àcids orgànics dèbils. És el millor degut a la seva elevada solubilitat en aigua, que el transporta i l'extén de forma homogènia per tot el terreny, i encara que el calci que conté aquest compost el pot arribar a transformar en  $\text{CaHPO}_4$  i fins i tot en  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$  (insoluble en aigua), es troben de forma tant subdividida que n'hi ha prou amb l'acció dels bacteris i sucs de les arrels perquè s'assimili de forma fàcil i ràpida.

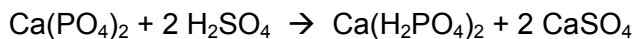
Per tant, la missió principal de la solubilització de les fosforites, és la repartició homogènia de l'element fertilitzant  $\text{P}_2\text{O}_5$  per tot el sòl.

La part aprofitable de l'adob, serà la suma de la part soluble en aigua i de la part soluble en àcids orgànics dèbils (citrat amònic), però com que el màxim d'assimilat es considera per la part soluble en aigua, la relació

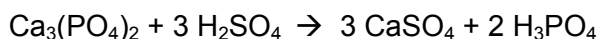
$$\frac{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ soluble en aigua}}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ soluble en aigua i citrat}}$$
ens dóna una idea de la solubilitat de l'adob.

En el cas dels superfosfats val 0,98.

La reacció fonamental per a la fabricació de superfosfats és la següent:



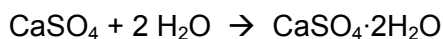
L'atac es dona de manera molt ràpida, en canvi, el temps de permanència a les cambres de reacció és molt gran, la qual cosa fa pensar que hi ha dues fases.



Éssent la primera molt ràpida i exotèrmica, la qual cosa és deguda a la reacció



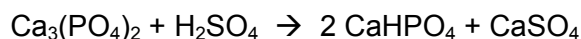
que es dona per la presència de  $\text{CaCO}_3$  en les fosforites. En la segona fase, l'àcid fosfòric fa l'atac de forma més lenta, cristal·litzant amb una molècula d'aigua que contribueix a la dessecació. Un altre factor important pel que fa a aquest punt és la cristal·lització del sulfat, quedant en forma de fraguat.



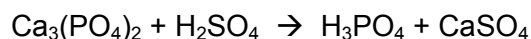
En canvi, sembla ser, que tant el sulfat com el fosfat monocàlcic es troben en el superfosfat en gran part en les seves formes anhidres, assecant-se la pasta pel calor després de la reacció i amb la formació del  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

La mescla inicial s'arriba a solidificar sense que es gastí combustible per a la dessecació, encara que això crea un problema a l'hora de buidar les cambres.

Si tenim àcid sulfúric en defecte, la transformació només avança fins a la formació de  $\text{CaHPO}_4$ , disminuint així el valor del producte.



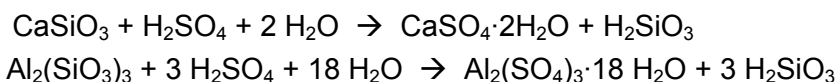
Si contràriament tenim l'àcid en excés, una part d'ell i del fosfòric format queden lliures



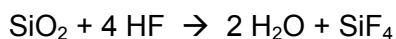
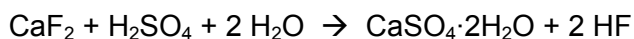
donant lloc a superfosfats humits, pastosos i amb grumolls que desvaloritzen el producte, ja que interessa que el producte es pugui pulveritzar per afavorir la seva extensió, apart que un excés d'àcid perjudica les plantes.

### **Influència de les impureses:**

- 1) El  $\text{CaCO}_3$  i el  $\text{MgCO}_3$  afavoreixen el desenvolupament tèrmic del procés, i el desprendiment de  $\text{CO}_2$  esponja la massa reaccionant, fent que sigui més porosa i per tant la mescla més perfecte. En canvi, això representa un major consum de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Quan les fosforites tenen un 5% de carbonats, amb la calor de reacció i el  $\text{CO}_2$  despresos n'hi ha prou per ajudar al procés, per tant el millor mineral és el que els conté en aquella proporció amb la qual la despesa d'àcid sulfúric per aquest concepte és mínim. Els dipòsits naturals més importants es troben a Florida i Argèlia, i són els que proporcionen la matèria primera a tot el món. A Espanya també hi ha bons jaciments a Cáceres, tenen l'avantatge en front dels africans que la ganga és silicosa en lloc de calcària, i així es consumeix menys sulfúric en la preparació. En canvi, com que el transport s'ha de fer amb tren, aquestes fosforites resulten més cares que les africanes que són transportades per mar.
- 2) Els silicats, que en part són insolubles (quars) i en part atacables per l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  donen les següents reaccions complementàries:



- 3) Els clorurs i els sulfurs que hi ha a les fosforites també són atacats, desprenent-se  $\text{HCl}$  i  $\text{HF}$ ; el primer ataca al silici alliberat en la reacció anterior formant  $\text{SiF}_4$ , d'acord amb la reacció:

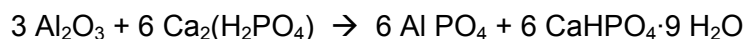
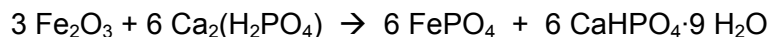


El  $\text{SiF}_4$  és un gas molt tòxic i s'arrossega amb l'aspirador recuperant-lo com a fluosilicat i absorbint els gasos d'escapament amb aigua.

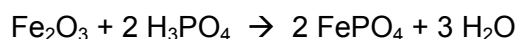
- 4) El Ferro i l'Alumini en estat d'òxids són impureses perjudicials ja que descomposen el fosfat monocàlcic formant fosfats insolubles en aigua, encara que si ho són en citrat.



Les reaccions són:

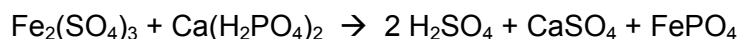
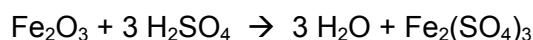


Aleshores sempre hi haurà una part d'àcid fosfòric que quedarà lliure i que es combinarà amb els òxids de Fe i Al, de forma que:



Podent quedar anul·lat una part del 3% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  i per això si hi posem una proporció més gran serà perjudicial ja que la resta consumirà el fosfat monocàlcic. De totes formes, el  $\text{FePO}_4$  format, fa de protector de les cambres del seu desgast total.

D'altra banda, l' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  i el  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  que s'han format durant l'atac de la fosforita, quan estan emmagatzemats també reaccionen



I al cap d'un mes, en lloc del 16% del  $\text{P}_2\text{O}_5$  que contenia, passa a un 14,8%. Aquesta pèrdua, és funció del temps, i transcorreguts dos mesos s'estabilitza, la qual cosa obliga a disminuir el temps d'emmagatzematge però tenint en compte que no es pot posar en sacs fins al moment de la seva distribució, ja que l'àcid lliure que conté ataca als sacs de cel·lulosa.

Aquest efecte de retrogradació es pot disminuir utilitzant fosforites pobres en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , regulant la temperatura de les cambres o bé utilitzant àcid sulfúric més concentrat, ja que la velocitat de retrogradació disminueix quan el superfosfat té una acidesa més gran degut a que els fosfats insolubles que s'han format tendeixen a solubilitzar-se en aquestes condicions. En aquests casos l'àcid sulfúric de l'atac es posa en un 3-5% en excés per sobre del teòric.

### 2.5.5. Fabricació de superfosfats

Per a la fabricació dels superfosfats s'utilitzen els dos mètodes que es detallen a continuació:

### a) Mètode de les cambres

La fabricació de superfosfats segueix les següents fases:

- 1) Es moltura la fosforita finament fins que passa per un sedàs de llum de malla de 100 malles per polsada quadrada. Per a la mòlta no es poden utilitzar molins de boles de  $\text{SiO}_2$  ni de ferro, ja que al desgastar-se introduiríem aquests elements a la fosforita i són els que provoquen la retrogradació. Es poden fer servir molins de cilindres o bé d'altres que tenen incorporat un cicló separador per aconseguir millorar el grau de finura desitjat i també per millorar els següents efectes:
  - La reacció amb l'àcid sulfúric és molt intensa i profunda
  - S'economitza àcid
  - S'obté un producte més concentrat i de millors condicions
- 2) Dosificació, malaxat i tractament amb l'àcid sulfúric, portant seguidament la massa a les cambres de reacció.
- 3) Maduració i assecat de la mescla que ha reaccionat.
- 4) Pulverització del producte i envasat.

Els malaxadors solen estar fabricats de fundició recoberta de plom i la massa reaccionant no hi sol estar més de 2 minuts, doncs aquí ja es comença a donar la reacció elevant-se la temperatura.

El superfosfat s'extreu quasi líquid, posant-lo per capes horitzontals a les cambres de reacció, anomenades també coves, les quals s'omplen fins aproximadament la meitat, es tanquen hermèticament i les reaccions s'acaben de completar, amb un augment de la temperatura de la massa reaccionant i desprendiment de gasos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ , HF).

Les cambres de reacció es fabriquen de xapa forrada amb un material antiàcid i poden ser quadrades, rectangulars o bé cilíndriques, també es fabriquen de ciment i de forma adaptada al dispositiu d'extracció.

La temperatura a l'interior de les cambres supera els 100 °C i l'escapament dels gasos té lloc a través de la massa reaccionant deixant-la més seca i porosa.

Per buidar les cambres es fa amb unes màquines que tenen unes ganivetes que van raspant la superfície ja endurida del superfosfat i que va caient sobre una cinta transportadora. Una vegada ja estan al magatzem, el superfosfat es sotmet a un procés de maduració que dura de 10-12 setmanes i durant el qual té lloc la total

descomposició del fosfat, formant-se fosfat monocàlcic soluble en aigua fins que no queda més d'un 0,5% de  $P_2O_5$  insoluble.

El superfosfat de les cambres encara conté d'un 6-9% d'àcid fosfòric lliure que es neutralitza barrejant-lo amb fosfat brut.

### **b) Mètode continu o velis**

Actualment es tendeix a la fabricació en continu del superfosfat. Consisteix en una cambra mòbil que el material va entrant i sortint a la vegada de forma contínua, de manera que el temps que triga en entrar i sortir és el just perquè es doni la reacció, fent més curt també aquest temps.

En el sistema Velis, el fosfat i l'àcid flueixen a través d'un canal cap a una pastera que té uns agitadors per assegurar una mescla perfecta. La mescla reaccionant cau a una cambra que es troba a sota de la pastera on s'hi està entre 2-5 hores, per a ser posteriorment pulveritzada i passar a la màquina talladora.

Aquesta cambra és mòbil i gira sobre uns rodets cònics, està construïda amb ciment armat que a la vegada fa d'aïllant, procurant que es perdi la menor quantitat possible de calor de reacció perquè l'evacuació dels gasos arrossegui la major quantitat possible de vapor d'aigua, així el producte final no conté més d'un 10-11% d'humitat.

La coberta de l'aparell és de ferro fos i s'arpenja sobre uns pilars, té una paret de separació de ferro fos amb l'objectiu d'evitar que el superfosfat que surt caigui directament a la màquina talladora sense haver-se solidificat abans.

### **2.5.6. Superfosfat granular**

Un altre procediment continu molt important és el Davison, que produeix el super granular o superfosfat mixte, arribant a obtenir unes 2.000 tones diàries. Dóna un producte més sec i granular, reduint de forma considerable el temps de maduració i el d'emmagatzematge. Això s'aconsegueix regulant la temperatura i el % d'humitat, donant-se així la reacció en menys temps. El punt de partida és el superfosfat obtingut en les cambres per un dels mètodes anteriors.

El punt de partida és el superfosfat obtingut a les cambres per un dels procediments anteriors. Fins aquest punt, tant el sistema nou com l'antic són iguals, és a dir, s'ha de començar per fabricar el super a les cambres.

Aquest superfosfat de color verd, humit i calent es porta fins a la planta de granulació, on se li barreja la pols seca recollida a la planta granuladora. Aquest pas és molt important, ja que l'addició de la pols a aquest fosfat humit és la clau de l'èxit del granulat.

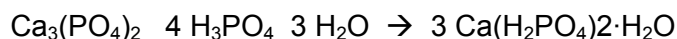
Hi ha un tambor condicionador que és un cilindre horitzontal rotatori on es pulveritza una quantitat d'aigua controlada per tal que es formin els grànuls de fosfat, i a més s'accelera la reacció. Després es passa a un assecador rotatiu on el material entra en contacte amb els gasos calents. Els gasos de la reacció són arrossegats cap a un cicló on es recull la pols per tornar-la a recircular cap a l'acondicionador.

Per cues de l'assecador, surt el super amb un 87% de  $P_2O_5$  que ja ha reaccionat, quedant així el temps de maduració reduït a 10 dies en lloc de les 10 setmanes que eren necessàries amb l'altre mètode, i, amb aquest temps el 98% de la quantitat teòrica ja ha reaccionat.

D'aquesta manera s'obté un superfosfat amb un 20% de  $P_2O_5$  enlloc del 16-18%, la humitat no supera el 1,7%, mentre que en els altres mètodes era del 10%, i una altra avantatge és que no forma aglomerats, la qual cosa facilita la seva distribució pel sòl.

### 2.5.7. Superfosfats dobles

S'obtenen al tractar les fosforites riques, finament pulveritzades amb solucions d'àcid fosfòric, obtenint-se productes amb un 25-45% de  $P_2O_5$  segons la següent reacció:



El procediment es pot fer amb àcid fosfòric obtingut per via humida o bé tèrmica. Els mètodes del superfosfat doble per via humida es poden diferenciar per la tècnica utilitzada per eliminar l'aigua de l'àcid fosfòric produït en el filtre.

Alguns procediments utilitzen un àcid de poca concentració i una gran part de l'aigua s'elimina en l'assecatge del superfosfat produït, però per poder treballar en el procés de malaxació amb un àcid poc concentrat i obtenir un producte que es pugui manipular en l'assecador, és necessari recircular una quantitat considerable de producte acabat.

D'altres mètodes, contràriament, utilitzen àcid d'alta concentració perquè així es produeix a la sortida de les cambres un super triple amb un contingut en aigua tan baix que no fa falta un assecat posterior.

Amb el primer procediment s'obté un producte granular, i amb el segon un producte en forma de pols.

E.I.C. ha adoptat un procediment que es pot situar en un punt mig entre els dos mètodes exposats anteriorment.

En el seu mètode, al malaxador s'hi posa un àcid fosfòric concentrat prèviament per a obtenir a la sortida de les cambres un producte amb un contingut en aigua que ens el permeti manipular sense haver-hi d'afegir producte sec de retorn.

Per obtenir el super doble granulat, quan el producte surt de l'assecador, es porta cap a la cambra d'acondicionament on té lloc una primera separació en un tamís vibratori.

Les parets més gruixudes que s'han separat es tornen a introduir al desintegrador per ser trencades més finament i es tornen a passar pel tamís vibratori.

El producte que ha passat a través del tamís, es porta a un separador de corretges, el qual separa el producte fi del producte final granulat.

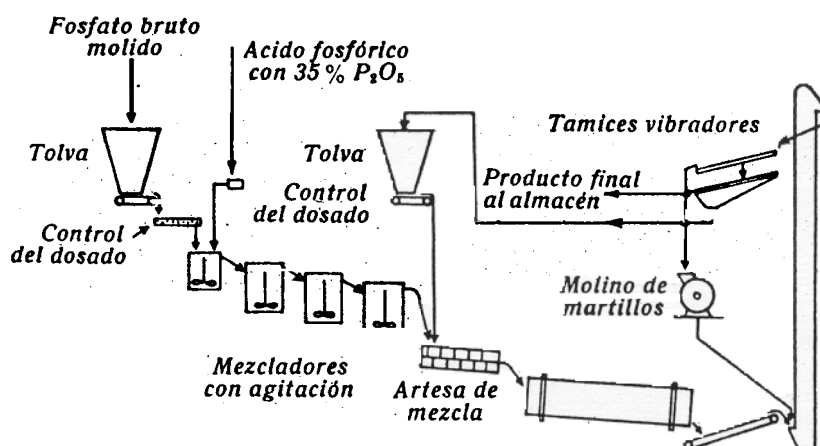
Abans d'emmagatzemar el super granulat, es torna a passar per un sedàs per completar la separació del producte fi i que serà enviat al malaxador on es barreja amb el producte en curs.

En el procés normal, la quantitat de producte que es recircula és igual a la quantitat de productes malaxats.

El producte, quan surt de la cambra pot ser enviat al magatzem, per després passar a l'assecador, cosa que assegura una maduració ràpida del producte emmagatzemat amb una certa humitat, o bé, se'l pot passar directament de la sortida de la cambra a l'assecador, així, en aquest cas, el temps de maduració en el magatzem serà de 3-4 setmanes.

El primer mètode, ens permet obtenir un producte amb una acidesa lliure inferior per al mateix rendiment de solubilitat en aigua.

Fig 2.15. Obtenció de superfosfats dobles pel mètode Dorr.



El fosfòric, (amb un 20-30% de  $P_2O_5$ ) es concentra prèviament fins un 38-40% de  $P_2O_5$ , barrejant-lo després amb fosfat molt fi i sec. Aquesta mescla, es fa reaccionar en una bateria de 4 reactors amb agitació, on la temperatura està entre 80-90°C en els dos primers i a 70°C en els dos segons.

De l'últim reactor, es passa el producte a un agitador per obtenir una mescla el més íntima possible, amb una part (en la relació de 2:1) de producte acabat sec i de mida de gra fi. Aquesta mescla passa en forma de massa grumosa a un assecador rotatiu.

El producte final se'l tamissa, i una part va al magatzem i la resta es retorna al procés. Si contràriament s'utilitza fosfòric obtingut tèrmicament i molt concentrat (del 78%), la reacció dura 3 minuts i després passa a una cambra on es madura 12 setmanes, després es pulveritza i s'envasa.

D'aquesta manera, el superfosfat té un 40% de  $P_2O_5$  soluble en aigua i un 7% soluble en citrat. L'únic inconvenient és que es formen escòries fosfòriques.

### 2.5.8. Obtenció de fosfats calcinats

Les escòries Thomas provinents de les indústries de l'acer, tenen un contingut d'un 18% de  $P_2O_5$  soluble en citrat, i en són el precedent dels fosfats calcinats.

La calcinació simple, sense additius, requereix una alta temperatura per a trencar l'estructura tan estable que té la fosforita, i la qual cosa suposa eliminar la major part del fluor. Es pot disminuir la temperatura de descomposició (però mai per sota dels 1000 °C) barrejant amb la roca compostos que tendeixen a combinar-se amb la fracció fluorur del complex, la qual cosa resulta especialment interessant per al tractament de les fosforites ígnies, que són molt difícils d'atacar per la via humida.

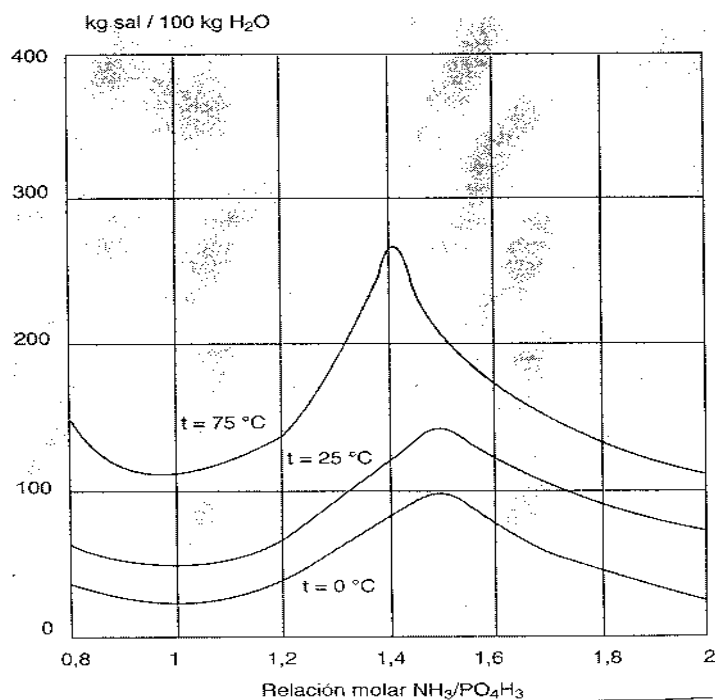
D'aquesta manera s'han patentat diferents procediments d'entre els quals es pot destacar:

- 1) Addició d'aigua durant la calcinació a 1500°C, amb al qual cosa s'aconsegueix descomposar a HCl o F<sub>2</sub>O la part fluorada de la fosforita. La roca queda en la seva major part com a Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, és a dir, en la seva forma alfa, que és la forma estable a alta temperatura y que s'ha de refredar de forma ràpida per evitar el seu pas a la forma beta, ja que és menys soluble. Tot i així s'ha de moldre el producte molt finament i destinar-lo a sòls àcids.
- 2) Addició de SiO<sub>2</sub> i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 1200 °C, en un fornrotatori. Aquest producte es coneix amb el nom de “fosfat de Renania” i té un contingut en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> del 25% en forma de NaCaPO<sub>4</sub>, insoluble en aigua però soluble en citrat. De manera similar s'obté el “fosfat Röchling”, amb un contingut en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> del 16% però que a la vegada també hi conté escòries de sosa (Na<sub>2</sub>O) en lloc de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- 3) Fusió de silicats de magnesi, olivina o serpentina. El reactiu és econòmic, però en canvi exigeix la fusió en un forn elèctric a 1500 °C i després s'ha de refredar de forma brusca. El producte té una textura vítrea, de manera que se l'ha de moldre intensament i només té un contingut en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> del 19%, soluble en citrat.

### 2.5.9. Obtenció de fosfats amònics

Dels tres possibles ortofosfats amònics, els que es fabriquen són els mono i els di-, ja que els tri- són inestables. Tenen una gran importància agrònoma degut a la seva alta riquesa en nutrients, podent-se aconseguir fórmules amb un 18% de N i 46% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per al fosfat diamònic (FDA) i d'un 11% de N i 55% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per al fosfat monoamònic (FMA).

En la seva obtenció, per a facilitar la separació dels fosfats sòlids del medi aquós en el que es troben durant la reacció d'entre la dissolució de fosfòric i l'amoniac vapor, s'aprofita que la solubilitat de les sals de proporció intermitja entre els dos fosfats és més gran que la d'aquests fosfats segons ens mostra el diagrama adjunt.



**Fig 2.16.** Variació de la solubilitat dels diferents fosfats amònics.

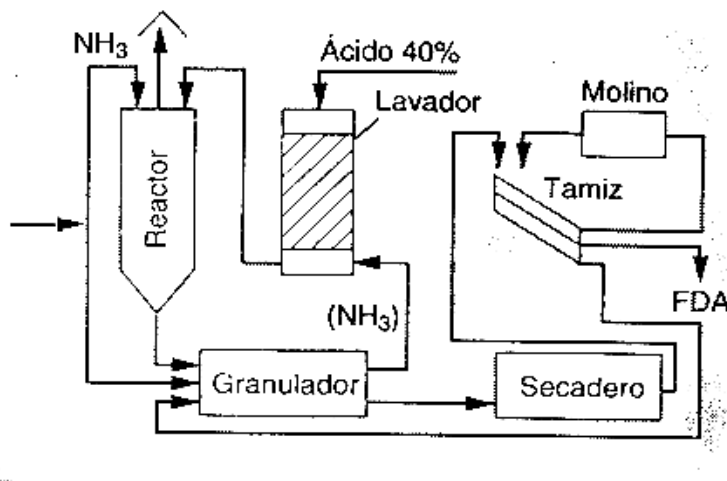
Per a la obtenció del fosfat diamònic es fa reaccionar l'amoniac amb l'àcid fosfòric (40% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) en una relació de 1,4 aprofitant la calor de reacció per a obtenir una pasta una mica humida (amb un contingut d'un 20% d'aigua) a la qual, després, en un granulator se li afegeix amoniac fins arribar a una relació de 2, i la nova calor alliberada ens permetrà portar la mescla fins a la sequedat.

En el cas del FMA, es pot treballar de dues maneres:

- 1) Preneutralitzar a una relació de 0,6 i després amoniac en el mateix granulator fins arribar a 1.
- 2) Preneutralitzar de forma similar a l'obtenció del fosfat diamònic afegint àcid fosfòric al granulator per a disminuir la relació a 1.



**Fig 2.17.** Mètode TVA per a la fabricació de fosfat diamònic granular.



### 2.5.10. Escòries thomas

S'obtenen com a subproducte en la fabricació de l'acer, i després de la seva pulverització es poden utilitzar com a adob.

Actualment s'incrementa el tractament de minerals fèrrics rics en fòsfor, que anteriorment no s'aprofitaven ja que s'obtenia ferro fosforat de baixa qualitat.

Per aquest procediment es revesteixen els convertidors amb calissa dolomítica i se li afegeix calç, aconseguint així la completa desfosforació del mineral, passant el fòsfor a les escòries.

El contingut d'aquestes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> és més o menys del 17% amb un percentatge de calç del 45-55%, i a més contenen FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.

Per cada tona d'acer s'obtenen 200-300 Kgs d'escòries que suren sobre el metall fos, s'extreuen amb unes culleres especials i se les condensa en masses esponjoses i dures.

El poder fertilitzant de les escòries augmenta amb el grau de pulverització. La mòlta té lloc en molins de boles, la qual cosa implica alguns problemes, no només per la duresa i viscositat del material, sinó també per les partícules d'acer que pot portar, éssent convenient sotmetre l'escòria triturada a un separador magnètic abans de moldre-la.

### 2.5.11. Aprofitament dels ossos

Els ossos estan constituïts per matèria mineral, principalment per fosfat tricàlcic i matèria orgànica (greix i oseïna). Aquesta matèria orgànica, és la matèria primera per fabricar coles i gelatines i la part mineral es pot utilitzar en forma de pols d'os, com a adob o bé com a matèria primera per fabricar superfosfats.

Els ossos es poden cremar en forns de combustió invertida tipus Payen, en els quals no hi ha un tir directe, i els gasos quan atravesen el carbó, pateixen una espècie de destil·lació seca, amb desprendiment d'amoniac, nitrogen i un oli que fa mala olor anomenat DIEPPER o oli d'ossos. Aquest oli es pot utilitzar com a combustible en el mateix forn ja que a l'atravesar el carbó pateix una desconcatenació de la molècula, transformant-se en CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Queda un residu blanc que després de molt es pot utilitzar en la fabricació de superfosfats.

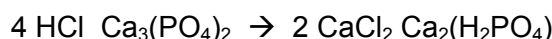
També es pot fer utilitzant calor exterior, sense cremar greix, però llavors, el que s'obté és un carbó actiu que després de pulveritzar-lo es pot fer servir com a decolorant.

Un altre procediment per aprofitar els ossos consisteix en dissoldre la matèria orgànica que contenen amb dissolvents orgànics, i després mitjançant una destil·lació es separen els dos components.

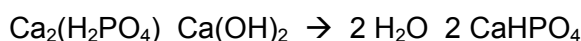
Els ossos desengreixats, es poden utilitzar directament com a adob després de ser triturats, reduir-los a superfosfats o bé fer-ne carbó actiu.

També es pot dissoldre la part mineral enlloc de la matèria orgànica, d'aquesta manera ens queda la gelatina que es fa servir per fabricar coles. Com a dissolvent es fa servir l'HCl que dóna com a productes finals l'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i el CaCl<sub>2</sub> i la recuperació del fosfat tricàlcic es fa amb lletada de calç.

Així s'obté el fosfat precipitat, que és un fosfat bicàlcic i que al principi només era un subproducte en la fabricació de coles, i actualment s'obté per millorar fosfats minerals de poca riquesa o bé que contenen impureses. La reacció que té lloc és:



separant-se per filtració el residu insoluble i que es tracta amb lletada de calç:



Es filtra, s'asseca, es premsa i ja es pot fer servir directament com a adob, doncs té l'avantatge respecte el superfosfat que té més estabilitat i riquesa (40% de  $P_2O_5$ ). A més, s'obté amb un tamany de gra molt fi, la qual cosa facilita la seva distribució pel sòl.