

**EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE RECUPERACIÓN
DEL FÓSFORO APROVECHABLE EN LOS LIXIVIADOS
DE FOSFOYESO DE TRIPOLIVEN C.A.**



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE MAESTRÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



**EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE RECUPERACIÓN DEL
FÓSFORO APROVECHABLE EN LOS LIXIVIADOS
DE FOSFOYESO DE TRIPOLIVEN C.A.**

AUTOR: ING. SAMANTHA MONTICELLI

TUTOR: MSc. RAFAEL DAUTANT

VALENCIA, JULIO DE 2015



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE MAESTRÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



**EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE RECUPERACIÓN DEL
FÓSFORO APROVECHABLE EN LOS LIXIVIADOS
DE FOSFOYESO DE TRIPOLIVEN C.A.**

AUTOR: ING. SAMANTHA MONTICELLI

Trabajo presentado ante el Área de Estudios de Postgrado de la Universidad de Carabobo para optar al título de Magíster en Ingeniería Ambiental

VALENCIA, JULIO DE 2015



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE MAESTRÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



**EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE RECUPERACIÓN DEL
FÓSFORO APROVECHABLE EN LOS LIXIVIADOS
DE FOSFOYESO DE TRIPOLIVEN C.A.**

AUTOR: ING. SAMANTHA MONTICELLI

Aprobado en el Área de Estudios de Postgrado de la Universidad de
Carabobo por Miembros de la Comisión Coordinadora del Programa:

VALENCIA, JULIO DE 2015



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE MAESTRÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



VEREDICTO

Nosotros, Miembros del Jurado designado para la evaluación del Trabajo de Grado titulado: “Evaluación de alternativas de recuperación del fósforo aprovechable en los lixiviados de fosfoyeso de Tripoliven C.A.”; presentado por: Ing. Samantha Monticelli, para optar al Título de Magíster en Ingeniería Ambiental, estimamos que el mismo reúne los requisitos para ser considerado como aprobado.

VALENCIA, JULIO DE 2015

DEDICATORIA

A Dios, porque me ha dado fuerza y determinación y me ha ofrecido todas las oportunidades que he necesitado en el tiempo preciso.

A mi familia, porque siempre están ahí para mí y están orgullosos de los logros que he alcanzado gracias a su apoyo incondicional.

A mis amigos, porque me animan a seguir adelante y a luchar por mis sueños.

A la Junior Chamber International, porque me ha brindado una visión distinta del mundo y de las cosas que realmente importan.

A Tripoliven, C.A., porque es la segunda vez que me permiten realizar investigaciones en sus instalaciones y he aprendido mucho de todo su equipo y sus procesos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a TRIPOLIVEN C.A., por la colaboración, asesoría, asistencia técnica y el aporte de todos los recursos necesarios para efectuar el presente Trabajo de Grado. A Juan Carlos Suárez, por iniciar la idea y dar el primer impulso para que se llevara a cabo esta investigación; a la Gerencia de la empresa permitir realizar este trabajo en las instalaciones de la empresa.

Agradezco al Área de Estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería por ofrecer esta maestría tan importante y a todos los profesores que nos motivan a realizar cambios positivos a través de la Ingeniería Ambiental. Agradezco especialmente a la profesora Auxilia Mallia por brindar todas las herramientas metodológicas necesarias y por el apoyo para la aprobación del proyecto y en la estructuración del Trabajo de Grado; y al profesor Rafael Dautant por aceptar la tutoría del trabajo y por su colaboración científica y recomendaciones como experto en el área.

Agradezco inmensamente al equipo del laboratorio que me ayudó en toda la etapa de experimentación; gracias especiales a Luis Prince, Belkis Guerra, José Mollegas y por supuesto Andris Soto, la experta en absorción atómica. De último, pero no por menos, gracias José Luis Pérez, Ing. de Procesos de Tripoliven, C.A., por hacer todo esto posible; gracias a su ayuda incondicional y paciencia le di forma poco a poco a la investigación y asimismo estuvo pendiente de cada detalle del trabajo.

RESUMEN

EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE RECUPERACIÓN DEL FÓSFORO APROVECHABLE EN LOS LIXIVIADOS DE FOSFOYESO DE TRIPOLIVEN C.A.

Elaborado por: Ing. Samantha Monticelli

Tutor: Ing. Rafael Dautant

Valencia, Marzo de 2015

El presente trabajo de grado tuvo como objetivo general evaluar las alternativas de recuperación del fósforo aprovechable en los lixiviados de fosfoyeso de Tripoliven, C.A. con la finalidad de reducir un pasivo ambiental a través de un tratamiento y aprovechar los productos de dicho proceso. Con este estudio experimental de tipo investigación evaluativa, se adquieren las bases para realizar la ingeniería en detalle de una planta de recuperación de fósforo a partir de los lixiviados de fosfoyeso de la empresa.

Para el cumplimiento del objetivo general, se plantearon los siguientes objetivos específicos: Caracterizar los lixiviados de la laguna de fosfoyeso, establecer experimentalmente las condiciones y parámetros de operación para la recuperación de fósforo aprovechable mediante dos alternativas: precipitación con cal y formación de estruvita, seleccionar la alternativa de recuperación, diseñar los principales equipos del proceso, y por último evaluar la relación beneficio-costos del proceso. Para lograrlo: Se realizaron estudios bibliográficos sobre esquemas de procesos de tratamiento de lixiviados de fosfoyeso y experimentos con los equipos disponibles en el laboratorio de la empresa, cubriendo las etapas de reacción, sedimentación y separación; asimismo se requirió realizar un balance de agua y materiales del reservorio de fosfoyeso, para cumplir con el resto de los objetivos.

Entre las conclusiones más resaltantes se tiene que: Es viable la precipitación de estruvita a partir de los lixiviados de fosfoyeso de la empresa, utilizando para ello hidróxido de amonio y cloruro de magnesio en relaciones molares 1:1:1,6 para P:Mg:NH₄ y un pH un poco mayor a 7,5; es posible la precipitación de fosfato de calcio a partir de los lixiviados de fosfoyeso de la empresa utilizando como reactivo cal hidratada a una relación porcentual cal-lixiviado de 1,25 y con un pH mayor de 9; se logró una recuperación de fósforo del 59,2% para con el método de formación de estruvita y se logró una recuperación de fósforo del 100,33% con el método de adición de cal hidratada; se eligió la alternativa de precipitación con cal y la planta diseñada es capaz de tratar 61,675 TMH de agua de lixiviados; y finalmente, la relación beneficio-costos al tercer año del proyecto es igual a 3,45.

Palabras clave: fósforo aprovechable, lixiviado, alternativas de recuperación, precipitación de estruvita, precipitación con cal.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. EL PROBLEMA	
Planteamiento del problema	2
Formulación del problema	8
Objetivos	9
Objetivo general	10
Objetivos específicos	10
Justificación de la investigación	10
Alcance de la investigación	12
CAPÍTULO II. MARCO REFERENCIAL	
Antecedentes	13
Fundamentos teóricos	15
Tratamiento de lixiviados	15
Importancia de la eliminación, recuperación de fósforo	15
Métodos de recuperación de fósforo	17
Uso de la estruvita como fertilizante	19
Laguna de fosfoyeso	19
Bases teóricas de la operación del reservorio de yeso	22
Elementos químicos peligrosos en las rocas fosfóricas	29
Precipitación de fluoruros	34
Precipitación de fosfatos	35
Equipo de agitación	37
Sedimentadores	39
Lecho de secado	41

La razón beneficio-costo	43
Marco normativo legal	46
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	
Tipo y diseño de investigación	52
Faces de la investigación	53
Técnicas de recolección y análisis de la información	61
CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	
Caracterización de los lixiviados de la laguna de fosfoyeso	62
Establecimiento experimental de las condiciones y parámetros de operación para la recuperación de fósforo aprovechable mediante dos alternativas: precipitación con calcio y formación de estruvita	
Formación de estruvita	66
Precipitación con calcio	60
Selección de la alternativa de recuperación	93
Diseño de los principales equipos del proceso	96
Balance de agua y materiales en reservorio de fosfoyeso	96
Evaluación de las características de los productos del tratamiento	102
Diseño de los principales equipos	106
Evaluación de la relación beneficio-costo del proceso	108
CONCLUSIONES	113
RECOMENDACIONES	114
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	116
ANEXOS	120

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Típica composición de agua de laguna.	22
Tabla2. Análisis químico de elementos potencialmente peligrosos en rocas fosfóricas sedimentarias.	31
Tabla 3. Análisis para la caracterización de lixiviados	53
Tabla4. Características químicas y fisico-químicas del lixiviado	64
Tabla 5. Diseño experimental y valores de pH obtenidos para la formación de estruvita	68
Tabla 6. Diseño experimental y valores de pH obtenidos para la precipitación con calcio	72
Tabla 7. Porcentajes de remoción de los elementos analizados en sobrenadantes del grupo de experimentos de formación de estruvita	73
Tabla 8. Porcentajes de remoción de los elementos analizados en sobrenadantes del grupo de precipitación con calcio	73
Tabla 9. Matriz de jerarquización de pugh para la selección de la alternativa de recuperación	94
Tabla 10. Matriz de ponderación para la selección de la alternativa de recuperación	95
Tabla 11. Flujos de agua de lluvia y evaporación	98
Tabla 12. Propiedades del fosfoyeso en el reservorio en mg/L	102
Tabla 13. Propiedades-características del retrogradado enviado al reservorio	103
Tabla 14. Propiedades del lixiviado y el producto del tratamiento limitantes en normativas	104
Tabla 15. Propiedades del lodo	105

Tabla 16. Inversión inicial	109
Tabla 17. Costos operacionales primer año del proyecto	110
Tabla 18. Costos de equipos y edificación	111
Tabla 19. Impuestos sobre la renta	111
Tabla 20. Flujos monetarios y relación beneficio-coste	112

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama del proceso de producción de ácido fosfórico	3
Figura 2. Diagrama de bloques de planta TPF en Tripoliven C.A.	4
Figura 3. Diagrama de bloques de la planta de productos asociados al yeso (PAY)	6
Figura 4. Esquema actual del manejo de efluentes y material recuperable (yeso)	7
Figura 5. Ubicación del reservorio de yeso	7
Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de recuperación de fosfato de calcio con reactor de lecho fluidizado	19
Figura 7. Operación típica de un reservorio de yeso	24
Figura 8. Balance de masa de un sistema de enfriamiento y disposición de yeso	28
Figura 9. Medidas de un agitador de turbina	37
Figura 10. Número de potencia N_p frente a frente al número de Reynolds N_{re} para turbinas de seis palas	38
Figura 11. Tanque rectangular alargado con rastra para lodo	39
Figura 12. Trayectoria del efluente y lodos en tanques circulares de sedimentación con: (a) alimentación perimetral y (b) alimentación central	39
Figura 13. Lecho de secado de arena	42
Figura 14. Vista de la laguna de lixiviados (izquierda) y la tubería del sistema de bombeo (derecha)	53
Figura 15. Montaje experimental: (A) Rotor, (B) Plancha, (C) Sistema de filtración	55
Figura 16. Modelo de la matriz de jerarquización de Pugh	56
Figura 17. Modelo de la matriz de ponderación	57

CAPITULO IV.	29
Figura 18. Balance de masa experimento EX1 primera reacción	74
Figura 19. Balance de masa experimento EX1 segunda reacción	75
Figura 20. Balance de masa experimento EX2 primera reacción	76
Figura 21. Balance de masa experimento EX2 segunda reacción	77
Figura 22. Balance de masa experimento EX3 primera reacción	78
Figura 23. Balance de masa experimento EX3 segunda reacción	79
Figura 24. Balance de masa experimento EX4 primera reacción	80
Figura 25. Balance de masa experimento EX4 segunda reacción	81
Figura 26. Balance de masa experimento EX5 primera reacción	82
Figura 27. Balance de masa experimento EX5 segunda reacción	83
Figura 28. Balance de masa experimento Di-Ca1 primera reacción	85
Figura 29. Balance de masa experimento Di-Ca1 segunda reacción	86
Figura 30. Balance de masa experimento Di-Ca2, sobrenadante obtenido	87
Figura 31. Balance de masa experimento Di-Ca2, lodo obtenido y simulación de secado	88
Figura 32. Balance de masa experimento Di-Ca3	89
Figura 33. Balance de masa experimento Di-Ca4	90
Figura 34. Balance de masa experimento Di-Ca5	91
Figura 35. Ensayo para determinación de pH al 100% en agitación continua	92
Figura 36. pH en función a la cantidad de cal añadida	92
Figura 37. Esquema actual de manejo de efluentes y material recuperable (yeso)	97
Figura 38. Imagen satelital del reservorio y toda la empresa (izquierda) y de la laguna de lixiviados (derecha)	98
Figura 39. Balance de materiales en el reservorio con un consumo de roca fosfática de 20 TM/h, en kg/h	100

Figura 40. Balance de masa del proceso de tratamiento a escala industrial	101
Figura 41. Características del sedimentador de sección circular	106
Figura 42. Características del reactor de cal	107
Figura 43. Características del lecho de secado	107
Figura 44. Costos de mano de obra, materia prima, servicios y beneficios	110



INTRODUCCIÓN

El agua de laguna asociada a pilas de fosfoyeso contiene numerosos contaminantes y es fuertemente ácida. La química del tratamiento de este tipo de aguas es relativamente compleja. Se requieren investigaciones experimentales para determinar las condiciones más adecuadas de tratamiento para un determinado tipo de lixiviado fosfatado.

El propósito del presente trabajo es evaluar alternativas de recuperación del fósforo aprovechable en los lixiviados de fosfoyeso de Tripoliven C.A. Para el desarrollo de este objetivo se caracterizó el lixiviado de fosfoyeso de la laguna de captación, se analizaron las tecnologías disponibles en el mercado y las investigaciones que se han realizado, se establecieron experimentalmente las condiciones de operación a escala banco, se escogió la alternativa de recuperación del fósforo y se diseñaron los principales equipos. Finalmente se determinó la relación beneficio-costos del proyecto.

Esta investigación proveerá a la empresa de un proceso económicamente viable y eficiente para el tratamiento de agua de lixiviados de fosfoyeso mientras se recuperan compuestos fosfatados útiles. La misma está estructurada en cuatro capítulos: En el primero se describen las necesidades de la empresa de tratamiento y recuperación del fósforo de los lixiviados que genera el subproducto de la producción de ácido fosfórico; también se indican los objetivos generales y específicos que se pretenden alcanzar en el trabajo, se dan a conocer las razones que justifican la investigación y el alcance. El segundo capítulo comprende el marco teórico-referencial donde se plantean los antecedentes que sirven de guía para el logro de los objetivos planteados, además de los fundamentos teóricos relacionados con la recuperación del fósforo y el manejo de lixiviados de fosfoyeso. En el tercer capítulo se presenta el marco metodológico que describe la naturaleza y tipo de investigación según los cuales se basa el presente proyecto y se plantean los distintos pasos secuenciales que se aplicaron para cumplir con los objetivos propuestos. En el cuarto se analizan y exponen todos los resultados de la investigación. Al final del trabajo se expresan las conclusiones y recomendaciones.



CAPÍTULO 1

EL PROBLEMA

En la siguiente sección se presenta la problemática a tratar, evidenciando el propósito del presente trabajo de maestría. Además, se expone el objetivo general y los objetivos específicos. De igual forma, se explican los motivos que justifican la investigación.

Planteamiento del Problema

La empresa TRIPOLIVEN C.A. está ubicada en la carretera Morón-Coro en el sector de empresas mixtas, estado Carabobo, Venezuela. Se fundó en el año 1972 e inició operaciones el 01 de junio de 1977 ofreciendo al mercado polifosfatos de sodio para la industria de detergentes principalmente. A partir del año 2002, la empresa comienza a diversificarse y pone a disposición de sus clientes nuevos productos derivados de fosfatos, entre los cuales destacan fertilizantes y suplementos para alimentación animal. Desde su concepción, la empresa cuenta con una planta de producción de tripolifosfato de sodio (TPF) y de ácido fosfórico, esta última es de vital importancia para el resto de los procesos productivos que allí se generan.

En la planta de producción de ácido fosfórico utilizan roca fosfática como materia prima; la cual se hace reaccionar con ácido sulfúrico (H_2SO_4) en un medio acuoso de ácido fosfórico diluido para así obtener finalmente ácido



fosfórico al 28% de pentóxido de fósforo (H_3PO_4) y sulfato de calcio dihidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), mejor conocido como yeso. Las etapas de la producción de ácido fosfórico se indican en la figura 1. Primeramente la roca fosfática debe ser molida hasta lograr el tamaño de partícula adecuado para la reacción con ácido sulfúrico. Se denomina “ataque” a la reacción de ácido sulfúrico con la roca fosfática para producir ácido fosfórico y yeso. Del proceso de reacción se genera una suspensión (ácido fosfórico y yeso) la cual es enviada a un proceso de filtración donde se separa el yeso y otras impurezas sólidas del ácido fosfórico obtenido en la etapa de ataque. En la etapa de filtración el yeso es lavado con agua de procesos proveniente de la Planta de Servicios Industriales para así recuperar la mayor cantidad de fósforo ocluido en él. Posteriormente sigue un tratamiento químico para eliminar impurezas y ajustar la acidez sulfúrica libre en el mismo. Una parte del ácido fosfórico producido es utilizado como materia prima para fabricación de otros productos y otra parte es enviada a un proceso de concentración a través de un sistema de calentamiento y evaporación.

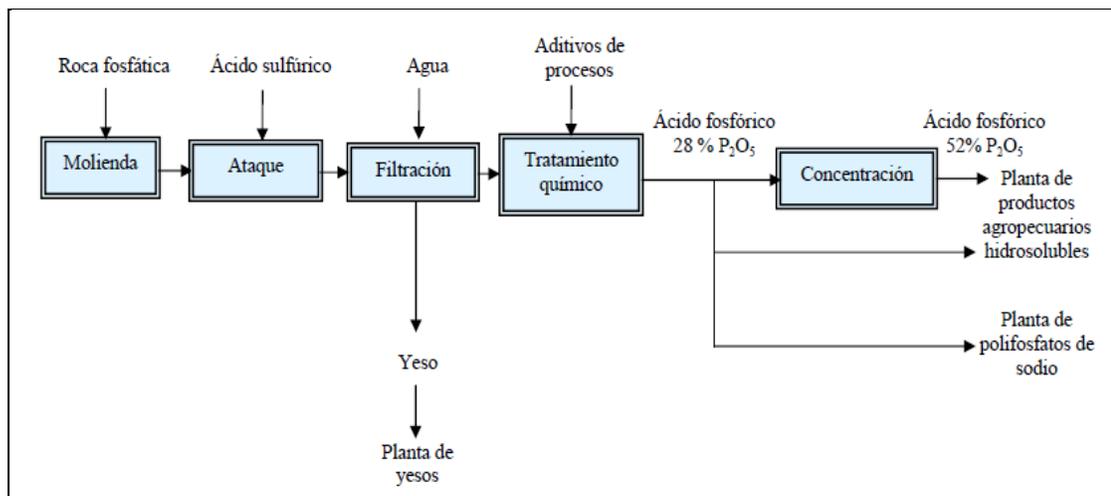


Figura 1. Diagrama del proceso de producción de ácido fosfórico

Aproximadamente del 10 al 15% del yeso generado se utiliza como materia prima para elaborar fertilizantes edáficos, y el resto se dispone en un reservorio. Es importante resaltar que el valor del ácido fosfórico se mide en



función del contenido o concentración de P_2O_5 (pentóxido de fósforo) quien representa la unidad activa del ácido; es decir, el ácido fosfórico resulta de una disolución acuosa de pentóxido de fósforo donde el contenido de agua se hace despreciable. (García, 2009).

La producción de polifosfatos de sodio (Planta TPF) requiere de una primera etapa de tratamiento en la cual al ácido fosfórico al 28% en P_2O_5 proveniente de la planta de ácido fosfórico, se le reduce el contenido en ácido sulfúrico y se efectúa la eliminación total de los sólidos en suspensión del mismo. Posteriormente es enviado a una etapa de neutralización donde se hace reaccionar el ácido fosfórico con sosa y/o carbonato de sodio para obtener una mezcla de fosfato disódico y monosódico. Conforme se añade el álcali el pH va subiendo, produciéndose así la precipitación de las impurezas metálicas en forma de fosfatos; este precipitado se denomina “retrogradado”, y el mismo se separa de la mezcla de ortofosfatos por filtración y es dispuesto en el reservorio de yeso. Posteriormente se concentra el orto, se calcina y muele. (Ver figura 2)

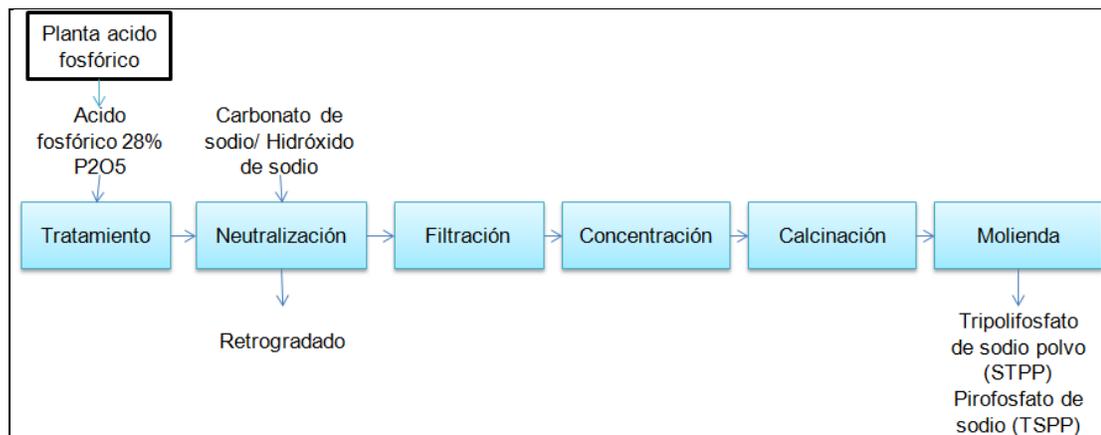


Figura 2. Diagrama de bloques de planta TPF en Tripoliven C.A.

Tripoliven C.A. también cuenta con las plantas URFOS, PAY y AGRO-P, que suplen al mercado de fertilizantes. De la planta URFOS se obtiene como producto terminado cristales de urea fosfato destinados al mercado de



fertilizantes hidrosolubles y alimentación animal; por otra parte se obtiene un sub-producto denominado licor de urea fosfato (LUF) el cual es procesado en las plantas PAY y Agro-P. De AGRO-P se obtiene un producto fosfatado de gran importancia y cuyo proceso se utiliza en la actualidad para recuperación de fósforo de aguas residuales. En planta PAY se aprovecha parte del subproducto de la Planta de Ácido Fosfórico para la fabricación de fertilizante granulado.

Planta PAY consta de dos etapas principales para el tratamiento del yeso: secado y granulación. En esta última el producto es enriquecido con nitrógeno y fósforo proveniente del LUF de la planta URFOS. En la figura 3, se esquematizan todas las secciones del proceso. En la primera sección o sección de acondicionamiento, el yeso es secado en un secador vertical a partir de los gases generados en una cámara de combustión; le sigue la sección de granulación en un tambor rotatorio, la sección de secado en un secador de tambor horizontal y la sección de clasificación en una criba que separa los granos óptimos de los finos y de los gruesos, estos últimos son molidos y luego reciclados al proceso de granulación junto con granos los finos y parte de los óptimos si el sistema lo requiere. Además, la planta consta de una sección de lavado de gases y la recuperación de polvos del granulador y de la etapa de secado del producto granulado.

En la figura 3 se observa que el licor de lavado es enviado al reservorio, aquí se la mayor cantidad de yeso producido en la planta de ácido fosfórico, con la previa mezcla en un tanque que recibe efluentes de lavado de gases y de recuperación de polvos, aguas recuperadas en los diferentes procesos y agua salobre. El mismo también recibe el subproducto de la planta de TPF, es decir, el retrogradado.

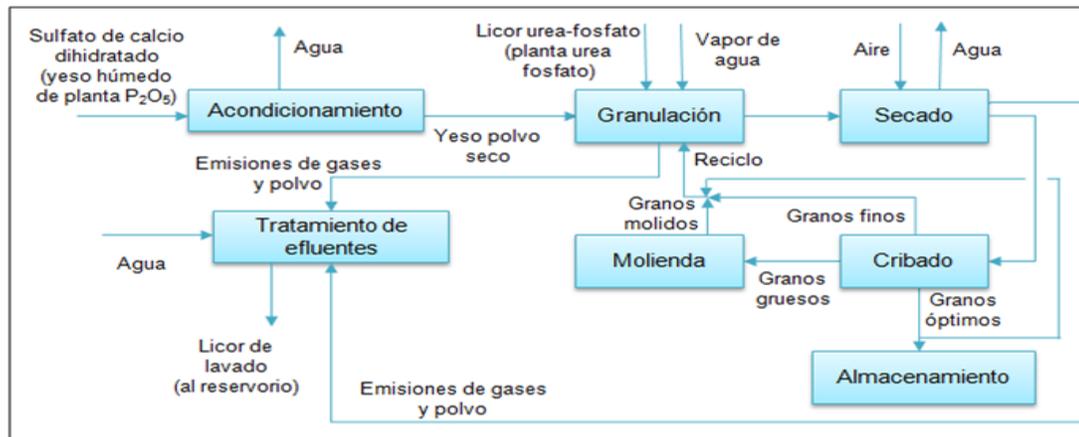


Figura 3. **Diagrama de bloques de la planta de productos asociados al yeso (PAY)**

Los lixiviados del reservorio se concentran en una laguna (especialmente impermeabilizada) por escorrentía y son bombeados nuevamente hacia la parte superior del reservorio. El balance del reservorio, que data del año 2007, se puede observar en la figura 4 y la ubicación del mismo dentro de la empresa en la figura 5.

Estos lixiviados acarrear un problema ambiental para la empresa si se siguen acumulando, puesto a que ocurre una infiltración con la posible escorrentía al mar (contaminación de las aguas subterráneas). Además, en la empresa se han analizado varios puntos de los aliviaderos de agua de lluvia (canales), en los cuales se sobrepasan los límites normados para fluoruros y fósforo y el pH es inferior al rango permitido. Y por último la gran cantidad de lixiviados genera un desbalance de agua en la empresa produciéndose altos consumos de agua salobre para la vehiculación del yeso hacia el reservorio.

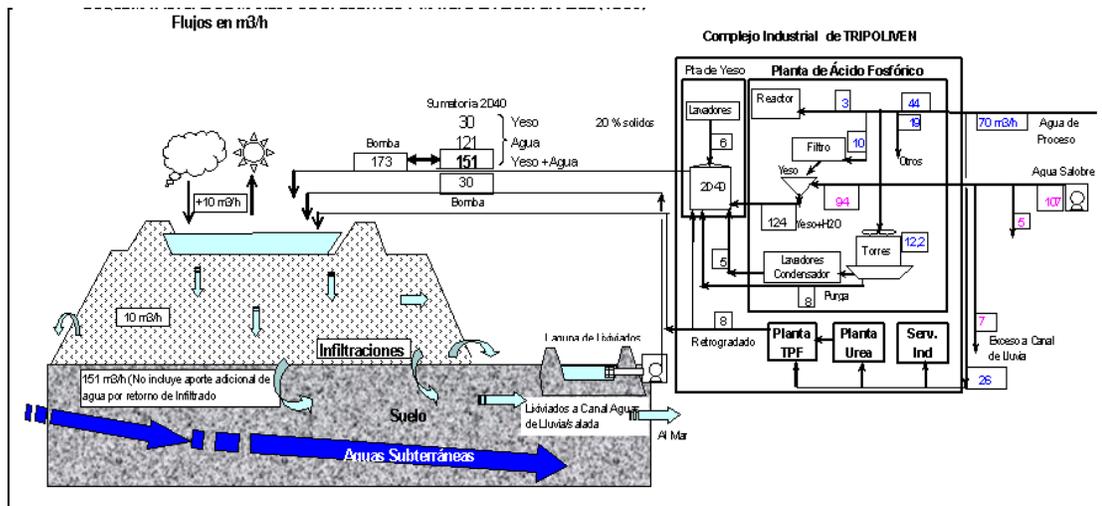


Figura 4. Esquema actual del manejo de efluentes y material recuperable (yeso). Nota. Datos tomados de Suministros Barreiro (2007)



Figura 5. Ubicación del reservorio de yeso. Nota. Datos tomados de Suministros Barreiro (2007)



Formulación del Problema

En miras principalmente de remediar el problema ambiental que representan sus lixiviados industriales y del aprovechamiento del fósforo contenido en los mismos, Tripoliven C.A. se ve en la necesidad de desarrollar un proceso de tratamiento de los lixiviados que permita cumplir con los parámetros de la normativa legal para descargas de agua, y al mismo tiempo obtener un producto final o aprovechable en alguno de sus procesos.

Al presente Tripoliven C.A. desecha sus subproductos: yeso y retrogradado, en una laguna que genera lixiviados con muchas impurezas, muy bajo pH, y alto contenido en fósforo, el cual puede ser aprovechado. Estos lixiviados son constantemente recirculados a la laguna, lo que evita que se acumulen grandes cantidades en los sistemas de recolección inferiores. Sin embargo, cada vez es mayor la producción de productos en Tripoliven C.A. y por lo tanto se generan mayores cantidades de subproductos también, lo cual hace inevitable la puesta en marcha de un proyecto especial que alivie los caudales de lixiviados generados actualmente.

Casi toda la información disponible en la empresa sobre el reservorio data del año 2007. Entre los documentos se tiene: estudios de suelos y de topografía del área de disposición de yeso de Tripoliven C.A., caracterizaciones físico-químicas de lixiviados procedentes del reservorio de Tripoliven C.A., diagramas de flujo de procesos, mediciones de flujo en balances de agua y equipos de bombeo relacionados con balance de agua.

Las premisas para la ingeniería conceptual del tratamiento más adecuado de los lixiviados de la empresa son las siguientes: El lixiviado producto de mezclas entre los efluentes de Planta TPF (retrogradado) y Planta Ácido Fosfórico (yeso) no puede usarse en lavado de la torta de yeso en la etapa



de filtración puesto a que presenta un pH mayor a 3; el flujo y contenido de sólidos del retrogrado es marginal respecto al de yeso generado en la planta de ácido fosfórico.

Tripoliven C.A. desea tratar los lixiviados industriales ricos en fósforo para incluir esta línea en sus descargas luego de la recuperación de compuestos útiles comercialmente, o con la finalidad de que sean aprovechados en algún proceso productivo de la empresa. Igualmente, se desea lograr la disposición final adecuada de los lodos sobrantes o no aprovechables que se generen en el tratamiento de efluentes. Es mandatorio el cumplimiento de la normativa ambiental nacional para el diseño conceptual del proceso de tratamiento de lixiviados.

Es política de Tripoliven C.A. mejorar continuamente sus procesos rigiéndose por el principio de contribuir al mantenimiento de un entorno sostenible; asimismo, ha adquirido varias certificaciones, entre las más relevantes: la ISO 9001 y la permisología R.A.C.D.A. de todos sus productos. Por estas razones, la empresa ha manejado varios escenarios de mejora del reservorio (proyectos no detallados) en cuanto a una descarga segregada de efluentes, impermeabilización del reservorio y sistema cerrado de agua entre planta de fosfórico, laguna de yeso, obras de recolección de drenajes y de estabilización de taludes. No obstante, es oportuna la búsqueda de alternativas tecnológicas del tratamiento de lixiviados y la posterior elección de la más adecuada para la organización.

El presente trabajo de investigación inquiera entonces en estudiar un tratamiento para los lixiviados de fosfoyeso de TRIPOLIVEN, C.A., que a su vez permita recuperar el fósforo aprovechable en uno o varios de sus procesos productivos o como producto final.



Objetivos

Objetivo general

Evaluar alternativas de recuperación del fósforo aprovechable en los lixiviados de fosfoyeso de Tripoliven C.A.

Objetivos específicos

1. Caracterizar los lixiviados de la laguna de fosfoyeso.
2. Establecer experimentalmente las condiciones y parámetros de operación para la recuperación de fósforo aprovechable mediante dos alternativas: precipitación con cal y formación de estruvita.
3. Seleccionar la alternativa de recuperación.
4. Diseñar los principales equipos del proceso.
5. Evaluar la relación beneficio-costos del proceso.

Justificación de la investigación

La presencia de fosfato disuelto en efluentes y aguas residuales es una problemática de largo plazo. El fósforo es un recurso no renovable y un macronutriente no sustituible e importante, existiendo en la naturaleza como fosfatos en varias formas inorgánicas u orgánicas, y dentro del rango desde el más simple hasta el más complejo en términos de estructura molecular. Debido a que el fósforo es esencial para todos los procesos biológicos, existe preocupación de que la actual demanda y explotación (la producción anual total de cerca de 20 millones de toneladas de fósforo, derivadas de cerca 140 millones de toneladas de concentrados de roca) de este recurso no renovable no es sustentable.



Casi todo el fósforo usado globalmente es minado de un número relativamente pequeño de depósitos explotables comercialmente, y ha sido estimado que las reservas de fósforo económico globales pueden perdurar por alrededor de 100 años con la rapidez actual de extracción. Por lo tanto, los recursos de fósforo del mundo están limitados y deben ser usados eficientemente en una forma sustentable.

Adicionalmente, apartando el aspecto de que no es renovable, hay una necesidad de mejorar el manejo del fósforo, particularmente desde la perspectiva de protección ambiental, por ejemplo, el enriquecimiento del fósforo en aguas servidas está asociado con proliferación de algas dañinas que afectan la salud y vitalidad de tierras húmedas y ambientes marinos.

Consiguientemente, existe una necesidad pronunciada para desarrollar métodos que incrementen la expectativa de vida de los recursos limitados de fósforo del mundo. Es decir, hay una necesidad en el desarrollo de métodos de recuperación y reciclaje del fósforo de efluentes industriales y aguas residuales. (Bowers, 2013)

Las aguas de lagunas de fosfoyeso son aguas residuales del subproducto de la producción del ácido fosfórico. Éstas están contaminadas con una variedad de especies químicas incluyendo fosfatos, fluoruros y sílice. Estas aguas también son altamente ácidas. Las lagunas que contienen grandes cantidades de lixiviados de fosfoyeso representan riesgos significantes para el ambiente.

El presente trabajo de investigación representa una innovación ambiental puesto a que actualmente no existe en el país un estudio para el proceso completo de tratamiento de lixiviados que además recupere fósforo, lo cual resulta beneficioso no sólo económicamente sino también para solventar una preocupante problemática ambiental.



Asimismo, la información generada será de gran utilidad para las empresas químicas, especialmente de producción de ácido fosfórico y/o fertilizantes, que se vean en la necesidad de tratar sus lixiviados para cumplir con los parámetros de descargas según normativa legal.

Desde el punto de vista académico, la Universidad de Carabobo quedará dotada con información referente a nuevas tecnologías de tratamiento de lixiviados que además recupera una sustancia no renovable y su aplicación en una industria nacional.

Alcance de la investigación

La investigación se enfocará a nivel experimental en dos alternativas de proceso recomendadas en la actualidad por referencias bibliográficas recientes. El diseño y evaluación económica se efectuarán con la alternativa escogida según los resultados experimentales. Este diseño de equipos principales corresponde a una ingeniería conceptual-básica, donde pueden seleccionarse algunos equipos y/o accesorios. La evaluación económica se refiere al análisis o conclusiones de acuerdo a la razón beneficio-costos.





CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

En esta sección se presentan los trabajos especiales, investigaciones y proyectos que poseen fines semejantes a los perseguidos en la investigación y sirven de sustento a la misma. Estos se describen brevemente exponiendo sus objetivos y conclusiones más relevantes. Así mismo, se exponen los fundamentos teóricos y nociones básicas que rigieron la realización del presente trabajo.

Antecedentes

Cote (2013) elaboró en Canadá una investigación patentada como *Treatment of phosphate-containing wastewater (United States Patent 20130062289A1)*. Un método para el tratamiento de agua residual con contenido en fosfato, como el agua de laguna de fosfoyeso. El método incluye las etapas de: (a) adición del primer catión (sodio) al agua residual para precipitar fluorosilicato de sodio, utilizando para ello hidróxido de sodio o carbonato de sodio a un pH igual a 2; (b) adición de un segundo catión (calcio) al agua residual para precipitar fluoruro con una concentración de calcio de 0,08 a 0,16 mol/L en exceso de demanda estequiométrica (se puede utilizar cal), requiere tiempo de residencia de dos horas con un pH entre 3,5 y 4 y luego de 20 a 30 minutos a pH 5,5; (c) aumento de pH del agua residual entre 7 y 7,5 con hidróxido de sodio, luego de añadir estequiométricamente hidróxido de amonio para finalmente precipitar el



segundo catión con un tiempo de residencia de una hora (relación molar de 0,7-0,9:1); (d) remoción de sílice residual, envejeciendo y mezclando vigorosamente durante 8 a 12 horas; y (e) precipitación de fosfato en la forma de fosfato de amonio magnesio en un reactor de lecho fluidizado con condiciones de supersaturación con una rata de 2 a 5 y adicionando amonio y magnesio.

Bowers (2013) concebió en Estados Unidos una investigación titulada *Process and system for recovering phosphorus from wastewater (United States Patent 20130196403A1)*. Esta invención proporciona métodos y sistemas para el tratamiento de aguas residuales y la producción de fósforo inorgánico. En los mismos, el fósforo inorgánico se forma a partir del fósforo en el agua residual por la combinación de una línea de líquido rico en fósforo y magnesio con amoníaco. Este líquido es un producto directo de la liberación de fósforo y magnesio a partir de microorganismos en el agua residual.

Astlay (2011) realizó en Estados Unidos una investigación titulada *Process for treating Pond water (United States Patent 20110127223A1)*. El trabajo consistió en un proceso para el tratamiento de agua de laguna fosfoyeso de una planta de ácido fosfórico donde una creciente recuperación de valores de fósforo del afluente de agua de laguna es lograda a través de la dilución del agua de laguna inicial con agua clarificada de la etapa de generación del producto y/o la etapa final del agua clarificada. El reciclaje de estas aguas para diluir la alimentación de agua de laguna mitiga o elimina el problema de formación de gel sílica y la precipitación que ocurre cuando aguas de laguna no diluidas son procesadas. Además, la dilución reduce las pérdidas de fosfato en la primera precipitación con cal o sólidos de rechazados de la etapa de neutralización, por lo tanto aumentando la producción de fosfato dicálcico o fosfato de magnesio amonio o fosfatos de magnesio potasio.



Luke (2009) efectuó en Estados Unidos una investigación patentada como *Industrial waste water treatment process (United States Patent 007491333B1)*. Se trata de un proceso para el tratamiento de aguas residuales industriales provenientes del proceso de producción de ácido fosfórico con dos etapas de reacción con cal. El proceso incluye los pasos de mezclado de las aguas residuales parcialmente tratadas que contengan impurezas precipitadas con un agente de floculación en una cuenca de floculación. El tratamiento de aguas industriales según este proceso permite la eliminación de impurezas tal que el agua sea apta para su reutilización interna en una planta de ácido fosfórico operativa o liberación.

Fundamentos teóricos

Tratamiento de lixiviados

El lixiviado, esto es, es el líquido contaminado que drena de un relleno, varía ampliamente en cuanto a su composición, según la antigüedad del relleno y del tipo de residuos que contiene. La variabilidad en cuanto a la cantidad y calidad del lixiviado de un lugar a otro, y en cada relleno a medida que las estaciones cambian y el relleno envejece, hace del tratamiento del lixiviado un problema mucho más difícil que el tratamiento de aguas residuales municipales. El análisis del lixiviado proporciona la información básica para seleccionar los procesos unitarios. Para tratar lixiviados bien estabilizados ($DBO/DQO < 0,1$) no son aplicables los tratamientos aerobios ni anaerobios y se necesitan métodos físico-químicos. (Glynn, 1999)

Importancia de la eliminación, recuperación de fósforo

El gran desarrollo demográfico e industrial alcanzado en los últimos años ha dado lugar a un aumento de la contaminación de las aguas. Las grandes



descargas de nutrientes a las aguas naturales han contribuido a aumentar el problema de la eutrofización en las mismas, provocando grandes consecuencias en la vida acuática, así como en el suministro de agua tanto para uso industrial como doméstico. Por otra parte, el fósforo es un recurso limitado que se supone se agotará en el siglo XXI. La recuperación del fósforo de las aguas residuales supondría las siguientes ventajas:

- Reducción de los volúmenes de fangos generados en el tratamiento de aguas residuales y en la producción de cenizas debido a la incineración de los fangos, reduciendo por tanto los costes y el impacto medioambiental de deposición en vertedero.
- Reducción de reactivos químicos empleados en estaciones depuradoras de aguas residuales.
- Protección de las aguas superficiales a través de la mejora de los tratamientos.
- Producción de detergentes y fertilizantes a partir de una materia prima reciclada.
- Reducción del uso de rocas fosfáticas (siendo éstas una fuente no renovable).

Los métodos actualmente aplicados en estaciones depuradoras de aguas residuales para eliminar el fósforo no reciclan el fósforo en un producto realmente utilizable, porque el fósforo es eliminado junto con otros productos residuales, algunos de los cuales son tóxicos. Los fosfatos no solubles son entonces enterrados en vertederos después de la incineración de la materia orgánica o son usados como compost, si la instalación de tratamiento es capaz de eliminar los patógenos humanos y el resto de los compuesto tóxicos. (Pastor, 2006)



Métodos de recuperación de fósforo

La recuperación se entiende como la extracción de las sustancias o recursos valiosos contenidos en los subproductos. Normalmente se realiza mediante tratamiento previo importante y se utiliza posteriormente con otra finalidad a la original. (Castells, 2000). Cuando se hace referencia a la recuperación del fósforo aprovechable, se trata del fósforo que se puede reutilizar y para el caso de lixiviados, es el que se encuentra en forma soluble.

Los métodos convencionales típicamente aplicados en instalaciones de tratamiento de aguas residuales municipales e industriales son los siguientes:

- Remoción biológica de nutrientes: El fósforo se incorpora a la biomasa y es removido por la vía del lodo activado residual. La provisión de una zona anaeróbica en el bio-reactor del lodo activado permite la remoción de fósforo. Estos sistemas frecuentemente también proveen la remoción de nitrógeno.
- Precipitación química del fósforo: Agentes precipitantes (típicamente cloruro férrico, alúmina y otras sales metálicas) se adicionan a variables puntos en el proceso de tratamiento de agua residual convencional para convertir fosfato soluble en una forma particular. El fosfato precipitado es removido con el lodo residual.
- Tratamiento biológico-químico combinado: Esta combinación frecuentemente se aplica para lograr criterios más restrictivos.
- Tratamiento terciario: Sales metálicas o cal son añadidos para precipitar fósforo.

La mayoría de las tecnologías de recuperación se encuentran en etapa de investigación y desarrollo y pocas han sido implementadas sobre bases de gran escala. Las tecnologías potenciales para la recuperación de fósforo de aguas residuales incluyen:



- Precipitación de fosfato de calcio: Un proceso para lograr esto es un reactor de lecho fluidizado.
- Estruvita (fosfato de magnesio amonio): Un ejemplo de esta tecnología es el reactor de columna agitado con aire. La estruvita es un compuesto cristalino que aparece espontáneamente como incrustaciones en áreas específicas de las estaciones depuradoras de aguas residuales, tales como las tuberías que conducen los licores de lodos, centrífugas, filtros, prensas e intercambiadores de calor, entre otras. La composición química de la estruvita es $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. (Doyle y Parsons, 2002). La estruvita es un buen fertilizante y su producción es un procedimiento para la eliminación de nitrógeno y fósforo, y la idea de su cristalización en un reactor específico para prevenir su reacción espontánea ha sido ampliamente investigada. (Sánchez, 2011)
- Tecnologías de membrana o intercambio iónico, seguido de precipitación: Un ejemplo de este proceso es el uso de intercambio iónico seguido de precipitación de estruvita.

El fosfato de calcio es el mismo químico que en el mineral fosfatado y puede ser fácilmente reciclado en las industrias de fosfato. No está claro si la recuperación de fosfato de calcio o estruvita es más adecuada. La recuperación de estruvita puede ser preferible porque el proceso de recuperación es simple y remueve amonio, y porque la estruvita puede ser más fácilmente utilizada localmente en fertilizantes, por lo tanto evitando costos de transporte. Sin embargo, el proceso de recuperación de fosfato de calcio tiene mayor información disponible. En este proceso, como se muestra en la figura 6, los gránulos de fosfato de calcio se forman con un ajuste de pH y adición de cal en un reactor de lecho fluidizado con medio de granos de arena. Este proceso puede, en teoría, ser aplicado tanto como un tratamiento terciario o como una tecnología suplementaria para recuperar fósforo de un proceso de tratamiento líquido existente. (Woods, 1999)

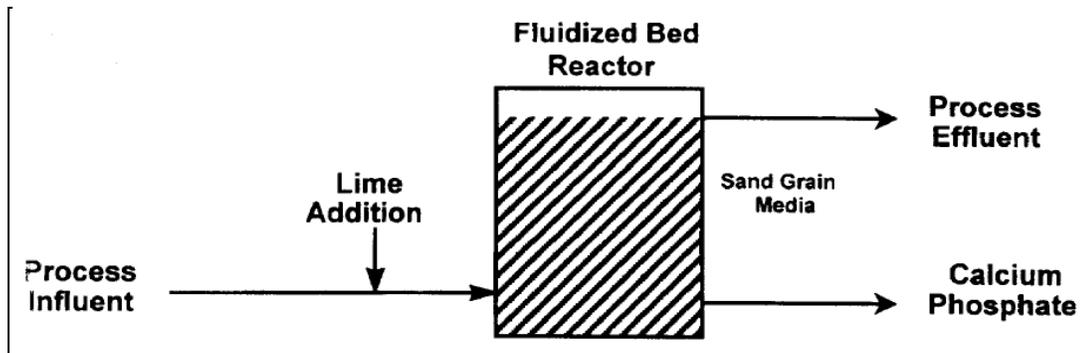


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de recuperación de fosfato de calcio con reactor de lecho fluidizado. Nota. Datos tomados de Woods (1999)

Uso de la estruvita como fertilizante

Las propiedades de la estruvita como fertilizante han sido demostradas desde los años 60 del pasado siglo en Alemania y Estados Unidos. Se ha encontrado que la estruvita, constituye un buen fertilizante de liberación lenta y aporta, evidentemente, nutrientes fundamentales como magnesio, nitrógeno y fósforo para la agricultura y la horticultura. Otro factor que apoya el uso de la estruvita como fertilizante, es su baja concentración en metales pesados comparado con la roca fosfórica usualmente empleada en la fabricación de fertilizantes sintéticos. Debido a su lenta liberación, la entrega de nutrientes se efectúa lentamente y la planta lo consume de acuerdo a sus requerimientos evitando así la lixiviación de dichos nutrientes. Se requiere por tanto menos frecuencia de aplicación y no se produce la quema de la planta, aún a altas tasas de aplicación.

Se ha demostrado que 1 kilo de estruvita por día es suficiente para fertilizar 2,6 hectáreas de tierra arable, y dar un incremento de la producción de granos secos de 9 toneladas. Debido a que la estruvita es un fertilizante de liberación lenta, no produce ningún daño al cultivo al que es aplicado. Su



aplicación es sumamente efectiva sobre todo durante el período de crecimiento de los cultivos. Se han efectuado muchas experiencias acerca de la utilización de la estruvita en diversos cultivos, en EE.UU., Alemania, Inglaterra Japón y Egipto. En todas las pruebas efectuadas se ha demostrado las ventajas del uso de la estruvita como fertilizante.

La estruvita recuperada de las aguas residuales tiene un valor agronómico como fertilizante. Es una buena fuente de nitrógeno, fósforo y magnesio, disponible para las plantas. Puede ser empleada para favorecer el desarrollo de plantas ornamentales y la repoblación forestal. Puede ser también empleada para aumentar la producción de cítricos. La lenta liberación de los nutrientes presentes en la estruvita contribuye a minimizar pérdidas que van a parar a las masas hídricas en el caso de la aplicación de fertilizantes sintéticos. Los costos de producción de estruvita varían de los 140 dólares por tonelada en Australia, a los 460 dólares por tonelada en Japón. Munch y Barr (2001) establecieron que el beneficio económico de la producción de estruvita varía según el volumen de producción; el mínimo, para una EDAR de capacidad de 100 metros cúbicos y día es de 271 dólares por año; el máximo, de 149.000 dólares, para una EDAR con capacidad de 55.000 metros cúbicos al día. Los mismos autores efectuaron un análisis de costos de producción de estruvita para el caso de Oxley Creek (Brisbane, Australia) y determinaron que el costo operacional de la producción de estruvita depende de los siguientes aspectos:

- El costo de la fuente de magnesio.
- El precio de comercialización de la estruvita, en el caso de Australia entre 198 y 330 dólares por tonelada.
- La concentración de fósforo en el rebose RC a procesar.
- Para la planta construida en Oxley Creek se estiman unos beneficios de hasta 149.000 dólares por año.



-En la planta de Gifhorn se producen 700 kilos por día, a 235 euros la tonelada, que equivale a un ingreso anual de 59.980 euros.

(Sánchez, 2011)

Laguna de fosfoyeso

El fosfoyeso es un subproducto del procesamiento de la roca fosfática en el proceso de ácido fosfórico. La producción de una tonelada de ácido fosfórico genera aproximadamente de 4 a 5 toneladas de fosfoyeso. El fosfoyeso es esencialmente un producto de desecho.

Este subproducto es típicamente almacenado en forma de lodo y dispuesto en grandes pilas, que pueden tener hasta cientos de pies de alto, en lugares de almacenamiento al aire libre. La percolación del agua a través de las pilas forma lagunas. En 2005, existían 24 piletas de fosfoyeso solamente en Florida, conteniendo 1,2 billones de toneladas de fosfoyeso y 50 billones de galones de agua de laguna. En plantas activas de fertilizantes de ácido fosfórico, estas lagunas típicamente son usadas como reservorios para agua de proceso para uso en un ciclo cerrado. El agua de laguna es tóxica y necesita ser tratada antes de que pueda ser descargada. Además, pilas cerradas continúan produciendo lixiviados que contienen contaminantes y requieren tratamiento.

El agua de laguna asociada a pilas de fosfoyeso es fuertemente ácida y contienen numerosos contaminantes incluyendo grandes cantidades de fosfatos. La data recolectada de un número de fuentes se resumen en la tabla 1. La columna encabezada con “Valor representativo” contiene resultados de un compuesto de 18 muestras de 6 diferentes plantas que representan la composición de agua de laguna fresca saturada. La



concentración de fósforo reportada de 6.600 ppm como P es equivalente a 20.220 ppm de PO_4 o 0,22 mol/L.

TABLA 1.

Típica composición de agua de laguna.

Componente	Unidades	Rango	Valor representativo
Ph	Adimensional	1,3 – 3,0	1,55
Conductividad	$\mu\text{S/cm}$	15.000 – 30.000	ND
Calcio	Ppm	500 – 3.000	1.155
Cloruro	Ppm	10 – 300	ND
Fluoruro	Ppm	200 – 15.000	7.600
Hierro	Ppm	5 - 300	216
Fósforo (como P)	Ppm	500 – 12.000	6.600
Sílice	Ppm	100 – 4.000	1.910
Sodio	Ppm	1.000 – 3.000	1.995
Sulfato (como S)	Ppm	1.000 – 4.000	1.695

ND: No disponible.

Nota. Datos tomados de Cote (2013)

La química del tratamiento del agua de laguna es relativamente compleja. El agua de laguna puede contener diez componentes principales que pueden formar numerosas especies solubles y precipitados cuando el pH se altera y los cationes se adicionan. Como se indica en la data debajo de la columna encabezada en la tabla 1, la composición del agua de laguna puede variar significativamente. Un proceso técnico-económico factible y eficiente para el tratamiento de agua residual con contenido de fosfato mientras se recuperan compuestos fosfatados útiles es deseable. (Cote, 2013)

Bases teóricas de la operación del reservorio de yeso

La solución del estanque y las pilas para el problema de la disposición de yeso ha sido una práctica común en los Estados Unidos. Aunque construir



pilas puede parecer una operación simple, es difícil y tediosa de implementar. Una vez que una pileta de yeso se ha comenzado, el apilamiento de material de desecho no es todo lo que debe considerarse. Debido a la vasta área y la gran cantidad de material de material involucrado, un número de efectos secundarios y consecuencias deben tomarse en cuenta. El rol que el apilamiento de yeso jugará en el contexto de toda la operación de manufactura química es entonces dividido en: apilamiento del material de desecho de yeso, controlar el balance de agua de las plantas, asistencia en el enfriamiento del agua, afectación de la recuperación total de P_2O_5 , afectación del impacto ambiental sobre el área.

Apilamiento

El apilamiento del yeso es operado bombeando los sólidos con el agua de desagüe al área de sistema de estanque de asentamiento. Luego de asentar los sólidos, el agua de desagüe es reciclada mediante el estanque de enfriamiento a la planta. En la práctica, sin embargo, se ha demostrado la importancia de la experiencia en el apilamiento y el “know-how” para una operación apropiada y para evitar fallas. Deslizamientos de pilas y áreas inundadas de agua de estanque ácida han comprobado la necesidad del conocimiento y cuidado cuando millones de toneladas deben ser apiladas a elevados niveles.

Una operación típica de apilamiento mediante un estanque de asentamiento combinada con un estanque de enfriamiento es retratada en la figura 7. Cuando el yeso sale de la unidad de ácido fosfórico como torta filtrada, es primero dispersado con el agua de desagüe reciclada del estanque de enfriamiento en un tanque de agitación con bomba. La bomba de lodo opera con una velocidad de flujo de líquido constante sin importar el contenido de sólidos. Esto mantiene las tuberías libres de material sedimentado y el sistema de asentamiento en el estanque en condiciones de

estado constante. El contenido de sólidos generalmente varía entre 3 y 12% en volumen.

El asentamiento es comúnmente realizado con un mínimo de dos estanques operando alternativamente. El método de operación más exitoso es el zanjado de bordes. Las zanjas son excavadas a lo largo del borde del estanque para transportar el lodo de asentamiento a la terminación más lejana del área del estanque inicialmente. Progresivamente con bordes de elevación en las secciones del terminal más lejano, se cortan aberturas a través de la zanja para extender el área de asentamiento hacia el punto de alimentación. Una vez que el área de zanja está completamente bordeada a lo largo, otra zanja es utilizada, la primera de la izquierda para secar y para excavación más profunda mediante dragado. La excavación en zanjas provee material para levantar el borde de la pila. Una de las mayores ventajas de esta técnica es que los cristales más grandes se asientan a lo largo del borde, dándole a la pila más fuerza estructural.

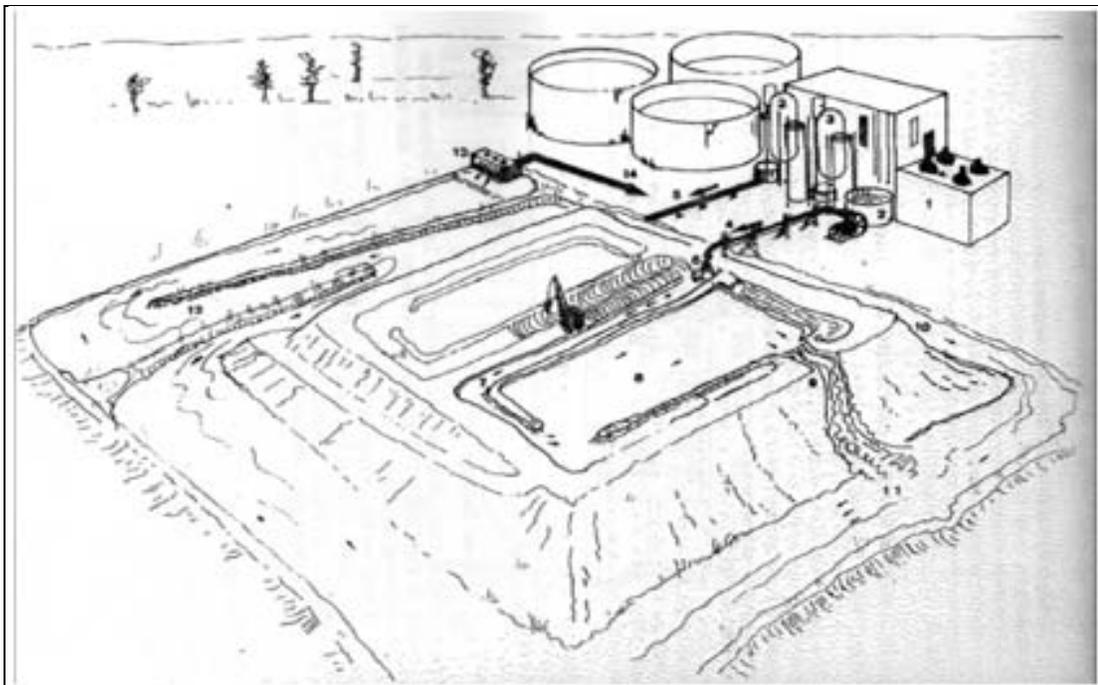


Figura 7. **Operación típica de un reservorio de yeso.** *Nota.* Datos tomados de Becker (1987)



El agua de desagüe clarificada fluye sobre la zanja en una forma de cascada simple. Hace unos años el flujo de agua de desagüe era operado por torres de recolectando el sobreflujo desde el área interna del estanque y utilizando sistemas de tuberías incrustadas en pilas para evacuación. No obstante, una forma simple de cascada ha probado no erosionar presas ni bordes. Ocurre un tipo de cementación fortaleciendo el material donde el agua del estanque en movimiento pasa y cae en cascada. Es más simple de operar y menos costoso.

Datos precisos deben ser aplicados para pendientes, velocidad de transporte, pendientes de pilas en general, etc. La cantidad de material que debe moverse por líneas de dragado y “bulldozers” para zanjado de borde y control de pendiente es cerca del 10% del material asentado total. Los datos de área y elevación a ser tomados en consideración dependen no sólo de la forma del depósito, pendiente, gravedad específica del material, velocidad de producción, y período esperado de tiempo de almacenamiento, sino también de las condiciones del suelo.

Control del balance de agua

El control del balance de agua es la segunda función del sistema. Debido al área vasta usada para los estanques de asentamiento y de enfriamiento, no sólo la considerable entrada de agua de luevas se debe tomar en cuenta, sino también la salida de agua por evaporación y posible percolación. Mientras la entrada de agua de lluvia no se puede controlar, la evaporación de agua compensará junto al consumo de agua programado, almacenamiento y capacidades de aumento súbito para todo el sistema. Por su puesto, la lluvia y la evaporación varían ampliamente de un área a otra. Para un sistema de estanque, la evaporación se incrementa con la temperatura de los líquidos bombeados a los estanques de enfriamiento y



enfriamiento. El balance de agua para una nueva planta debe ser calculado cuidadosamente con márgenes de seguridad amplios.

Enfriamiento del agua

Aunque esto no es una función apropiada de estanques de asentamiento, los estanques pueden asistir y mejorar el enfriamiento del agua. El área de asentamiento puede incluir un tamaño de áreas cubiertas de agua similares a un estanque de enfriamiento y pueden ser utilizadas enviando una parte del agua de enfriamiento con el yeso al reservorio.

Recuperación de P_2O_5

Luego del asentamiento y el enfriamiento, el agua de desagüe del yeso es reciclado a la planta. Una parte es utilizada como agua de proceso, pero la mayoría se recircula alrededor de 3 o 4 veces. El material soluble de P_2O_5 proveniente del yeso así como algo del P_2O_5 co-cristalizado que se libera, se acumulan en la fase líquida. Aunque es reciclado, el contenido de P_2O_5 del agua de desagüe sólo es parcialmente recuperado: El material sólido asentado muestra un gran porcentaje de falta (50%), el cual está reteniendo licores ácidos; la percolación al suelo puede contar como más pérdidas. El manejo de los estanques de enfriamiento y asentamiento afectará el contenido de P_2O_5 del licor perdido y consecuentemente la cantidad de P_2O_5 recuperada.

Impacto ambiental

El agua de estanque contiene ácidos y fluoruros. Tanto la percolación del agua de estanque ácida y la emisión de ácidos fluorhídricos o fluorosílicos volátiles pueden afectar el agua o la agricultura de la zona.



Balance de material

Un balance de material típico del yeso de desecho y del estanque de enfriamiento se retrata en la figura 8. Puede ser sorprendente pero sólo pocas plantas han logrado balances de material precisos y consistentes en los estanques de asentamiento y enfriamiento de fosfoyeso. Existen muchas variables impredecibles. Bien sea que la alimentación sea fácil de medir, la evaporación, la percolación y la humedad residual en las pilas son muy difíciles de evaluar. La velocidad de evaporación del estanque de enfriamiento que aquella del estanque de asentamiento debido a la entrada de agua condensada tibia.

El P_2O_5 contenido en el agua de percolación y en la torta asentada residual y su agua de impregnación es difícil de estimar. Más aún, ha sido señalado que algunos de los cristales con un mayor nivel de co-cristalización de P_2O_5 (los tamaños más pequeños) pueden resultar en una recristalización yeso-yeso con la liberación consecuente de P_2O_5 a la fase líquida. Además, es evidente que las partículas de roca recubiertas tendrán su núcleo de fosfato de calcio lentamente disuelto a causa del pH bajo (1,5-1,8) de la fase líquida. No obstante, es casi imposible medir la cantidad de P_2O_5 que estará envuelto en este tipo de reacciones. La experimentación en un laboratorio puede generar una liberación de P_2O_5 de la fase sólida de aproximadamente 20-25% del total de P_2O_5 contenido en los sólidos. El balance de material mostrado en la figura 8. asume una liberación de 8 kg de P_2O_5 , de un total de 38 kg por toneladas de sólidos secos. El P_2O_5 soluble total recuperado del agua de estanque reciclada como agua de proceso cuando se compara con las pérdidas de filtración medidas es siempre más alto y confirma la transferencia sólido-a-líquido de P_2O_5 .

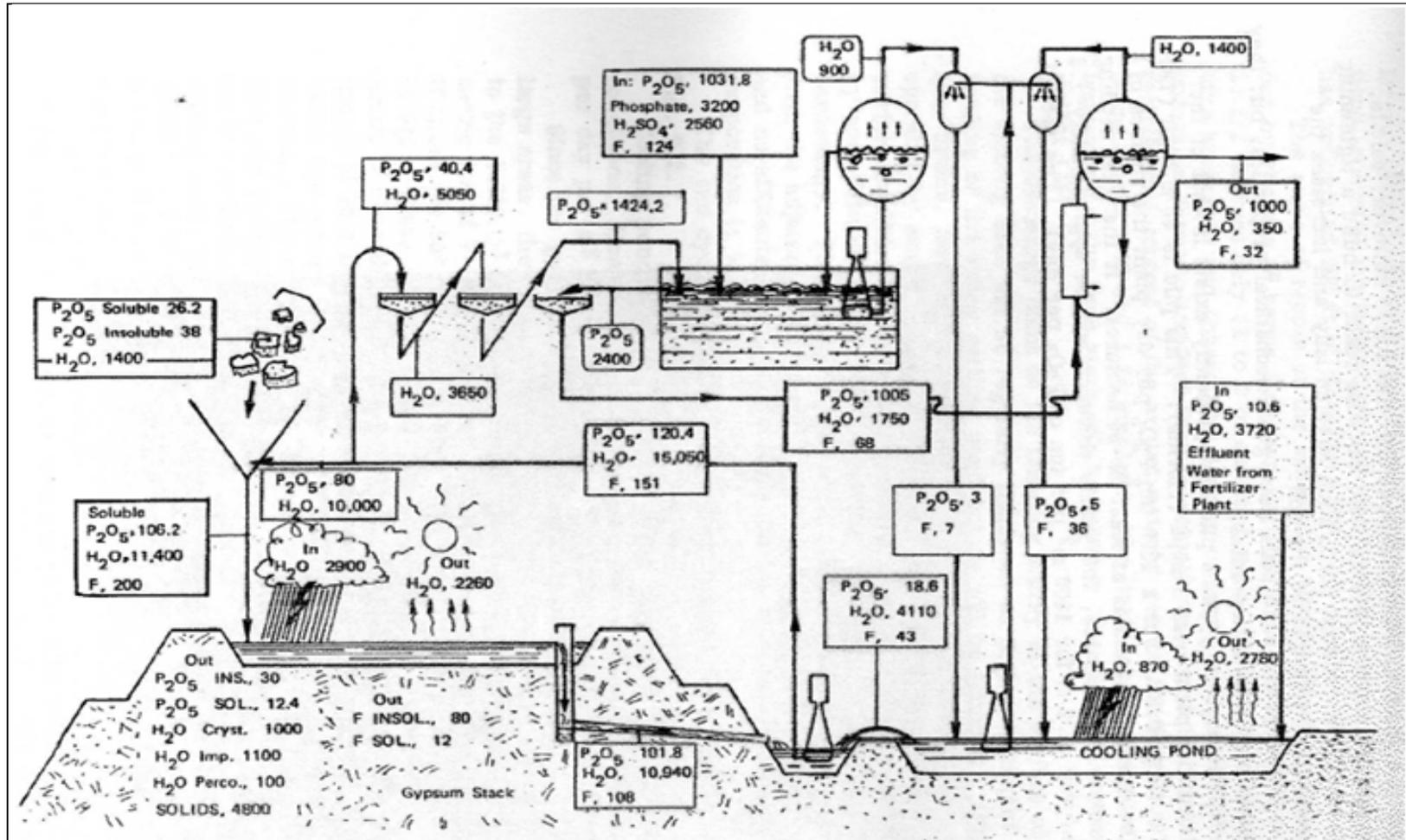


Figura 8. Balance de masa de un sistema de enfriamiento y disposición de yeso (en kilogramos; relacionado a 1000 kg P_2O_5 producido como ácido concentrado). Nota. Datos tomados de Becker (1987)



El contenido de fluoruros en la torta de filtración depende de la presencia de sílice activa y sodio en el mineral de fosfato y el agua de proceso. Con altos contenidos de sodio la mayoría de los fluoruros permanecerán como Na_2SiF_6 en la torta de filtración que abandona la planta; el contenido de fluoruros pueden producir hasta 1,5-1,8% de fluoruros en la torta seca. Con un contenido de sólidos del 15% en volumen y una tasa de reciclo de 3, el agua de desagüe no será suficiente para disolver todo el Na_2SiF_6 (1 kg de fase sólida contiene 15-18 gramos de Na_2SiF_6 para ser mezclados con 0,75 litros de agua de desagüe).

Hay variaciones sustanciales entre los balances de material y consecuentemente entre las composiciones de agua de estanque de sistemas de disposición diferentes. Las consideraciones del proceso (hemi-hidrato o di-hidrato), la recuperación de fluoruros de la planta de concentración, la materia prima, las prácticas de operación, y otras variables afectarán las concentraciones de los componentes de agua de estanque principales. (Becker, 1987)

Elementos químicos peligrosos en las rocas fosfóricas

Todas las rocas fosfóricas poseen elementos químicos peligrosos que comprenden los metales pesados, por ejemplo el cadmio (Cd), el cromo (Cr), el mercurio (Hg) y el plomo (Pb), así como elementos radioactivos, por ejemplo el uranio (U), que son considerados tóxicos para la salud humana y animal (Mortvedt y Sikora, 1992; Kpombrekou y Tabatabai, 1994b). Los contenidos de estos elementos peligrosos varían ampliamente entre las fuentes de rocas fosfóricas y aún dentro del mismo depósito. La tabla 2 muestra los resultados del análisis químico de los elementos potencialmente



peligrosos en algunas muestras de rocas fosfóricas sedimentarias (Van Kauwenbergh, 1997).

Entre los metales pesados peligrosos presentes en los fertilizantes fosfatados, el cadmio es probablemente el elemento más investigado debido a su toxicidad potencialmente alta para la salud humana en los alimentos derivados de cultivos tratados con fertilizantes fosfatados que contienen una cantidad importante de cadmio. La mayoría de los estudios sobre la absorción de cadmio por los cultivos han utilizado fertilizantes fosfatados solubles en agua tales como el superfosfato triple, el superfosfato simple, el fosfato diamónico y el fosfato monoamónico.

Sin embargo, la reacción del cadmio en el suelo tratado con la roca fosfórica es bastante diferente de aquella de los fertilizantes fosfatados solubles en agua debido a que el Cd ligado a la apatita en la roca fosfórica es insoluble en agua. Iretskaya et al. (1998) informaron que la roca fosfórica de Carolina del Norte de alta reactividad conteniendo 47 mg Cd/kg fue tan efectiva para incrementar el rendimiento de grano del arroz de secano como el superfosfato triple producido de la misma roca fosfórica pero la concentración de Cd en el grano de arroz en el tratamiento con la roca fosfórica fue solamente la mitad de aquella medida con el superfosfato simple. Por esta razón, las informaciones sobre la disponibilidad de Cd de las fuentes fosfatadas solubles en agua no pueden ser empleadas directamente para la aplicación de la roca fosfórica.

Tabla 2.*Análisis químico de elementos potencialmente peligrosos en rocas fosfóricas sedimentarias.*

País	Depósito	Reactividad	P ₂ O ₅ (%)	As	Cd	Cr	Pb	Se	Hg (µg/kg)	U (mg/kg)	V (mg/kg)
					------(mg/kg)-----						
Argelia	Djebel Onk	Alta	29,3	6	13	174	3	3	61	25	41
Burkina Faso	Kodjari	Baja	25,4	6	<2	29	<2	2	90	84	63
China	Kaiyang	Baja	35,9	9	<2	18	6	2	209	31	8
EE.UU.A.	Carolina del Norte	Alta	29,9	13	33	129	3	5	146	41	19
EE.UU.A.	Florida Central	Media	31,0	6	6	37	9	3	371	59	63
India	Mussoorie	Baja	25,0	79	8	56	25	5	1 672	26	117
Jordania	El Hassa	Media	31,7	5	4	127	2	3	48	54	81
Malí	Tilemsi	Media	28,8	11	8	23	20	5	20	123	52
Marruecos	Khouribga	Media	33,4	13	3	188	2	4	566	82	106
Níger	Parc W	Baja	33,5	4	<2	49	8	<2	99	65	6
Perú	Sechura	Alta	29,3	30	11	128	8	5	118	47	54
Senegal	Taiba	Baja	36,9	4	87	140	2	5	270	64	237
Siria	Khneifiss	Media	31,9	4	3	105	3	5	28	75	140
Tanzanía	Minjingu	Alta	28,6	8	1	16	2	3	40	390	42
Togo	Hahotoe	Baja	36,5	14	48	101	8	5	129	77	60
Túnez	Gafsa	Alta	29,2	5	34	144	4	9	144	12	27
Venezuela	Riecito	Baja	27,9	4	4	33	<2	2	60	51	32

Nota. Datos tomados de FAO (2007)



La reactividad de la roca fosfórica influencia la disponibilidad de cadmio para la planta debido a que el Cd está ligado al P en la estructura de la apatita (Sery y Greaves, 1996). Para separar el efecto de P sobre la disponibilidad de Cd en la roca fosfórica, Iretskaya et al. (1998) trataron previamente dos suelos ácidos con 200 mg P/kg como KH_2PO_4 de tal manera que no se espere respuesta al fósforo de la roca fosfórica en términos de aumento del rendimiento de grano del arroz de secano. Encontraron que la absorción total de Cd por el arroz a partir de la roca fosfórica de Togo, de baja reactividad, fue 80 por ciento de la reactividad de la roca fosfórica de Carolina del Norte, altamente reactiva en un suelo de pH 5,0 y 52 por ciento en un suelo de pH 5,6 cuando los suelos fueron tratados con 400 μg de Cd/kg de las dos rocas fosfóricas. McLaughlin et al. (1997) encontraron que para las mismas dosis de P, las concentraciones de Cd en el trébol crecido en un suelo tratado con la roca fosfórica de Hamrawein (Egipto) de baja reactividad conteniendo 5,3 mg Cd/kg fueron más bajas que las medidas en el trébol crecido en un suelo tratado con la roca fosfórica de Carolina del Norte altamente reactiva conteniendo 40,3 mg Cd/kg.

Una fuente de roca fosfórica con más alta reactividad y mayor contenido de Cd puede liberar más Cd para la absorción por las plantas que una roca fosfórica de más baja reactividad y/o menores contenidos de Cd. Además de la reactividad y del contenido de cadmio de la roca fosfórica, la absorción de Cd por la planta también depende de las propiedades del suelo, especialmente del pH y de la especie vegetal (Iretskaya y Chien, 1999). Es necesario realizar más investigaciones para estudiar sus interacciones e integrar estos factores sobre la disponibilidad de Cd asociada al uso de la roca fosfórica.

Algunas rocas fosfóricas pueden contener una cantidad importante de elementos radioactivos en comparación con otras fuentes de roca fosfórica, por ejemplo la roca fosfórica de Minjingu (Tanzanía) contiene 390 mg U/kg



comparados con 12 mg U/kg en la roca fosfórica de Gafsa (Túnez) (Cuadro 27). Como la roca fosfórica de Minjingu es altamente reactiva y adecuada agronómica y económicamente para su aplicación directa a los suelos ácidos para la producción agrícola (Jama et al., 1997; Weil, 2000), ha habido interés por conocer la seguridad en la utilización de esta roca fosfórica. Para ello muestras de suelo y planta tratadas con esta roca fosfórica fueron recolectadas por el Centro Internacional para Investigación en Agroforestería (ICRAF) y enviadas al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) para medir su radioactividad.

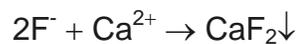
Los resultados mostraron que la radioactividad de las muestras de suelo y planta fue casi la misma que los niveles de radiación de base. Sin embargo el problema de seguridad continúa siendo una preocupación para el personal que trabaja en la mina. La mayoría de las rocas fosfóricas también tienen altas concentraciones de flúor (F) en los minerales de apatita, excediendo a menudo el 3 por ciento en peso (250 mg F/kg P). Una absorción excesiva de F está relacionada con daños causados al ganado en pastoreo debido a la fluorosis. McLauhlin et al. (1997) informaron que no había diferencias significativas en los contenidos de F en las pasturas de las parcelas fertilizadas con el superfosfato simple conteniendo 1,7 por ciento de F y los de las parcelas tratadas con la roca fosfórica de Carolina del Norte conteniendo 3,5 por ciento de F o entre los sitios que habían recibido ambos fertilizantes. Las concentraciones de F en el pasto fueron generalmente menores de 10 mg F/kg y a menudo cerca del límite de detección para la técnica de análisis (1 mg F/kg). Concluyeron que es poco probable que la absorción de F por la planta, en la mayoría de los suelos, cause problemas a los animales en pastoreo. Sin embargo advirtieron que la ingestión de suelo por los animales o de material fertilizante que queda sobre el pasto después de una alta aplicación en superficie podría afectar la salud de los animales dependiendo de las concentraciones de F del suelo y del fertilizante. Es



necesario controlar el contenido de F en las rocas fosfóricas aplicadas por largo tiempo en los suelos ácidos. (FAO, 2007)

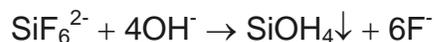
Precipitación de fluoruros

La remoción de fluoruro por precipitación es aplicable a efluentes de plantas de ácido fosfórico. La presencia de F⁻ está siempre ligada a concentraciones altas de sílice, la cual cambia las condiciones de precipitación. El agente neutralizante es cal, al cual CaCl₂ puede ser añadido si es necesario para obtener valores residuales bajos de F⁻:



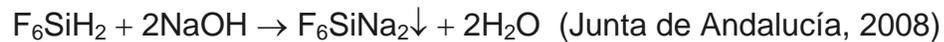
En el proceso de precipitación que utiliza sólo cal, la solubilidad de CaF₂ depende del pH para una salinidad dada. También depende del procedimiento: desde 2 a 5 mg/L para efluentes de la producción de ácido fosfórico, debido, sin embargo, a la adsorción del F⁻ en hidroxapatita precipitada.

Con una cantidad substancial de sílice presente, una reacción paralela se suma:



Los niveles de F⁻ obtenidos dependen del incremento de Ca²⁺ en el medio. La precipitación de grandes cantidades de gel sílice fuertemente hidratado es lenta; es el espesor del lodo que determina el tamaño de tanque de sedimentación. (Dégremont, 1979)

Existe la posibilidad también de obtener fluorosilicato de sodio, añadiendo el catión sodio según la reacción siguiente:



Precipitación de fosfatos

Estas sales pueden estar presentes en agua en formas y concentraciones variables. La adición de determinados productos químicos al agua residual, y su combinación con el fosfato presente, da lugar a la formación de sales insolubles o de baja solubilidad. Los principales productos químicos empleados con esta finalidad son alúmina, el aluminato de sodio, el cloruro férrico y la cal. También se utiliza el sulfato ferroso y el cloruro ferroso, disponibles como subproductos en transformaciones siderúrgicas. Los factores que hay que tener en cuenta en la elección de un producto químico para la eliminación del fósforo por precipitación son los siguientes:

- Nivel de fósforo en el afluente.
- Sólidos suspendidos en el agua residual.
- Alcalinidad.
- Costo de los reactivos (incluido el transporte).
- Seguridad del suministro de productos químicos.
- Instalaciones de tratamiento de fangos.
- Métodos de evacuación final.
- Compatibilidad con otros procesos de tratamiento de la planta. (Burton, 1998)

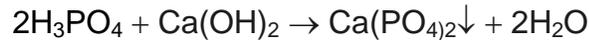
Principalmente, dos tipos de precipitación deben ser considerados:

- Efluentes ácidos: por cal.
- Efluentes no ácidos: por sales de aluminio o hierro (formación de fosfatos metálicos).



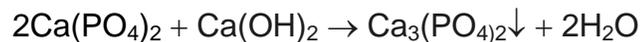
- Dependiendo de la acidez inicial, dos reacciones son posibles en la precipitación por cal:

- Precipitación de fosfato de calcio dihidrogenado a un pH óptimo de 6 ó 7:



Este compuesto sedimenta rápidamente pero produce una solubilidad residual alta (130 a 300 mg/L P_2O_5 dependiendo de la temperatura),

- Precipitación de fosfato de calcio terciario a un pH de 9 a 12:



El fosfato de calcio terciario presenta una solubilidad residual de bastantes mg/L como P_2O_5 , sin embargo, en una forma coloidal. Precipita lentamente sin la adición de un floculante.

El magnesio que puede estar presente tiene una acción más compleja:

- Por debajo a un pH de 9, la solubilidad del fosfato de calcio se incrementa con su concentración,
- Por encima de un pH de 10, el fosfato de calcio coprecipita con magnesia con valores residuales por debajo de 1 mg/L.

AlPO_4 y FePO_4 son sales muy poco solubles que precipitan, sin embargo, en el estado coloidal. El precipitado es removido por adsorción de un exceso de hidróxido metálico. Los valores residuales de P que se obtienen pueden ser bajos, lo que implica que las dosis de sales de aluminio y hierro son relativamente altas. (Dégremont, 1979)

Equipo de agitación

El éxito de muchas operaciones industriales depende de la eficaz agitación y mezcla de fluidos, lo cual se lleva a cabo con más frecuencia en tanques o recipientes, generalmente de forma cilíndrica y provistos de un eje vertical. La parte superior del recipiente puede estar abierta al aire o cerrada. Las proporciones del tanque varían bastante dependiendo de la naturaleza del problema de agitación. El fondo del tanque es redondeado y no plano, con el fin de eliminar los rincones escarpados o regiones en las que no penetrarían las corrientes de fluido. La altura del líquido es aproximadamente igual al diámetro del tanque. El rodete va instalado sobre un eje suspendido, es decir, un eje soportado en la parte superior. El eje está accionado por un motor, a veces directamente conectado al eje, pero más frecuentemente acoplado al eje a través de una caja reductora de velocidad.

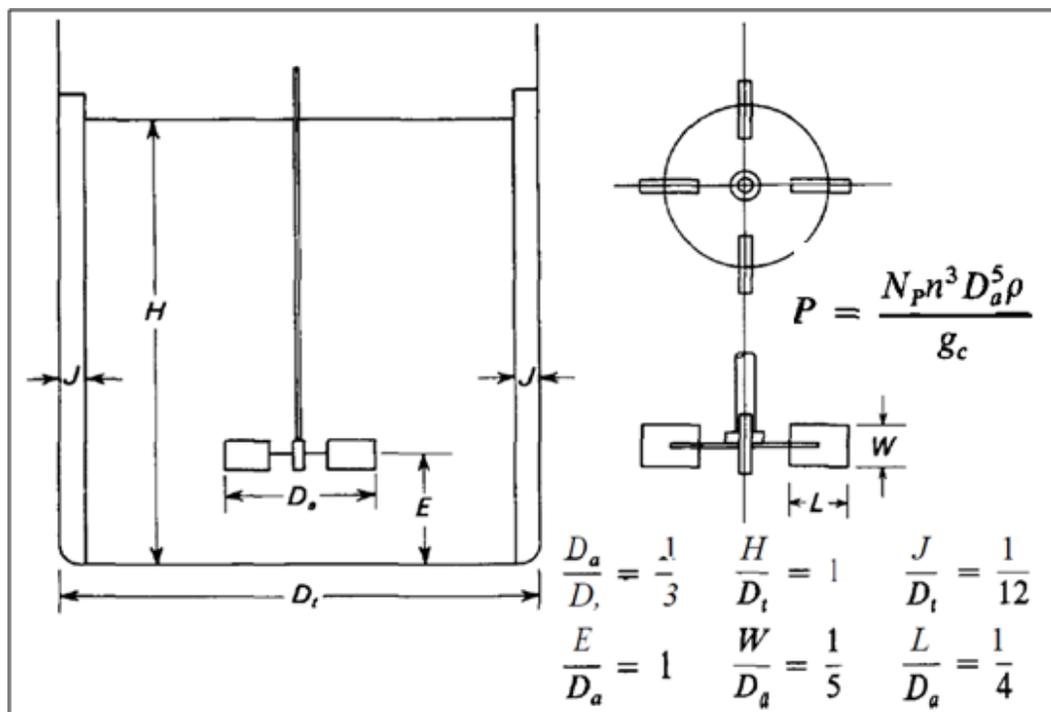


Figura 9. **Medidas de un agitador de turbina.** Nota. Datos tomados de McCabe (1991).

El diseñador de un tanque agitado dispone de un gran número, que no es habitual, de elecciones sobre el tipo y localización del agitador, las proporciones del tanque, el número y dimensiones de las placas deflectoras, etc. Cada una de estas decisiones afectan a la velocidad de circulación del líquido, los modelos de velocidad y el consumo de potencia. Como punto de partida en el diseño de los problemas ordinarios de agitación, generalmente se utiliza un agitador de turbina del tipo que se muestra en la figura 9 junto a las proporciones típicas. Para determinar la potencia del agitador también se hace uso del gráfico de la figura 10 para determinar el número de potencia.

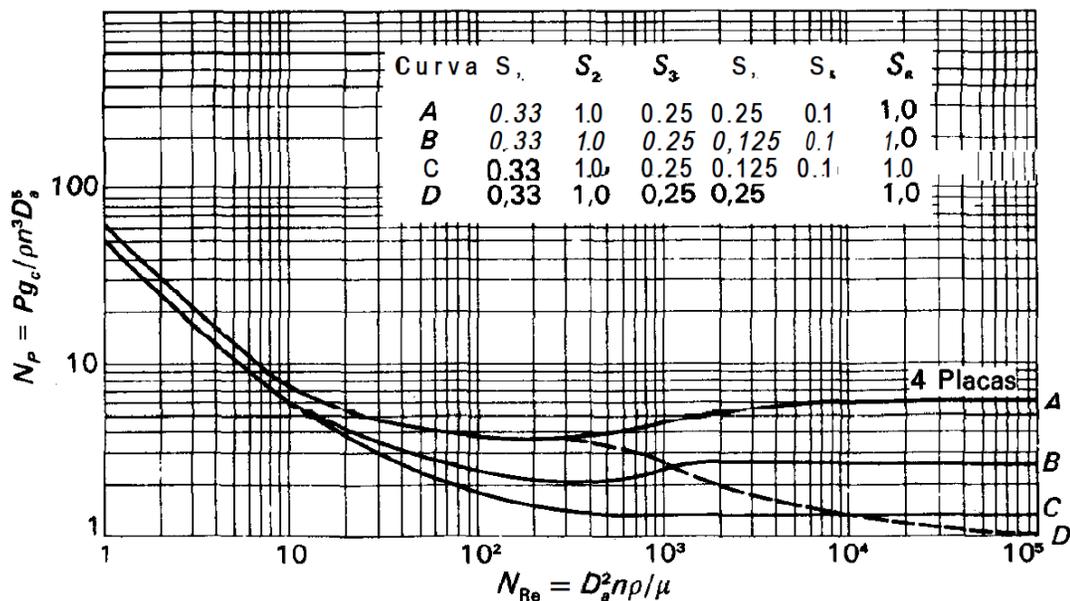


Figura 10. Número de potencia N_p frente a frente al número de Reynolds N_{Re} para turbinas de seis palas. Nota. Datos tomados de McCabe (1991).

El número de placas deflectoras es generalmente de 4; el número de palas del agitador varía entre 4 y 16, pero generalmente es de 6 u 8. Situaciones especiales pueden, por supuesto, aconsejar proporciones diferentes de las que se acaban de indicar; por ejemplo, puede resultar



ventajoso colocar el agitador más alto o más bajo en el tanque, o bien puede ser necesario utilizar un tanque más profundo para alcanzar el resultado apetecido. Con todo, las proporciones estándar antes relacionadas son ampliamente aceptadas y en ellas se basan muchas de las correlaciones publicadas sobre el funcionamiento de agitadores. (McCabe, 1991)

Sedimentadores

El primer tratamiento importante que sufren las aguas residuales después de las precedentes fases preliminares es, generalmente, la sedimentación de los sólidos suspendidos en un tanque adecuado en el que se mantienen las aguas por un lapso de 0.5 a 2 horas, que es suficiente para permitir que el 40 a 65% de los sólidos finamente divididos, se posan en el fondo del tanque, del cual se extraen por medio de colectores mecánicos, en forma de lodos.

La sedimentación puede llevarse a cabo en tanques rectangulares alargados o en tanques circulares. En los tanques rectangulares, como el mostrado en la Figura 11 y finalmente seleccionado, la espuma se retira utilizando unas rastras de lodo que, de manera alternada, después de recorrer el tanque por el fondo, regresan a su punto de partida recorriendo la superficie del agua, lo que se aprovecha, como se dijo, para remover la espuma. El material flotante se desplaza de esta manera hasta un sitio donde se colecta, ubicado a cierta distancia hacia atrás del vertedor del efluente, y allí es retirado al pasar sobre un vertedor de espuma o por medio de una rastra transversal.

A diferencia de los tanques rectangulares, cuyo flujo es horizontal, en los tanques circulares es de tipo radial. El agua a tratar se introduce por el centro o por la periferia del tanque, como se muestra en la Figura 12. El sistema de

alimentación central es el más usado; no obstante, ambas configuraciones producen buenos resultados. (Metcalf, 1977)

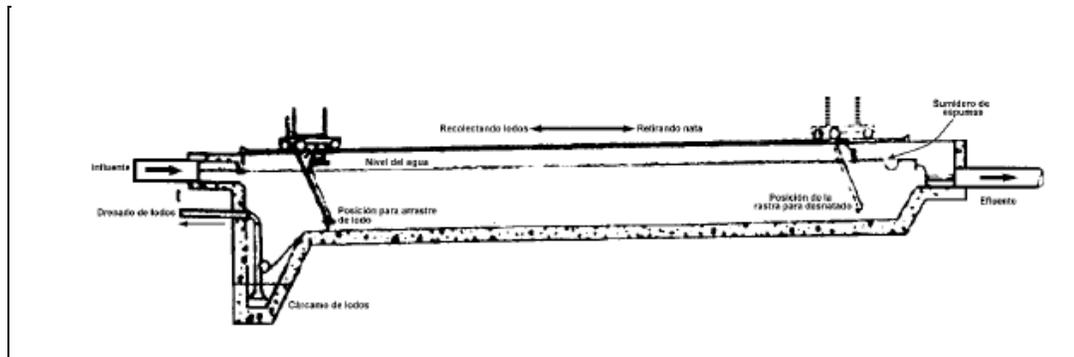


Figura 11. **Tanque rectangular alargado con rastra para lodo.** Nota. Datos tomados de Metcalf (1977)

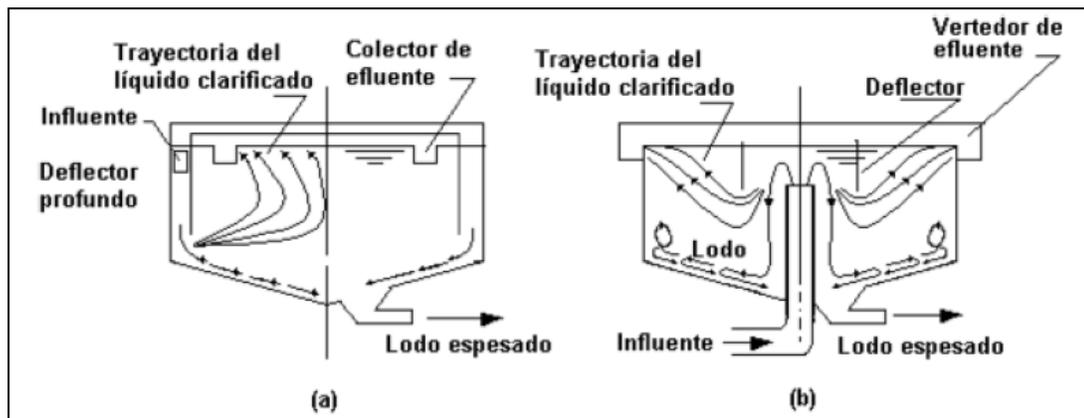


Figura 12. **Trayectoria del efluente y lodos en tanques circulares de sedimentación con: (a) alimentación perimetral y (b) alimentación central.** Nota. Datos tomados de Metcalf (1977)

En el diseño de un sedimentador de sección circular con barrelodos la pendiente generalmente se toma como 1:12 o de 45° para sedimentador sin barrelodos. Además se determina la carga lineal (CL) o sobrevertedero con la



razón caudal (Q) y dos veces la longitud de vertido (L_v), el cual se expresa a través de la siguiente ecuación:

$$L_v = \pi \times \text{Diámetro} \times \text{factor de vertido} \quad (1) \quad (\text{Metcalf, 1977})$$

Lecho de secado

En el secado de lodos en lechos de arena actúan dos mecanismos:

1. Percolación (o infiltración) de agua a través del lecho de arena. La proporción de agua eliminada por este mecanismo es del 20-55%, dependiendo de contenido inicial de sólidos en el lodo y de las características de los sólidos. La percolación suele completarse en 1-3 días, resultando en una concentración de sólidos del 15-25%.
2. Evaporación del agua. A través de los mecanismos de radiación y convección. La velocidad de evaporación es más lenta que la percolación y depende de la temperatura, humedad relativa y velocidad del aire.

La figura 13 indica un esquema típico de construcción de lecho de arena. Los tubos para drenaje deben tener un diámetro interior mínimo de 10 cm y con una pendiente mínima de 1%. El filtrado se retorna a la planta de tratamiento. Los lodos se suelen disponer en los lechos de secado con profundidades (espesores) de 20 a 30 cm, dejándose secar hasta alcanzar un contenido en sólidos de entre el 30% y el 50%. Se recogen cuando alcancen un estado que facilite dicha operación y que varía con la opinión del personal y el medio final de evacuación o tratamiento.

El período de tiempo entre la entrada de lodos y la recogida de sólidos en estado adecuado, varía entre 20 y 75 días, según la naturaleza del lodo, siendo posible reducirlo si se hacen tratamientos previos con coagulantes químicos, con alúmina y polielectrolitos. Con pretratamientos químicos se

puede reducir el tiempo de secado hasta en un 50%, siendo además posible aplicar los lodos con mayores espesores. Se considera que la carga específica del lecho varía linealmente con la dosis de coagulante.

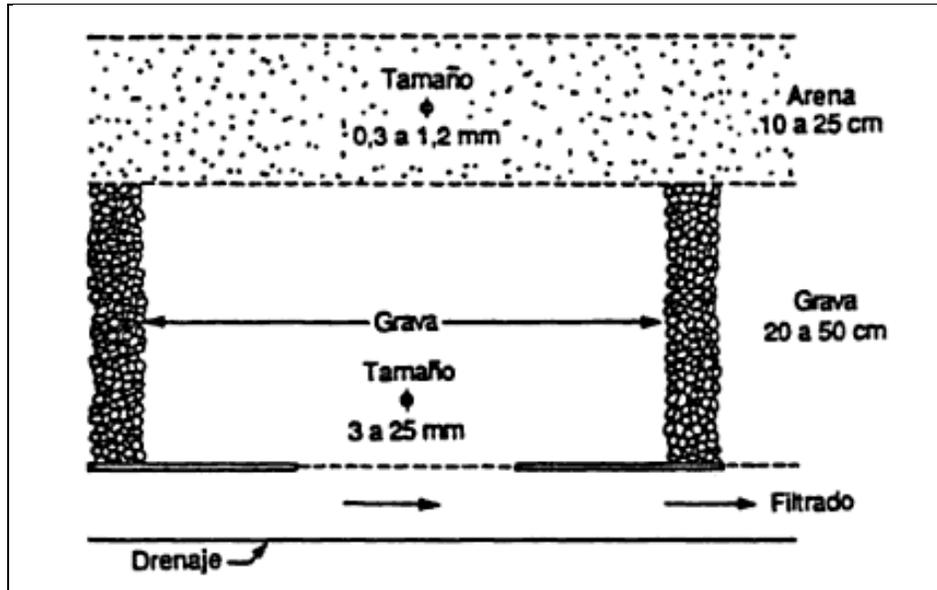


Figura 13. **Lecho de secado de arena.** Nota. Datos tomados de Ramalho (2003)

Las características de decantación de los lodos se evalúan mediante ensayos de sedimentación realizados en el laboratorio. Para esta evaluación se utilizan normalmente dos parámetros:

1. Velocidad de sedimentación por zonas (VSZ). Un lodo fácilmente sedimentable presenta una VSZ elevada, de aproximadamente 6 m/h.
2. Índice volumétrico de lodo (IVL). El índice volumétrico del lodo se define como el volumen en mililitros ocupado por un gramo de sólidos en suspensión del licor mezclado (MLSS), expresado en peso seco, después de sedimentar durante 30 minutos en una probeta graduada de 1000 mL.



Los valores típicos de IVL para lodos de buenas características de sedimentación con concentraciones de 800-3500 mg/L están comprendidos dentro del intervalo 150-35. (Ramalho, 2003)

La razón beneficio-costo

La razón beneficio-costo es el modelo de evaluación que se usa para medir el atractivo económico de un proyecto de utilidad pública y, por definición, expresa la relación entre el beneficio percibido por los usuarios y el costo en que incurre el Estado al realizar el proyecto, es decir:

$$R_{B-C} = \frac{\text{Beneficio para los usuarios}}{\text{Costo para el Estado}} \quad (2) \quad (\text{Giugni, 2009})$$

Donde:

R_{B-C} : Razón beneficio-costo (Adim)

Beneficio para los usuarios: Está representado por la diferencia entre las ventajas y las desventajas que ellos obtienen del proyecto

Costo para el Estado: Se calcula por la diferencia entre sus costos e ingresos asociados

Tanto el numerador como el denominador se deben calcular en términos de su valor equivalente, ya sea, a través del valor actual (Bs.) o del equivalente anual (Bs./año). Desde el punto de vista económico, un proyecto público se justifica si la razón beneficio-costo es mayor o igual a 1, ya que al ser iguales los beneficios y los costos equivalentes, se garantiza la recuperación total por parte de los usuarios, en forma de beneficio, del gasto en que incurre el Estado y es, por tanto, la igualdad en esa expresión, la que establece la justificación mínima para realizar la inversión.



La limitación en la utilización de este modelo, radica en las posibilidades que existan de cuantificar las consecuencias de los proyectos tanto para los usuarios como para el Estado. La estimación de los flujos monetarios para el Estado no presenta mayores inconvenientes, pero lo mismo no se puede decir respecto de la cuantificación de aquellos flujos monetarios inherentes a los usuarios, ya que muchos beneficios tales como: recreación, salud, cultura, etc., no se puede medir fácilmente en bolívares.

Algunos de los parámetros para determinar los costos asociados son los siguientes:

- *Flujo monetario*: es todo costo o ingreso que ocurre como consecuencia del estudio, implantación y operación de un proyecto, por ejemplo: la inversión inicial los costos operacionales, los ingresos brutos, el impuesto sobre la renta, etc.

- *Flujo monetario neto*: Es la sumatoria algebraica de los flujos monetarios de un proyecto al final de un año. Para cada año el flujo monetario neto viene dado por el capital fijo, el capital de trabajo, los ingresos brutos, los costos operacionales y el valor residual.

- *Inversión inicial (I)*: Se define como el conjunto de desembolsos necesarios para la adquisición y adecuación de las facilidades de producción y ello incluye, los activos fijos y activos circulantes que se requieren para que el proyecto inicie sus operaciones normalmente.

- *Capital fijo (CF)*: Corresponde a aquella porción de la inversión inicial destinada a la compra de los activos fijos tangibles y a la compensación de los activos fijos intangibles.

- *Capital de trabajo (CT)*: Es la cantidad de dinero necesaria para cubrir los requerimientos mínimos de activos circulantes. En otras palabras, se refiere a los fondos de capital indispensables para que el proyecto inicie sus



operaciones y lo siga normalmente hasta tanto se produzcan los primeros ingresos.

- *Costos operacionales (Cop)*: Incluyen todos los desembolsos que se requieren para que el proyecto una vez puesto en marcha continúe operando normalmente. Para efectos prácticos, se supone que ocurren al final de cada año aunque relamente su frecuencia puede ser mensual, trimestral, semestral, etc.

- *Ingresos brutos (IB)*: Representan el producto de las ventas de los bienes producidos y/o de los servicios prestados. Para su determinación es necesario conocer tanto el preio de venta del bien o servicio como el volumen de los mismos vendidos cada año. Para efectos prácticos, e igual que los costos de operación, también se supone que ocurren al final de cada año.

- *Valor residual (VR)*: Es la remuneración neta obtenida por la venta de los activos fijos tangibles. Usualmente ocurren al final de la vida del proyecto. Aun cuando pudiera haber venta de activos fijos en cualquier otro año.

- *Ingreso neto grabable (ING)*: es la diferencia entre los ingresos y los costos, entre los costos que incluye la ley están la depreciación, los costos operacionales y los intereses que se pagan por usar un préstamo (Giugni, 2009).

- *Impuesto sobre la renta (ISR)*: Es el costo en el que se incurre por la obtención de beneficios. Desde el punto de vista legal, el impuesto sobre la renta, se define como la remuneración que percibe el Estado y que se deriva de la obligación que tienen las personas naturales y jurídicas de retribuirle un porcentaje de las ganancias. Por lo tanto, para su determinación es necesario conocer el monto total de los beneficios anuales o ingresos netos grabables y la tarifa o tasa impositiva (T) fijada por la ley. (Giugni, 2009)



Marco Normativo Legal

Decreto 2635 de la Gaceta Oficial de la República de Venezuela N° 5.245 de fecha 03 de agosto de 1998, Vigente, denominado: Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos.

CAPITULO II

De los materiales peligrosos recuperables y desechos peligrosos, sus características y condiciones peligrosas.

Artículo 5º.- Se considera peligroso todo material o desecho que presente características peligrosas, figure en el Anexo B o contenga cualquiera de las sustancias del Anexo C, indicadas con una X en concentración igual o superior a 50 ppm o cualquiera de las otras sustancias del mismo Anexo en concentración igual o superior a 1000 ppm. ...

ANEXO C SUSTANCIAS PELIGROSAS

Nº. CAS	Sustancia	Sinónimo	Efecto	Cantidad crítica (kg)
ND	Cadmio y sus compuestos		X	5
ND	Plomo y sus compuestos (sales y óxidos)		A, B	5
ND	Mercurio y sus compuestos		X	0,5
7723-14-0	Fosforo		X	0,5
ND	Selenio y sus compuestos		A, B	5



ND	Talio en sus compuestos (sales)		A, B	50
ND	Vanadio en sus compuestos (óxidos y sales)		A, B	50
ND	Cinc y sus compuestos (polvo, óxidos y sales)		A, C, B	50
ND	Telurio y sus compuestos		A, B	50

A- tóxico en agua

B- tóxico por inhalación, ingestión o contacto

C- reactivo, inflamable

D- toxicidad crónica

X- altamente tóxico o peligroso

CAS- chemical abstract service

ND- no determinado ...

ANEXO D CONCENTRACIONES MÁXIMAS PERMISIBLES EN LIXIVIADOS

Constituyente	Concentración máxima permitida (mg/l)	Constituyente	Concentración máxima permitida (mg/l)
Arsénico	5.0	Benceno	0.5
Bario	100.00	Eter bis (2-cloro etílico)	0.05
Cadmio	1.0	Clorobenceno	100.0
Cromo hexavalente	5.0	Cloroformo	6.0
Níquel	5.0	Cloruro de metilo	8.6
Mercurio	0.2	Cloruro de vinilo	0.2
Plata	5.0	1,2-diclorobenceno	4.3
Plomo	5.0	1,4-diclorobenceno	7.5
Selenio	1.0	1,2-dicloroetano	0.5



Decreto 883 de la Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 35.445 de fecha 22 de abril de 1994, vigente, denominado: Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos.

CAPITULO II **De la clasificación de las aguas**

ARTICULO 3º.- Las aguas se clasifican en: ...

Tipo 5 Aguas destinadas para usos industriales que no requieren de agua potable...

ARTÍCULO 4º.- A los efectos de esta Norma, se establecen los siguientes criterios para la clasificación de las aguas, así como los niveles de calidad exigibles de acuerdo con los usos a que se destinen:
12. Las aguas del tipo 5 son aquellas cuyas características corresponden a los límites y rangos siguientes:

Parámetro	Límite o rango máximo
Fenoles	menor de 0,002 mg/l.
Aceites y espumas	Ausente.
Sustancias que originen sedimentación de sólidos y formación de lodos	Ausente.

SECCION III **De las descargas a cuerpos de agua**

ARTICULO 10.- A los efectos de este Decreto se establecen los siguientes rangos y límites máximos de calidad de vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados, en forma directa o indirecta, a ríos, estuarios, lagos y embalses:



Parámetros Físico-Químicos	Límites máximos o rangos
Aceites minerales e hidrocarburos	20 mg/l
Aceites y grasas vegetales y animales.	20 mg/l
Alkil Mercurio	No detectable (*)
Aldehidos	2,0 mg /l
Aluminio total	5,0 mg/l
Arsénico total	0,5 mg/l
Bario total	5,0 mg/l
Boro	5,0 mg/l
Cadmio total	0,2 mg/l
Cianuro total	0,2 mg/l
Cloruros	1000 mg/l
Cobalto total	0,5 mg/l
Cobre total	1,0 mg/l
Color real	500 Unidades de Pt-Co
Cromo Total	2,0 mg/l
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5,20)	60 mg/l
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	350 mg/l
Detergentes	2,0 mg/l
Dispersantes	2,0 mg/l
Espuma	Ausente
Estaño	5,0 mg/l
Fenoles	0,5 mg/l
Fluoruros	5,0 mg/l
Fósforo total (expresado como fósforo)	10 mg/l
Hierro total	10 mg/l
Manganeso total	2,0 mg/l
Mercurio total	0,01 mg/l
Nitrógeno total (expresado como nitrógeno)	40 mg/l
Nitritos + Nitratos (expresado como nitrógeno)	10 mg/l
pH	6 - 9
Plata total	0,1 mg/l
Plomo total	0,5 mg/l
Selenio	0,05 mg/l
Sólidos flotantes	Ausentes
Sólidos suspendidos	80 mg/l
Sólidos sedimentables	1,0 ml/l
Sulfatos	1000 mg/l
Sulfitos	2,0 mg/l
Sulfuros	0,5 mg/l
Zinc	5,0 mg/l



SECCION IV De las descargas al medio marino-costero

ARTICULO 12.- Las descargas al medio marino-costero sólo podrán efectuarse en zonas donde se produzca mezcla rápida del vertido con el cuerpo receptor y cumplirán con los rangos y límites máximos establecidos en la siguiente lista:

Parámetros Físico-Químicos	Límites máximos o rangos
Aceites minerales e hidrocarburos	20 mg/l
Aceites y grasas vegetales y animales.	20 mg/l
Alkil Mercurio	No detectable (*)
Aluminio total	5,0 mg/l
Arsénico total	0,5 mg/l
Bario total	5,0 mg/l
Cadmio total	0,2 mg/l
Cianuro total	0,2 mg/l
Cobalto total	0,5 mg/l
Cobre total	1,0 mg/l
Color	500 Unidades de Pt/Co
Cromo total	2,0 mg/l
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO _{5,20})	60 mg/l
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	350 mg/l
Detergentes	2,0 mg/l
Dispersantes	2.0 mg/l
Espuma	Ausente
Fenoles	0,5 mg/l
Fluoruros	5,0 mg/l
Fósforo total (expresado como fósforo)	10 mg/l
Mercurio total	0,01 mg/l
Níquel total	2,0 mg/l
Nitrógeno total (expresado como nitrógeno)	40 mg/l
pH	6 - 9
Plata total	0,1 mg/l
Plomo total	0,5 mg/l
Selenio	0,2 mg/l
Sólidos flotantes	Ausentes
Sulfuros	2,0 mg/l
Zinc	10 mg/l

SECCION V De la descarga a redes cloacales

ARTICULO 15.- Los parámetros de calidad de los vertidos líquidos que sean o vayan a ser descargados a redes cloacales no deberán ser mayores de los rangos y límites permisibles establecidos en la siguiente lista:



Parámetros Físico-Químicos	Límites máximos o rangos
Aceites minerales e hidrocarburos	20 mg/l
Aceites y grasas vegetales y animales	150 mg/l
Alkil Mercurio	No detectable (*)
Aluminio total	5,0 mg/l
Arsénico total	0,5 mg/l
Bario total	5,0 mg/l
Cadmio total	0,2 mg/l
Cianuro total	0,2 mg/l
Cobalto total	0,5 mg/l
Cobre total	1,0 mg/l
Cromo total	2,0 mg/l
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO _{5,20})	350 mg/l
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	900 mg/l
Detergentes	8,0 mg/l
Dispersantes	8,0 mg/l
Fenoles	0,5 mg/l
Fósforo total (expresado como fósforo)	10 mg/l
Hierro total	25 mg/l
Manganeso total	10 mg/l
Mercurio total	0,01 mg/l
Níquel total	2,0 mg/l
Nitrógeno total (expresado como nitrógeno)	40 mg/l
pH	6 - 9
Plata total	0,1 mg/l
Plomo total	0,5 mg/l
Selenio	0,2 mg/l
Sólidos flotantes	Ausentes
Sólidos suspendidos	400 mg/l
Sólidos totales	1600 mg/l
Sulfatos	400 mg/l
Sulfuros	2,0 mg/l
Temperatura	40°C
Vanadio	5,0 mg/l
Zinc	10 mg/l



CAPÍTULO 3

MARCO METODOLÓGICO

En esta sección se clasifica la investigación según el nivel de profundidad y también según el diseño adoptado por el investigador. Además se presenta la metodología empleada para lograr la obtención, clasificación, comprensión y organización de la información y con ésta generar soluciones factibles y los recursos necesarios para la misma.

Tipo y diseño de la investigación

Según Tamayo (2004), la investigación experimental se presenta mediante la manipulación de una variable experimental no comprobada, en condiciones rigurosamente controladas, con el fin de descubrir en qué modo o por qué causa se produce una situación o acontecimiento particular. Con base en los objetivos planteados, el diseño de la investigación del presente trabajo puede ser clasificado como experimental puesto a que durante su desarrollo se pretende realizar una serie de simulaciones a escala banco de diferentes procesos de tratamiento lixiviados con la recuperación del fósforo aprovechable, con el fin de obtener el conjunto de variables que proporcionen la mejor alternativa entre las propuestas.

En términos del tipo de investigación, se amolda a la definición de investigación evaluativa debido a que consiste en crear una propuesta para el tratamiento de lixiviados de fosfoyeso de Tripoliven C.A. y la recuperación del fósforo aprovechable dentro de las posibilidades técnicas y financieras



para la empresa. Tamayo (2004) indica que el objeto de la investigación evaluativa es medir los resultados de un programa en razón de los objetivos propuestos para el mismo, con el fin de tomar decisiones sobre su proyección y programación para un futuro.

Pasos metodológicos

Para el desarrollo sistemático de la investigación, se plantearon las siguientes fases:

Caracterización de los lixiviados de la laguna de fosfoyeso

La caracterización de las diferentes materias primas se llevó a cabo en las instalaciones del laboratorio de control de calidad de TPV efectuando previo a esto un muestreo puntual representativo en cantidad (alrededor de 30 L) de la población (lixiviados). En la figura 14 se puede observar la laguna de lixiviados y a simple vista su contenido se percibe homogéneo.

Se realizó la caracterización de los lixiviados utilizando procedimientos específicos de análisis químicos y fisicoquímicos, concretados en el manual de control de calidad P-11, ISO 9001:2008 de TPV, pero se llevaron a cabo algunos ajustes en las alícuotas que debían tomarse porque en estos procedimientos no se han tomado en cuenta particularmente los lixiviados como material a evaluar. Los métodos y las respectivas normativas nacionales y/o internacionales a las que se ajustan los análisis físicos y químicos se indican a continuación en la tabla 3.



Figura 14. Vista de la laguna de lixiviados (izquierda) y la tubería del sistema de bombeo (derecha).

TABLA 3.
ANÁLISIS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LIXIVIADOS

Ensayo	Método	Normativa
Acidez iónica o pH al 1% de solución acuosa	Potenciométrico	ASTM D501-03(2009)
Aluminio	Absorción atómica	COVENIN 2576:1989
Conductividad	Conductímetro	ASTM D1125-14
Calcio	Absorción atómica	COVENIN 3741:2002
Cobre	Absorción atómica	COVENIN 2736:1990
Cloruro	Electrodo selectivo	COVENIN 3141:1995
Densidad	Por densímetro de inmersión parcial	ASTM D1298-99(2005)
Fluoruro	Electrodo selectivo de ion flúor	ASTM D3868-09
Hierro	Absorción atómica	COVENIN 2139:1984
Fósforo (como pentóxido de fósforo)	UV visible	ASTM D501-03(2009)
Magnesio	Espectroscopia de emisión atómica	ASTM B954 - 07
Nitrógeno total	Kjeldahl	COVENIN 1138-77
Sílice	Gravimétrico	COVENIN 2737:1990
Sodio	Absorción atómica	ASTM D4191 - 08
Sólidos suspendidos	Gravimétrico	ASTM D5907 - 13
Sulfato	UV Visible	ASTM D501-03(2009)



Establecimiento experimental de las condiciones y parámetros de operación para la recuperación de fósforo aprovechable mediante dos alternativas: precipitación con calcio y formación de estruvita

Se realizó una exhaustiva revisión bibliográfica de los esquemas de recuperación de fósforo. Los principales documentos que se analizaron fueron patentes y trabajos de investigación, además de fundamentos descritos en textos de ingeniería ambiental.

Producto de esta investigación, surgieron los esquemas de recuperación de fósforo más recomendados y empleados en la actualidad para una industria química y los equipos comúnmente usados en los mismos. Además, se identificaron los parámetros de operación para cada etapa de los diferentes esquemas o alternativas seleccionadas.

Posterior a esto, para establecer las condiciones y parámetros de operación, se realizó un inventario de los equipos, reactivos y materiales disponibles y aprovechables dentro del laboratorio, según los esquemas estudiados. Partiendo de estos equipos, reactivos y materiales se planificaron los ensayos experimentales con los mismos según las etapas del proceso. Se recopiló la caracterización de los reactivos escogidos, información disponible en TPV. Los equipos para el montaje experimental se pueden apreciar en la figura 15 y los ensayos consisten principalmente en el mecanismo de precipitación con una agitación continua en un vaso de precipitados de 2000 mL de capacidad mediante un rotor con velocidad variable (se utilizó velocidad de 70 rpm) y una plancha para elevar temperatura de reacción donde aplique, así como una posterior filtración al vacío con kitasato y papel de filtro 2. La alícuota inicial de lixiviados para cada experimento es de 1000 mL. Se pesaron las masas iniciales y finales de cada experimento incluyendo la fase líquida y la fase sólida luego de la

filtración. En la fase líquida, que se denominó “sobrenadante”, se determinaron los valores de fósforo, azufre, calcio, magnesio, flúor y pH.

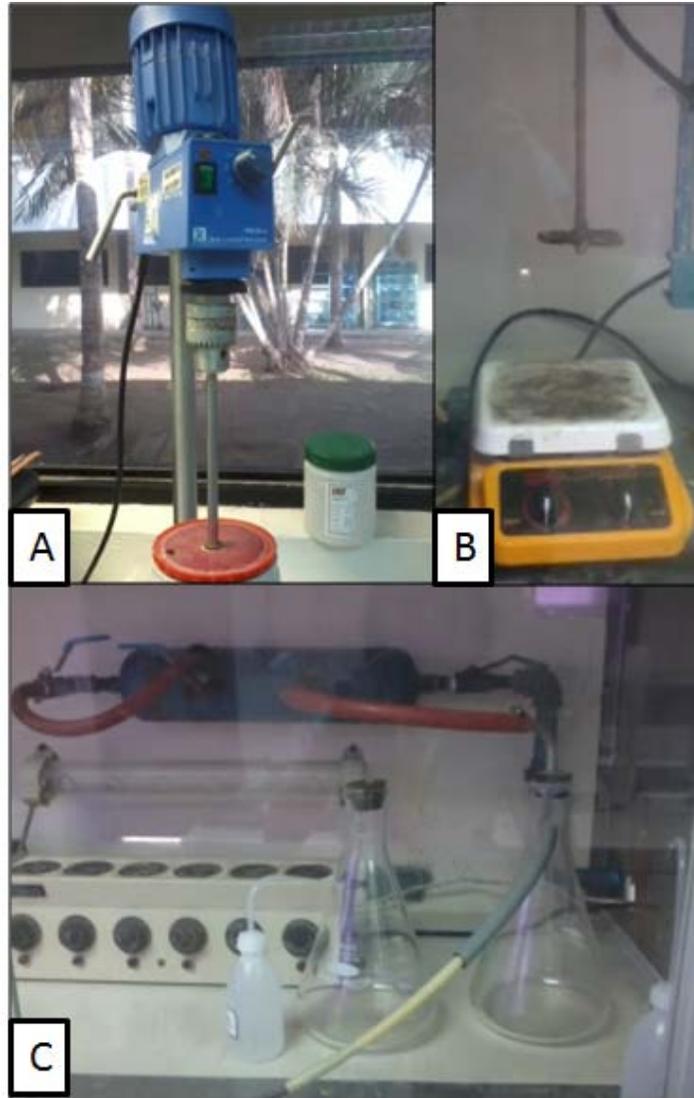


Figura 15. Montaje experimental: (A) Rotor, (B) Plancha, (C) Sistema de filtración

El diseño experimental partió de pruebas preliminares basadas en las investigaciones bibliográficas realizadas y sus variables (relaciones molares, pH, temperatura), además de la experticia en algunos procesos de TPV, para cada alternativa de recuperación de fósforo.



Selección de la alternativa de recuperación

Se seleccionó la mejor alternativa mediante matrices de selección y se elaboró un diagrama de bloques y flujo del proceso, así como la descripción de todas las etapas. La selección consta de dos etapas: jerarquización de los parámetros de selección (peso porcentual) y aplicación del modelo de la matriz de ponderación para escoger la alternativa con mayor porcentaje.

En la matriz de jerarquía de Pugh (Hurst, 1999) (ver figura 16) se colocaron las variables a comparar en la primera fila y la primera columna. Los espacios en el interior del cuadro se llenaron haciendo una comparación entre el parámetro que se encontraba en la fila contra el que se encontraba en la columna.

TABLA XX. MATRIZ DE PUGH PARA LA SELECCIÓN DE EQUIPOS

Parámetros	A	n	Suma	%
A						
...						
...						
n						

Figura 16. Modelo de la matriz de jerarquización de Pugh.

Se asignó el valor 1 si el parámetro de la fila superaba al de la columna en importancia, 0,5 si ambos parámetros (fila y columna) eran igual de importantes y 0 si el parámetro ubicado en la columna era más importante que el de la fila. Luego hizo una sumatoria por filas, posteriormente se calculó el total de las sumas y se determinó el porcentaje que le correspondería a cada parámetro en la matriz de ponderación (Hurst, 1999).

La matriz de ponderación se presenta en la figura 3.4. En ésta se colocaron los parámetros a estudiar con su grado de satisfacción, el significado de cada grado y el peso porcentual que se determinó con la matriz de Pugh.



TABLA XX. MATRIZ DE PONDERACIÓN PARA LA SELECCIÓN DE EQUIPOS

Parámetro			Alternativa 1		...		Alternativa Y	
			G.S.	I.S.	G.S.	I.S.	G.S.	I.S.
1. Parámetro 1	G.S.	Peso						
Condición de satisfacción	m							
Condición de satisfacción	1							
....	G.S.	Peso						
...	M							
...	1							
n. Parámetro n	G.S.	Peso						
Condición de satisfacción	m							
Condición de satisfacción	1							
\sum I.S.		100						
Valor porcentual		100 %						

Figura 17. Modelo de la matriz de ponderación.

A cada opción se le asignó un grado de satisfacción (G.S.) de acuerdo con el parámetro y se multiplicó por su peso, luego se sumaron los grados de satisfacción de cada opción y se normalizaron para llevarlos al porcentaje (Manktelow, 2003). Aquella opción de tipo de equipo con mayor porcentaje resultó ser la escogida; a continuación se describen los parámetros para esta selección:

Eficiencia experimental de recuperación de fósforo: Se refiere al porcentaje de fósforo removido en la etapa experimental. Se asignó el más alto grado de satisfacción (2) a la mayor eficiencia obtenida, y la menor fue calificada con un G.S.= 1.

Atractivo económico en costos: Esta tiene que ver con la inversión inicial y los costos operacionales, relacionados con las cantidades de etapas y reactivos necesarios para llevar a cabo el proceso de tratamiento en cada alternativa. Se asignó G.S.=2 a la alternativa con menos etapas y uso de reactivos y G.S.= 1 a la menos atractiva en términos de costos.



Importancia económica del lodo: Este factor se enfocó en el reconocimiento según la bibliografía de el mayor valor agregado al precipitado formado en ambas alternativas: estruvita o fosfato de calcio. G.S.= 2 fue asignado al subproducto con mayor valor económico y G.S.= 1 a lo contrario.

Seguridad, ambiente y salud: Este factor considera el control sobre las emisiones de contaminantes al ambiente y que puedan poner en riesgo la salud del operador según el tipo de reactivos que se manejan. Se asignó G.S.=2 si el equipo podía ser operado con medidas de seguridad pertinentes, pero no requiere de equipos auxiliares para el control de dichas emisiones y G.S.=1 si se hace necesario algún otro equipo de procesos para controlar las emisiones.

Diseño de los principales equipos del proceso

Para el diseño de la planta de recuperación de fósforo, se estableció la capacidad de la planta de tratamiento según el balance de masa de en el reservorio y laguna de lixiviados, y se comparó con la cantidad de agua requerida cuando se tiene la capacidad máxima de producción de yeso húmedo de la planta de ácido fosfórico. Para realizar el balance se utilizaron datos climatológicos y se estimaron las áreas del reservorio y la laguna de fosfoyeso.

Se identificaron los principales equipos necesarios para el proceso y los parámetros de diseño de los equipos, según la bibliografía recopilada y algunos resultados de la experimentación. El tipo de equipo seleccionado para cada etapa se escogió siguiendo las peticiones de la empresa de acuerdo a su experticia operándolos. Las dimensiones y características de los equipos se basaron en el balance de masa fundamentado en la capacidad instalada seleccionada.



Evaluación de la relación beneficio-costos del proceso

Se identificaron los usos que se le pueden dar a los productos del proceso de tratamiento y el beneficio que pueden traer para la empresa; para ello se efectuaron diversas comparaciones con la normativa legal citada en el capítulo 2.

Para el cálculo del indicador beneficio-costos, se determinaron los flujos monetarios para un plazo de tres años, a petición de la empresa. Estos flujos se obtuvieron por medio del cálculo de la inversión inicial, los costos operacionales, los ingresos brutos, el impuesto sobre la renta y el valor en libros. Se asumió una tasa de inflación anual del 70%.

La inversión inicial se estimó como la sumatoria del capital de trabajo (costos de inventarios de materias primas, inventarios de producto, inventarios de repuesto, salarios y efectivo en caja) y el capital fijo, que a su vez es la sumatoria del capital fijo tangible (costos de edificación, equipos, instalación de maquinarias y equipos, tuberías, instrumentación y control, equipos eléctricos, sistema contra incendio) y el capital fijo intangible (costos de aranceles y de impuestos por adquisición de activos fijos, estudios y proyectos de ingeniería, supervisión y entrenamiento de personal, ganancia de contratistas, imprevistos, arranque, pruebas y contingencias). Se estimaron también los costos operacionales como la sumatoria de los costos de materia prima, mano de obra, laboratorio, supervisión, servicios, mantenimiento y repuestos, seguros, impuestos locales y costos generales de planta.

Por otro lado, los ingresos brutos por concepto de venta o ahorro en el reuso de los productos del tratamiento que son aprovechables, se determinaron como la multiplicación de la producción anual del mismo por el precio estimado con la asistencia del Departamento de Tráfico de TPV. Las cantidades de producto y de materia prima utilizada por hora de operación



que se utilizaron para los cálculos provienen del balance de masa del proceso con la capacidad utilizada para el diseño de equipos.

El valor en libros de los activos fijos tangibles, se calculó como la diferencia entre el precio de venta y la depreciación de los mismos. A su vez la depreciación se estimó aplicando el modelo de la línea recta, es decir, se consideró su monto invariable a través del tiempo.

El impuesto se calculó como el costo que se incurrirá por la obtención de beneficios netos esperados durante la operación del proyecto en base a un costo de unidad tributaria de Bs. 150,00. Para ello, primero se determinó la amortización de activos fijos intangibles y luego los ingresos netos gravables o ingresos netos anuales.

Se estimaron los flujos de ingresos y egresos y se determinó el costo en que incurre realizar el proyecto y el beneficio en términos ambientales por recuperación de fósforo. De acuerdo a la relación beneficio-costos, se establece si el proyecto aporta los beneficios necesarios para que la empresa invierta.

Técnicas de recolección y análisis de la información

Las técnicas de recolección de la información fueron: tablas diseñadas previamente a su uso en experimentos, tablas comparativas que resuman la información bibliográfica más relevante, balances de masa, modelos matemáticos, tablas y figuras útiles. Finalmente, se recolectó información de costos actualizados de equipos y otros recursos en páginas web y/o información administrativa de la empresa. En el análisis de la información las técnicas fueron las siguientes: se elaboraron matrices de ponderación y se analizaron los resultados de la aplicación de modelos de cálculos financieros de la puesta en marcha de la planta.





CAPÍTULO 4

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos, durante el desarrollo de la investigación, para cada uno de los objetivos específicos planteados. Asimismo los análisis, explicaciones y discusiones correspondientes que sustentan dichos resultados.

Caracterización de los lixiviados de la laguna de fosfoyeso

En este objetivo se determinan las propiedades químicas y físicas del lixiviado de la laguna de fosfoyeso a fin de disponer la información necesaria para la realización de los balances de masa, pruebas a escala banco, selección y dimensionamiento de los principales equipos del proceso de recuperación, etc.

Se puede decir que el lixiviado es la materia prima principal del proceso ya que es el proveedor de fósforo (P_2O_5), el cual es el elemento que se desea recuperar. De esta sustancia se tomó una sola muestra representativa en cantidad y fue analizada en el laboratorio de control de calidad de TPV. Las características químicas y físico-químicas se ven reflejadas en la tabla 4.1, en donde los resultados de la caracterización realizada se muestran en la columna “Valor actual TPV”. En la columna “Valor 2009 TPV” se muestran los únicos valores representativos o rangos disponibles del análisis de la laguna de fosfoyeso de TPV y datan del año 2009.



En dicha tabla se observa que el pH de la muestra es mayor que el máximo que reporta la bibliografía, por lo que se tomó muy en consideración en el diseño experimental. Otros parámetros importantes para el proceso de recuperación de fósforo son la concentración de flúor, sílice y calcio, que para los resultados de la caracterización se encuentran dentro de ambos rangos disponibles. Las concentraciones de aluminio resultaron por debajo del rango reportado en la bibliografía. Se tiene además que las concentraciones de sodio y azufre son mayores a los rangos que reporta la bibliografía y el estudio del año 2009; puede deberse a una acumulación mayor de yeso y mayores cantidades de agua salobre bombeadas a la laguna.

Para la caracterización de la muestra de lixiviados fue necesario realizar varias pruebas hasta coincidir con los rangos que manejan los equipos de absorción atómica, UV visible y los electrodos de fluoruros y cloruros. En el Laboratorio de Control de Calidad de TPV ahora es posible establecer un procedimiento a partir de esta caracterización que detalle las cantidades de alícuotas de muestra necesarias.

A fin de alcanzar la recuperación del fósforo, es necesario conocer las concentraciones y/o grado de pureza de los reactivos a emplear y así poder determinar las proporciones en las cuales se utilizará cada uno. Estas concentraciones las indica el proveedor en el envase, excepto para el carbonato de calcio que fue analizado por el Laboratorio de Control. En las dos alternativas estudiadas se utilizaron los siguientes reactivos: hidróxido de sodio al 50%, hidróxido de amonio al 25%, cloruro de magnesio hexahidratado al 99,9%, carbonato de calcio al 38,63% en calcio y cal hidratada 46,56%.

**TABLA 4.***Características químicas y fisico-químicas del lixiviado*

Propiedad	Rango bibliográfico	Valor representativo bibliográfico	Valor 2009 TPV	Valor actual TPV
Acidez iónica o pH al 1% de solución acuosa (pH \pm 0,01) Adim	1,30 – 3,00	1,55	2,30 – 6,30	4,24
Aluminio (Al \pm 0,0001) g/mL	10 - 430	ND	ND	2,9820
Conductividad (Cond \pm 1) μ S/cm	15.000 – 30.000	ND	14.000 – 28.000	23.500
Cadmio (Cd \pm 0,0001) g/mL	ND	ND	ND	1.6695
Calcio (Ca \pm 0,0001) g/mL	500 – 3.000	1.155	180 – 9.100	
Cobre (Cu \pm 0,0001) g/mL	ND	ND	0,15 – 5,00	0,5803
Cromo (Cr \pm 0,0001) g/mL	ND	ND	ND	0.4042
Cloruro (Cl \pm 0,01) g/mL	ND	ND	1.170 – 10.300	4.065,00
Densidad ($\rho_{\text{aparente}} \pm 0,0001$) g/mL	ND	ND	ND	1,0175
Fluoruro (F \pm 0,0001) g/mL	200 – 15.000	7.600	170 – 11.300	4.224
Hierro (Fe \pm 0,0001) g/mL	5 - 300	216	0,40 – 442	18,0131
Fósforo (P \pm 0,0001) g/mL	500 – 12.000	6.600	8.034,9	2.284,033 2
Magnesio (Mg \pm 0,0001) g/mL	200 - 500	286	10 – 7.800	457,8072
Nitrógeno amoniacal (N \pm 0,01) g/mL	500 - 2.000	592	ND	540,00
Sílice (Si \pm 0,0001) g/mL	100 – 4.000	1.910	ND	407,8700
Sodio (Na \pm 0,0001) g/mL	1.000 – 3.000	1.995	16 – 2.100	4.774,275 6
Sólidos suspendidos (SS \pm 0,0001) g/mL	ND	ND	ND	49,7468
Azufre (S \pm 0,001) g/mL	1.000 – 4.000	1.695	1.467	4.369,409 2

ND: No disponible



Establecimiento experimental de las condiciones y parámetros de operación para la recuperación de fósforo aprovechable mediante dos alternativas: precipitación con calcio y formación de estruvita

Antes del desarrollo de este objetivo se desea resaltar que para experimentar a escala banco, la investigación se ha soportado en lo expuesto por la referencia Jones (1993), donde se indica que las capacidades de los dispositivos de experimentación deben oscilar entre 1 – 100 kg para poder ser clasificados dentro de dicha escala. El contenedor donde se efectuaron las reacciones es un vaso de precipitados de 2000 litros de capacidad.

De la información bibliográfica recolectada, se tiene que en la mayoría de esquemas presentados la recuperación de fósforo de residuos de reservorios de fosfoyeso consta de dos etapas: 1) precipitación de fluoruro a un pH entre 3 y 5 y 2) precipitación de fósforo a un pH entre 7,5 y 9. Como una alternativa a este proceso, la recuperación de fósforo se puede realizar en una sola etapa. Sin embargo, existen varios problemas asociados con este método. Uno de los problemas es la gran cantidad de lodo producido. El lodo (la mezcla de sólidos precipitados, compuestos que no reaccionaron y agua) producido en una sola etapa sería muy voluminoso y se secaría lentamente, y además requeriría lagunas de asentamiento más grandes comparadas con un proceso de doble reacción. Otro problema significativo con este proceso de tratamiento es que volúmenes muy grandes de hidróxidos se requieren para neutralizar las aguas de laguna ácidas. Esto también puede afectar la calidad del efluente porque, por ejemplo, la remoción de fluoruro debe ser a niveles típicamente regulados (menor a 20 mg/L) y es poco probable en un sistema de una sola etapa. Además para generar productos de grado alimenticio (alimento animal) la relación P/F debe ser mayor o igual a 100.



Según Cote (2013), la etapa de remoción de sílice es innecesaria en algunos procesos. La formación de gel sílice tiende a ocurrir solamente a concentraciones mayores de 100 ppm (como la concentración en el lixiviado que es de 407,87 ppm), pero inclusive cuando la concentración de sílice es lo suficientemente alta para la formación de gel, el tiempo de retención hidráulico para la formación de gel es típicamente en el orden de horas. En contraste, el tiempo de retención hidráulico para la precipitación de fosfato puede ser más corto que éste. Además, en algunos procesos donde la sílice no se remueve antes de la recuperación de fósforo, la sílice es hidrolizada durante esta etapa y eventualmente removida en el lodo. (Cote, 2013). Por estas razones, no se dedicó una etapa especial a la remoción de sílice en ninguna de las alternativas expuestas.

Las razones por las cuales se escogieron para este objetivo las dos alternativas de formación de estruvita y precipitación con calcio, son: 1) Se contaba en la empresa con los reactivos y equipo de agitación y filtración necesarios para ambas alternativas; 2) en un gran número patentes de investigación se estudian estas tecnologías; 3) según Woods (1999) las principales tecnologías potenciales son las dos mencionadas y las tecnologías de membrana o intercambio iónico, cuyos costos de inversión son extremadamente altos e inmediatamente fueron descartadas por petición de la empresa.

Formación de estruvita

La prueba preliminar (experimento 1) para el ensayo de formación de estruvita se realizó con las siguientes condiciones, de forma similar al planteamiento de Cote (2013):



Primera etapa: Se añade carbonato de calcio. Relación molar Ca/F igual a 0,65, temperatura de 50°C, 1 hora de agitación y media hora de asentamiento. Finalmente la filtración: resulta lodo 1 y sobrenadante 1.

Segunda etapa: Al sobrenadante 1 se añade cloruro de magnesio e hidróxido de sodio en la cantidad estequiometría para formación de hidróxido de magnesio. Relación molar Mg/P igual a 1, temperatura 30-35°C, 1 hora de agitación. No se filtra ni se asienta.

Tercera etapa: Se añade hidróxido de amonio. Relación molar NH_4/P igual a 1,1, temperatura 30-35°C, 2 horas de agitación y media hora de asentamiento. Finalmente la filtración: resulta lodo 2 y sobrenadante 2.

El pH resultante en la segunda y tercera etapa de la prueba preliminar resultó muy alto (al inicio 10,220 y posteriormente 9,633 en el sobrenadante 2). Es por esta razón que se utiliza para los siguientes ensayos, únicamente como reactivos de última etapa, el cloruro de magnesio y el hidróxido de amonio con una agitación de 2 horas y tiempo de asentamiento de media hora.

El diseño experimental que se estructuró fue el que se muestra en la tabla 5, donde se indican también los valores de pH obtenidos en la última etapa (recuperación de fósforo). Mediante el balance de masa las relaciones molares buscadas se puntualizan según las masas reales pesadas. (ver figuras 18 a 27).

En los experimentos 2 y 3 no se detectó nitrógeno amoniacal en los sobrenadantes finales y el pH no alcanzó el deseado (7,5 mínimo). En los experimentos 4 y 5 el pH ideal fue alcanzado, no obstante en el producto final se obtuvieron valores de nitrógeno amoniacal de 0,13 y 0,19 % respectivamente, por lo que se requeriría un pulimento final en las aguas tratadas con esta alternativa. Cote (2013) recomienda como etapas de



pulimento una segunda precipitación con carbonato de calcio y una posterior adición de cloro.

TABLA 5.

Diseño experimental y valores de pH obtenidos para la formación de estruvita

Ensayo	Relación Ca/F	Relación Mg/P	Relación NH ₄ /P	Orden de reactivos última etapa	pH sobrenadante 2
Ex 2	0,66	1,2	1,3	NH ₄ OH y luego MgCl ₂	7,239
Ex 3					6,988
Ex 4	0,63	1,0	1,6	MgCl ₂ y luego NH ₄ OH	7,825
Ex 5					7,580

Al realizar los respectivos balances de masa de los ensayos (especialmente en la etapa 1), se infiere por primera vez que el carbonato de calcio utilizado no tiene una riqueza de 96,58% como lo reportó la empresa Tripoliven, C.A., sino que contiene impurezas de sulfato y P₂O₅. Se realizan los respectivos análisis y se tiene que en efecto contiene 20,09% de fósforo y 1,33% de sulfatos.

En la tabla 7 (página 73), se muestran los porcentajes de remoción para cada experimento en la primera etapa (RX1), la segunda etapa (RX2) y la reducción total. Se puede observar que el carbonato de calcio en la primera etapa no reduce los elementos, sino que hace que aumente la concentración de azufre, fósforo, magnesio y por su puesto calcio en la mayoría de los casos de la primera etapa, es por esto que los valores de reducción se muestran negativos. Sin embargo, reduce eficientemente el flúor, el cual es el objetivo de la primera etapa. A escala industrial se recomienda utilizar un carbonato de calcio de mayor grado de pureza. Los experimentos varían mucho en cuanto a la reducción de flúor, sulfato (en ambas etapas) y calcio en la primera etapa, por lo que se puede decir que un aumento de sólo el



20% respecto a la relación estequiométrica de la reacción (que es 0,5 Ca/F) es suficiente para obtener valores de remoción de flúor mayores a 94%.

El experimento 1 fue el que obtuvo una reducción mayor de magnesio y eso se debe a que la se dejó reaccionar por una hora solamente el cloruro de magnesio con el sobrenadante 1, formando fosfato de magnesio. Pero como el objetivo es la formación de estruvita y reducir el fósforo (sólo alcanzó el 29% de remoción), si se comparan los otros pares de experimentos se observa que los experimentos 4 y 5 tienen mayor porcentaje de reducción de magnesio que el experimento 2 y esto es debido a que el cloruro de magnesio tiene mayor solubilidad a pH bajo, por lo que al añadirlo antes que el hidróxido de amonio la reacción será más eficiente inclusive con un poco menos de cantidad de cloruro de magnesio añadida.

El experimento 3 también obtuvo una reducción de mayor a 50% magnesio similar a la del experimento 4, puede ser un caso aislado, puesto a que pertenece al par de experimentos con mayor relación Mg/P. De lo que se puede asegurar es que en los ensayos 4 y 5 remoción de fósforo fue mayor en la segunda etapa (entre 85 y 95%) que en los experimentos 2 y 3 (alrededor de 75%) debido a la mayor cantidad de hidróxido de amonio añadida. Se escoge como mejor experimento al EX4.

Se pueden realizar mayor cantidad de experimentos para ajustar aún más la relación NH_4/P y rebajar costos a nivel industrial, sin embargo, es una alternativa que requiere de reactivos costosos inclusive a escala banco y los resultados obtenidos de remoción han sido satisfactorios.



Precipitación con calcio

La prueba preliminar (experimento Di-Ca1) para el ensayo de formación de fosfato de calcio como único subproducto se realizó con las siguientes condiciones, de forma similar al planteamiento de Astley (2011):

Primera etapa: Se añade suficiente carbonato de calcio para precipitar el contenido de fluoruros (la cantidad estequiométrica más un 20%, Ca/F:0,65), manteniendo un pH de 4.2. Temperatura ambiente (por no contar con la plancha térmica), 1 hora de agitación y media hora de asentamiento. Finalmente la filtración: resulta lodo 1 y sobrenadante 1.

Segunda etapa: Al sobrenadante 1 se añade suficiente carbonato de calcio para precipitar el contenido de fósforo (cantidad estequiométrica más un 20 % de exceso) e hidróxido de sodio poco a poco hasta alcanzar un pH de 7. Temperatura ambiente, 2 horas de agitación y media hora de asentamiento. Finalmente la filtración: resulta lodo 2 y sobrenadante 2.

En la tabla 8 (página 73), se muestran los porcentajes de remoción para cada experimento en la primera etapa (RX1), la segunda etapa (RX2) y la reducción total, si corresponde. Se puede observar que el carbonato de calcio de nuevo en el primer experimento no reduce los elementos, sino que hace que aumente la concentración de azufre, fósforo y magnesio de la primera etapa, es por esto que los valores de reducción se muestran negativos. Sin embargo, reduce en un 95,6% el flúor, el cual es el objetivo de la primera etapa, y reduce en tan sólo un 67,1% el fósforo en la segunda etapa.

Al realizar este experimento preliminar todavía no se había corroborado lo explicado en la experimentación de formación de estruvita: el carbonato de calcio disponible en la empresa contenía muchas impurezas y alta



concentración de fósforo. Pero luego se descartó por completo la idea de seguir experimentando con este carbonato, y se buscó un reactivo alternativo disponible también en la empresa: cal hidratada. El pH final del ensayo preliminar fue de 7,810, por lo que se realizan los siguientes experimentos según lo expuesto por Dégremont (1979) sobre el pH óptimo para la precipitación de fosfato de calcio terciario: entre 9 y 12.

En el siguiente ensayo, que sería el verdadero “preliminar” se procuró elevar el pH a un poco más de 10 y resultó un procedimiento muy efectivo debido a que el porcentaje de remoción en la tabla 8 para el experimento Di-Ca₂ fue de 100,33% y la remoción de flúor también fue muy alta (99,73%). Este experimento lo que señala es que el pH óptimo está muy cerca de ese obtenido al final del experimento, asimismo que se ha removido hasta parte del fósforo de la cal (4,41%) y por eso sobrepasa el 100% y que no se requieren de dos etapas para una remoción de fósforo efectiva. Ahora este nuevo experimento “preliminar” pasó a ser el “modelo”.

El diseño experimental que se estructuró fue el que se muestra en la tabla 6, donde se indican también los valores de pH obtenidos en la última etapa (recuperación de fósforo). Mediante el balance de masa las relaciones molares buscadas se puntualizan según las masas reales pesadas. (ver figuras 28 a 34). El diseño se basó más que en las relaciones molares, en el pH que se debía alcanzar para precipitar el fósforo y se añadió la cal en una sola etapa poco a poco con dos horas de agitación y 30 minutos de asentamiento, tal como se realizó con Di-Ca₂. Se buscó bajar un poco el pH en el otro par de experimentos para verificar si se puede hacer un gasto menor de reactivo y acercarse más al límite máximo de las normativas legales.



TABLA 6.

Diseño experimental y valores de pH obtenidos para la precipitación con calcio

Ensayo	pH diseño	pH final
Di-Ca2	10,3	10,278
Di-Ca5		10,425
Di-Ca3	9,9	9,900
Di-Ca4		9,936

En la tabla 8 se puede observar que el experimento Di-Ca2 obtuvo la mayor reducción de fósforo y sulfato entre los cuatro experimentos y Di-Ca5 la mayor reducción de flúor. La menor reducción de flúor resultó para Di-Ca3, no obstante obtuvo la segunda mayor reducción de fósforo y la mayor reducción de calcio y sílice, casi a las concentraciones de Di-Ca2, inclusive a un pH de 9,9. En términos generales casi todos los valores de reducción de flúor y fósforo sobrepasan el 90% por lo que el rango de pH escogido es bastante efectivo. Sin embargo, la reducción de sulfato para los experimentos de menor pH fueron de menos de la mitad que para los de alto pH; es por esta razón que se escoge como mejor experimento a Di-Ca2 y se realizan otra serie de caracterizaciones de metales pesados, de las cuales el cromo y cadmio obtienen altos porcentajes de reducción (ver tabla 8).

TABLA 7.

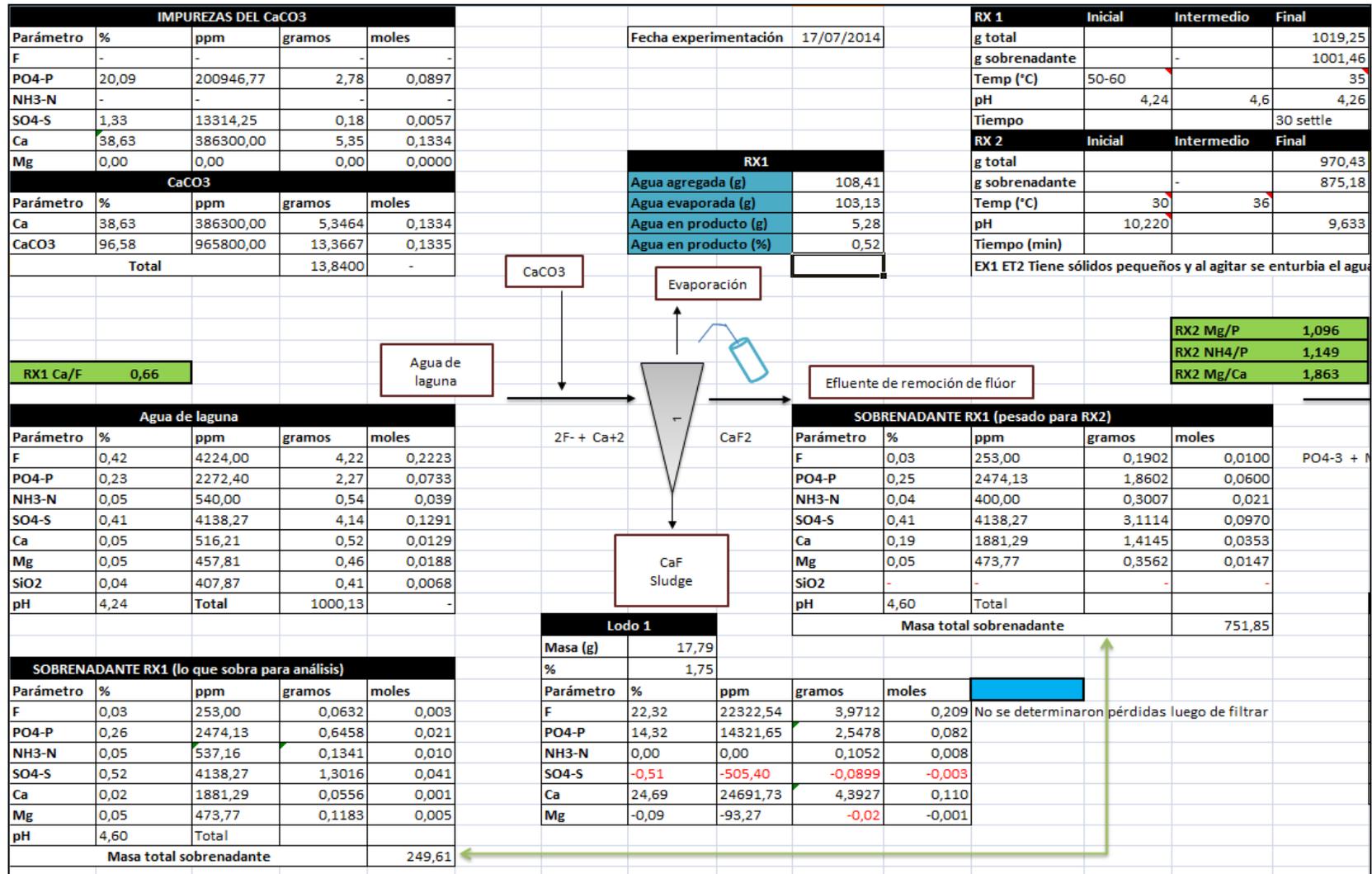
Porcentajes de remoción de los elementos analizados en sobrenadantes del grupo de experimentos de formación de estruvita

NRO EXP	EX 1			EX 2			EX 3			EX 4			EX 5		
Parámetro	% RX1	%RX2	% total	% RX1	%RX2	% total	% RX1	%RX2	% total	% RX1	%RX2	% total	% RX1	%RX2	% total
F	94,0	58,1	96,6	95,5	65,4	97,5	95,8	65,5	97,6	95,8	36,2	96,7	95,3	37,5	96,3
PO4-P	-10,3	48,4	29,4	-10,5	74,3	44,6	-4,9	75,3	48,9	-6,8	93,4	59,2	-9,4	86,1	46,2
SO4-S	-6,6	-5,9	-11,0	-1,6	-13,7	-10,2	-12,0	11,9	-3,1	-2,9	5,7	0,7	-15,2	11,1	-8,6
Ca	-163,2	81,9	3,8	-123,9	74,3	-1,4	50,9	30,4	-0,7	-141,7	75,5	-1,8	-124,8	86,9	-0,2
Mg	-3,6	98,5	73,0	-6,9	48,7	26,6	-13,9	90,1	56,0	-3,9	86,9	51,9	-19,7	87,6	38,0

TABLA 8.

Porcentajes de remoción de los elementos analizados en sobrenadantes del grupo de precipitación con calcio

EXP	Di-Ca 1			Di-Ca 2	Di-Ca 3	Di-Ca 4	Di-Ca 5
Parámetro	% RX1	%RX2	% total				
F	95,59	67,43	97,55	99,72	86,82	99,35	99,74
PO4-P	-51,08	67,10	16,67	100,33	100,31	92,24	96,07
SO4-S	-5,14	9,85	1,34	41,66	15,87	9,57	33,48
Ca	-	-	-	87,31	97,86	-	-
Mg	-5,01	76,01	45,53	99,84	-	-	-
SiO2	-	-	-	89,24	97,29	-	-
Cd	-	-	-	97,50	-	-	-
Cr	-	-	-	82,98	-	-	-



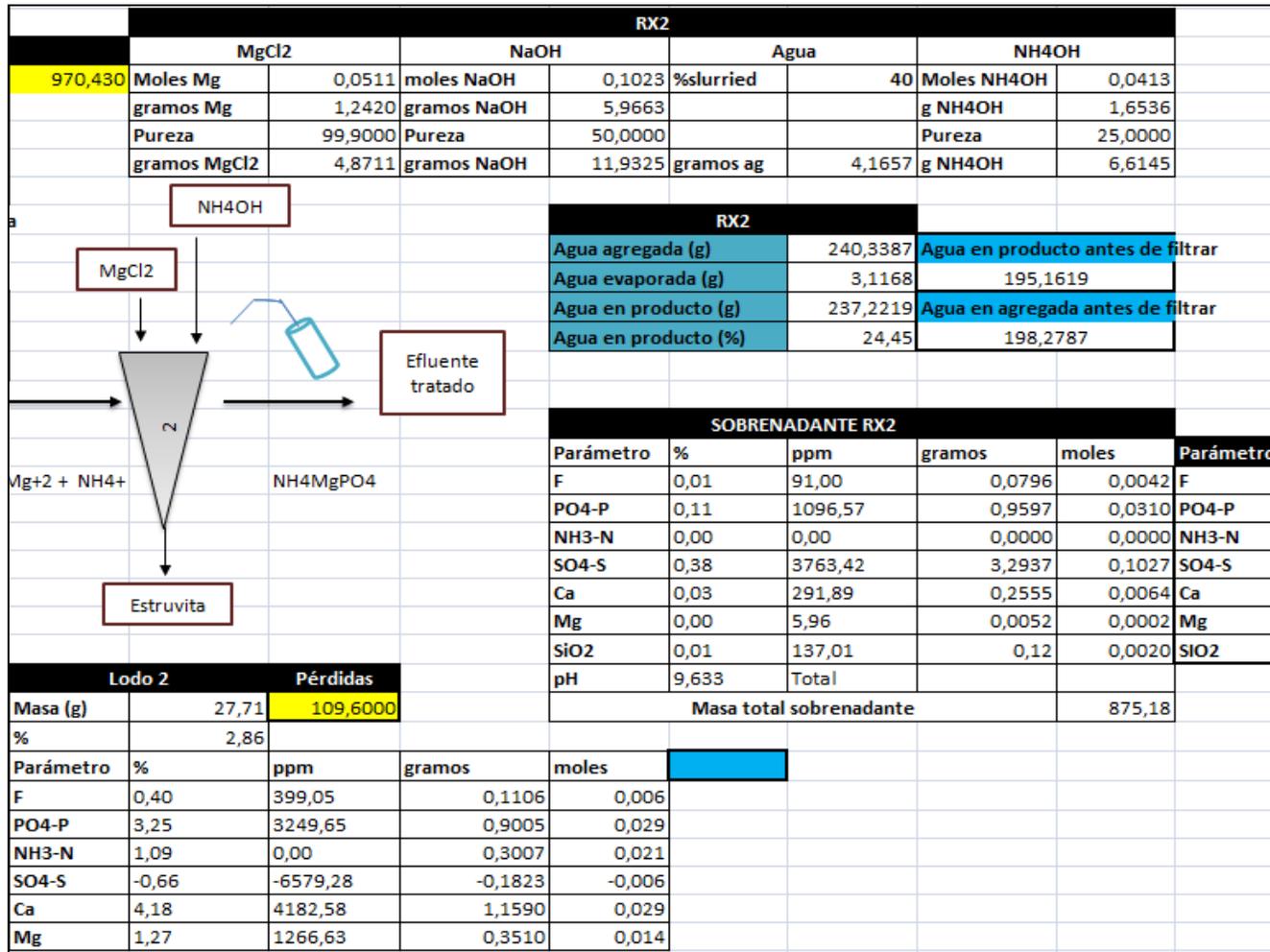


Figura 19. Balance de masa experimento EX1 segunda reacción

		RX2							
		MgCl2		NaOH		Agua		NH4OH	
	Moles Mg	0,0511	moles NaOH	0,0000	%slurried	40	Moles NH4OH	0,0412	
	gramos Mg	1,2414	gramos NaOH	0,0000			g NH4OH	1,6460	
	Pureza	99,9000	Pureza	50,0000			Pureza	25,0000	
	gramos MgCl2	4,8689	gramos NaOH	0,0000	gramos ag	6,8205	g NH4OH	6,5840	

RX2		
Agua agregada (g)	211,1705	Agua en producto antes de filtrar
Agua evaporada (g)	0,0000	62,9305
Agua en producto (g)	211,1705	Agua en agregada antes de filtrar
Agua en producto (%)	22,28	62,9305

SOBRENADANTE RX2					
Parámetro	%	ppm	gramos	moles	Parámetro
F	0,00	48,00	0,0442	0,002	F
PO4-P	0,05	470,30	0,4328	0,014	PO4-P
NH3-N	0,00	0,00	0,0000	0,000	NH3-N
SO4-S	0,34	3386,19	3,1159	0,097	SO4-S
Ca	0,04	388,78	0,3577	0,009	Ca
Mg	0,02	175,80	0,1618	0,007	Mg
SIO2	0,01	132,06	0,12	0,002	SIO2
pH	7,239	Total			

Lodo 2		Pérdidas	
Masa (g)	27,71	148,2400	200 MI lodo
%	2,92		

Parámetro	%	ppm	gramos	moles
F	0,30	300,72	0,0833	0,004
PO4-P	4,52	4518,80	1,2522	0,040
NH3-N	1,08	0,00	0,3000	0,021
SO4-S	-1,35	-13515,98	-0,3745	-0,012
Ca	3,72	3724,98	1,0322	0,026
Mg	0,55	553,82	0,1535	0,040

Masa total sobrenadante			
			920,18

Figura 21. Balance de masa experimento EX2 segunda reacción

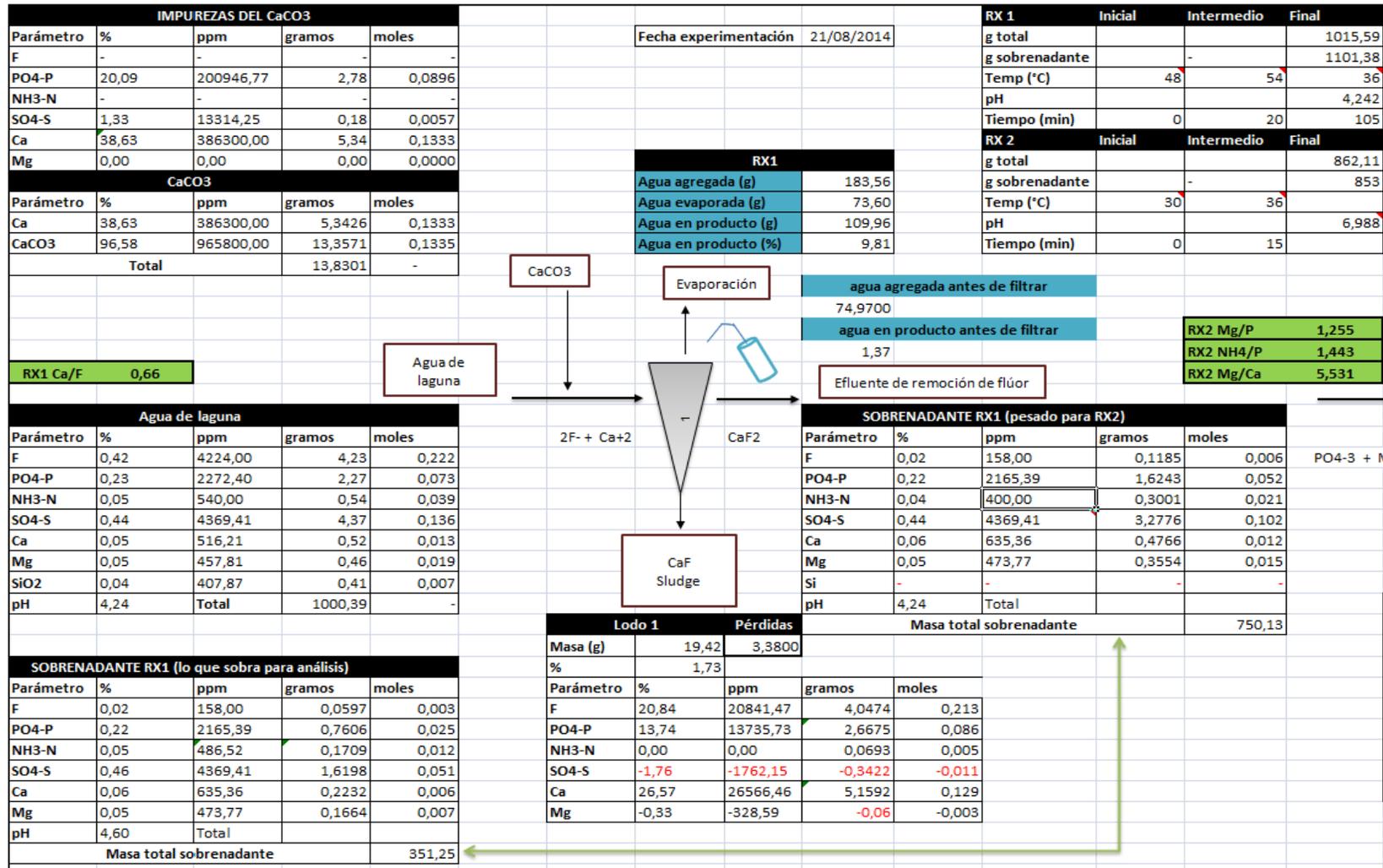


Figura 22. Balance de masa experimento EX3 primera reacción

RX2							
MgCl2		NaOH		Agua		NH4OH	
Moles Mg	0,0511	moles NaOH	0,0000	%slurried	40	Moles NH4OH	0,0481
gramos Mg	1,2431	gramos NaOH	0,0000			g NH4OH	1,9222
Pureza	99,9000	Pureza	50,0000			Pureza	25,0000
gramos MgCl2	4,8755	gramos NaOH	0,0000	gramos ag	6,8351	g NH4OH	7,6887

RX2	
Agua agregada (g)	123,5851
Agua evaporada (g)	0,0000
Agua en producto (g)	123,5851
Agua en producto (%)	14,34

SOBRENADANTE RX2					
Parámetro	%	ppm	gramos	moles	Parámetro
F	0,00	48,00	0,0409	0,002	F
PO4-P	0,05	470,30	0,4012	0,013	PO4-P
NH3-N	0,00	0,00	0,0000	0,000	NH3-N
SO4-S	0,34	3386,19	2,8884	0,090	SO4-S
Ca	0,04	388,78	0,3316	0,008	Ca
Mg	0,00	41,18	0,0351	0,001	Mg
Si	-	-	-	-	SIO2
pH	6,988	Total			
Masa total sobrenadante				853	

Lodo 2		volumen aprox 200mL	
Masa (g)	22,73		
%	2,64		
Parámetro	%	ppm	gramos
F	0,34	341,30	0,0776
PO4-P	5,38	5381,27	1,2232
NH3-N	1,32	0,00	0,3001
SO4-S	1,71	17123,01	0,3892
Ca	0,64	637,80	0,1450
Mg	1,41	1409,00	0,3203

Figura 23. Balance de masa experimento EX3 segunda reacción

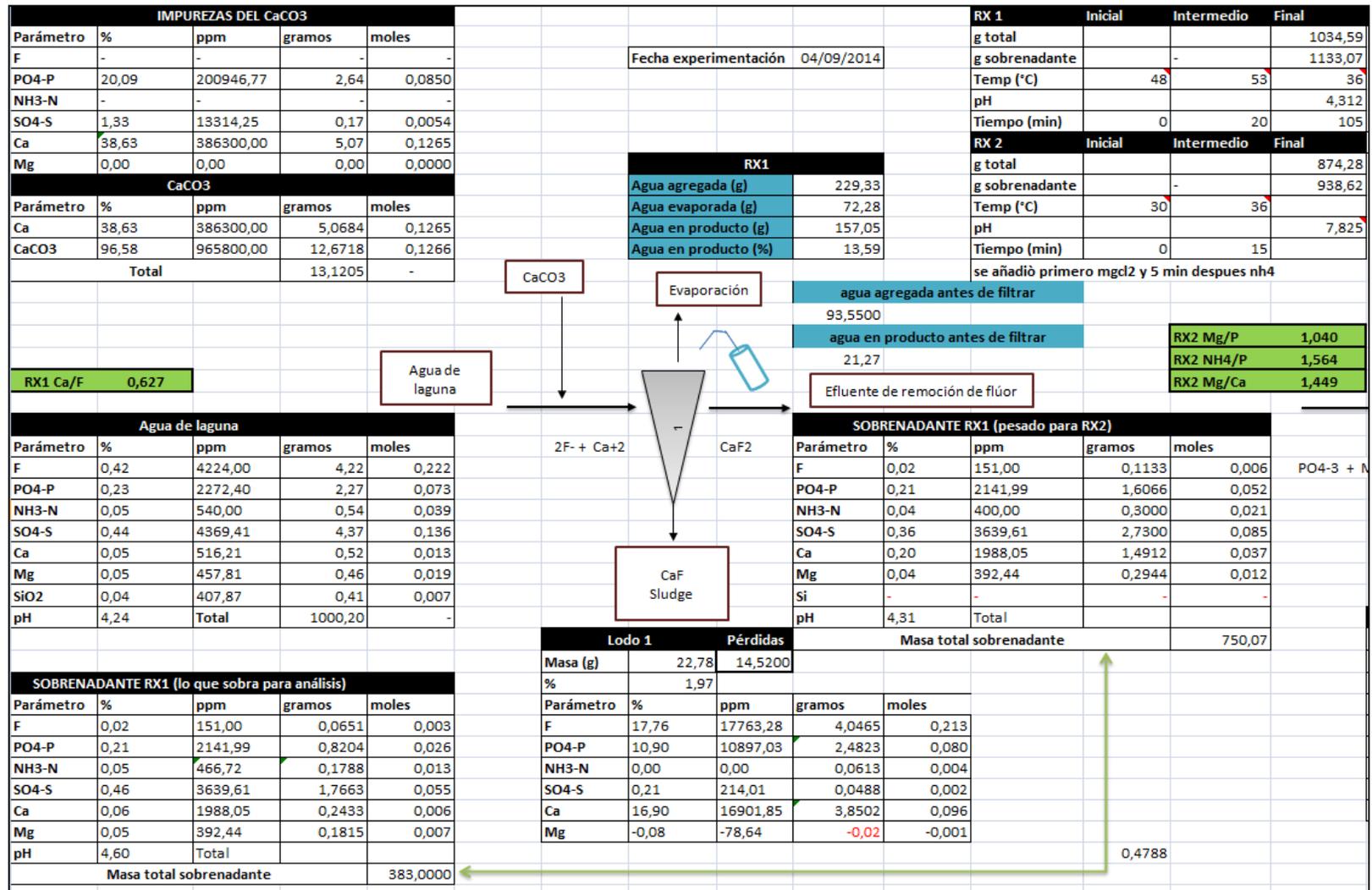


Figura 24. Balance de masa experimento EX4 primera reacción

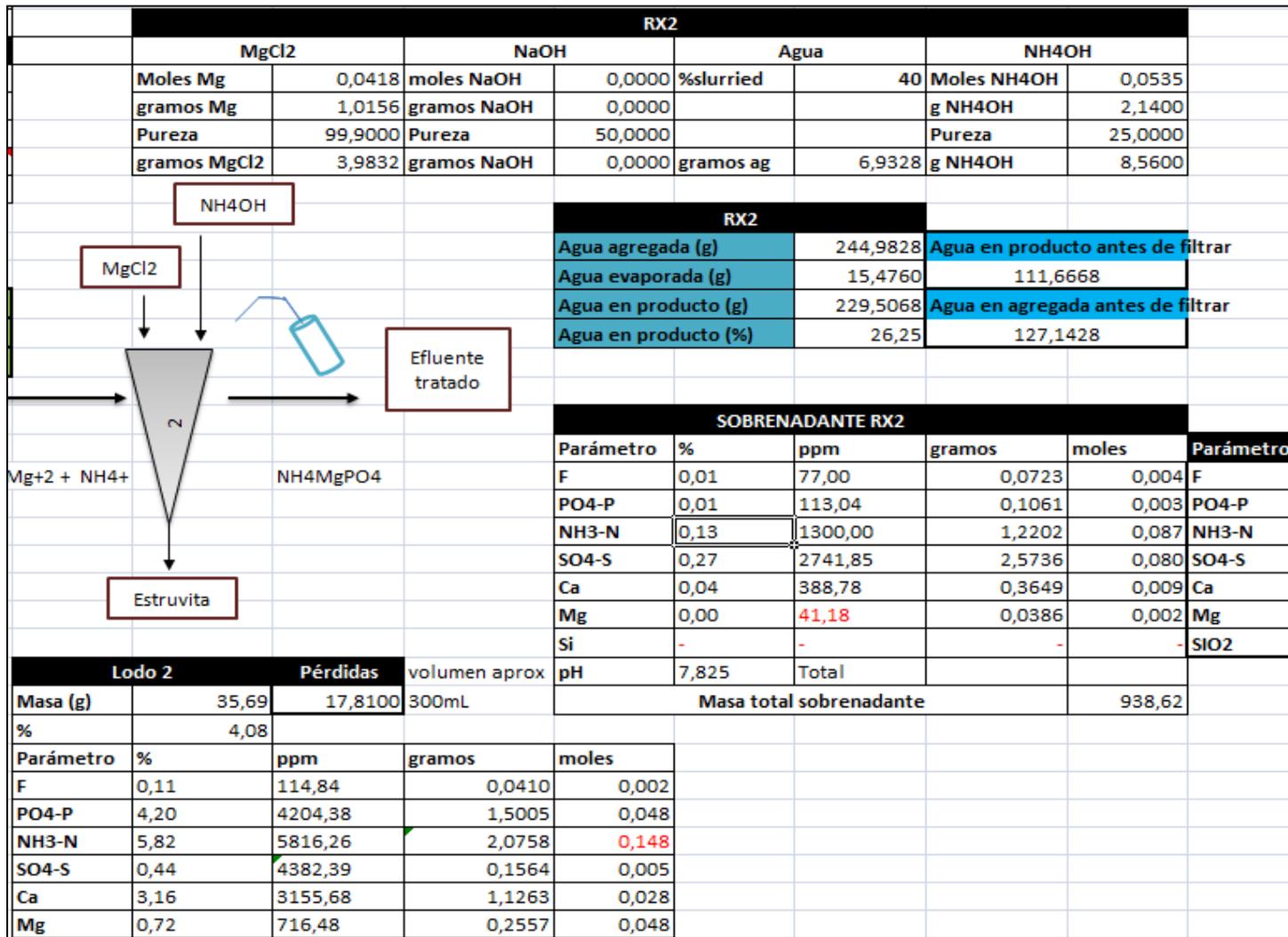


Figura 25. Balance de masa experimento EX4 segunda reacción

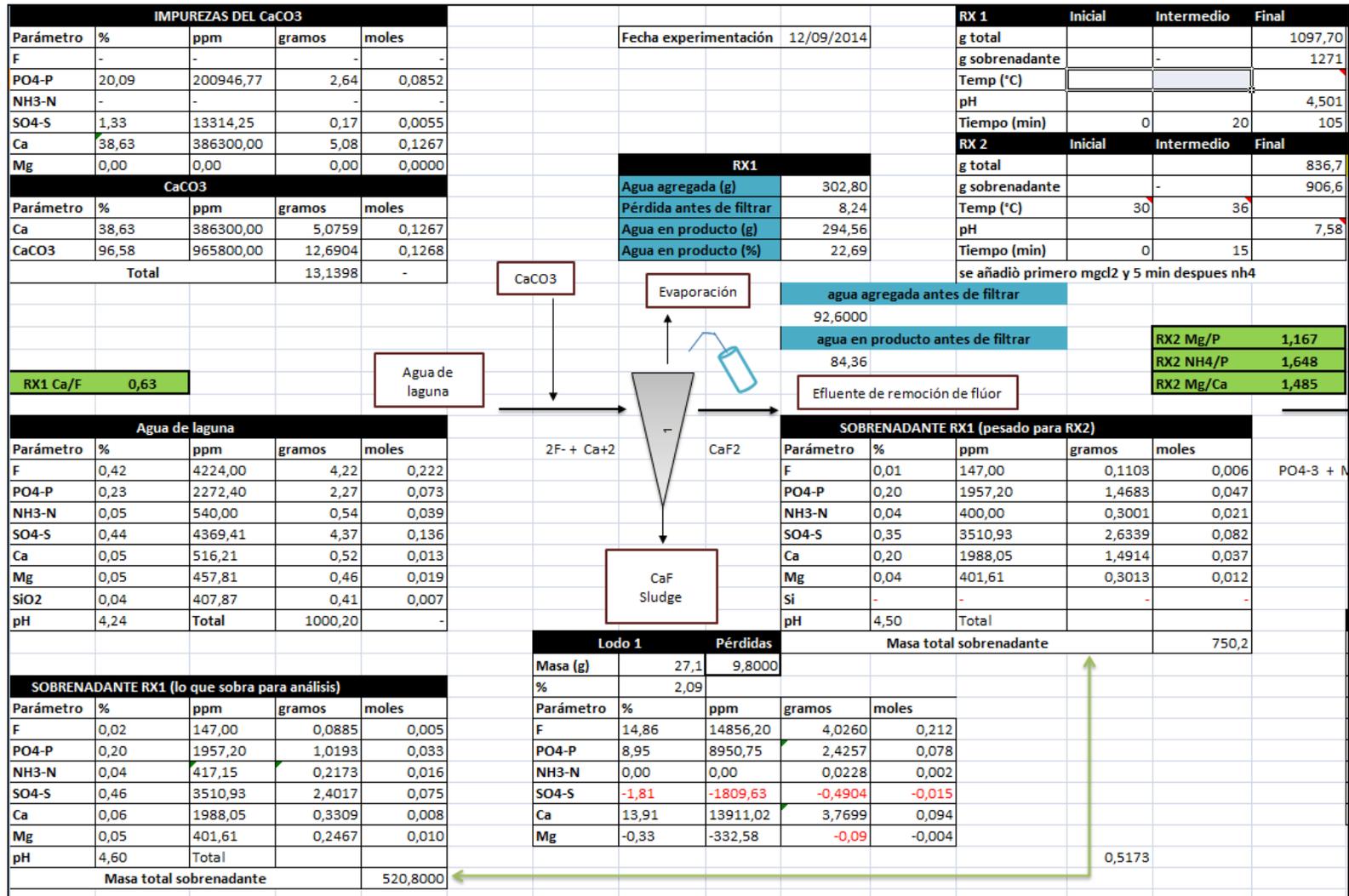


Figura 26. Balance de masa experimento EX5 primera reacción

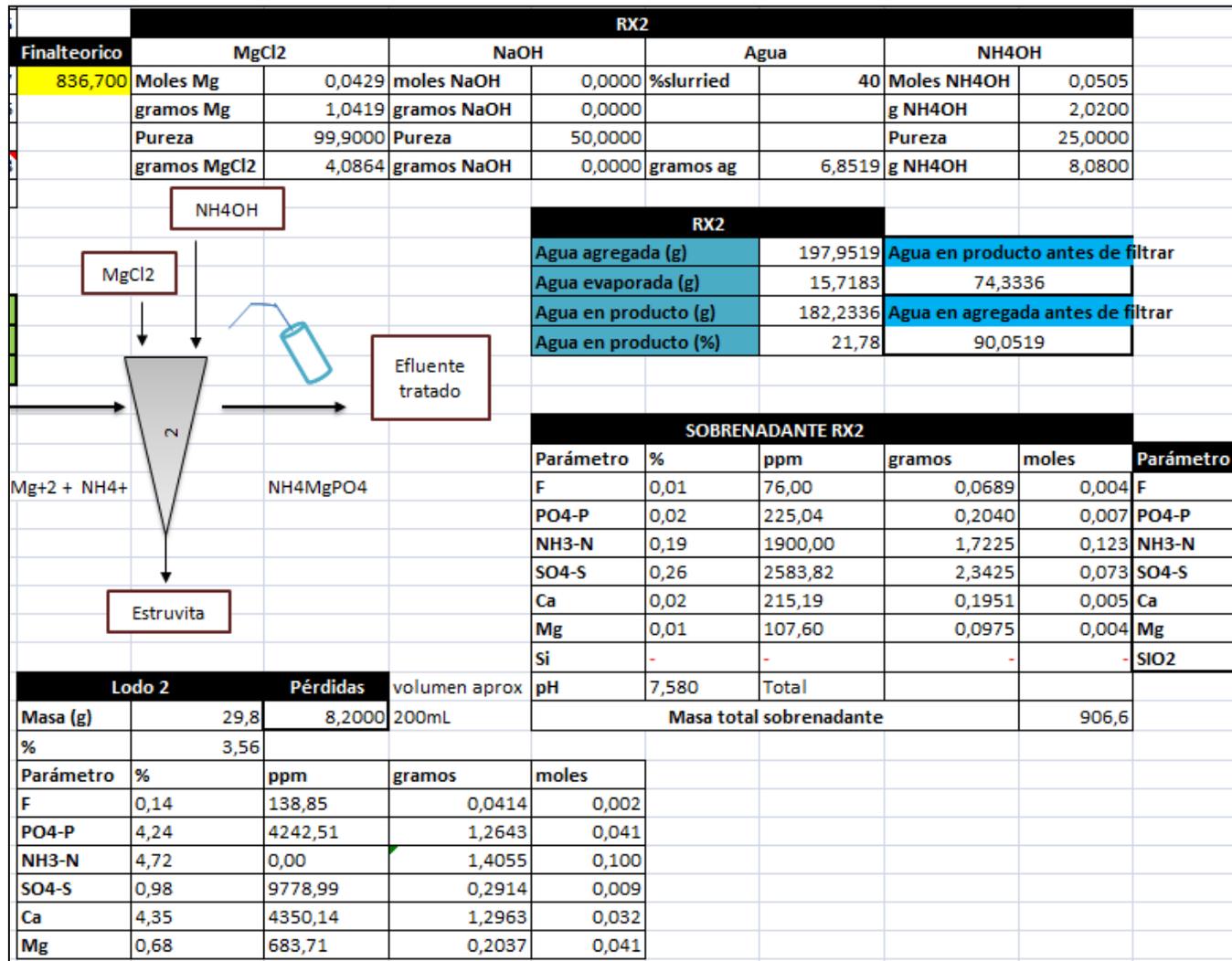


Figura 27. Balance de masa experimento EX5 segunda reacción

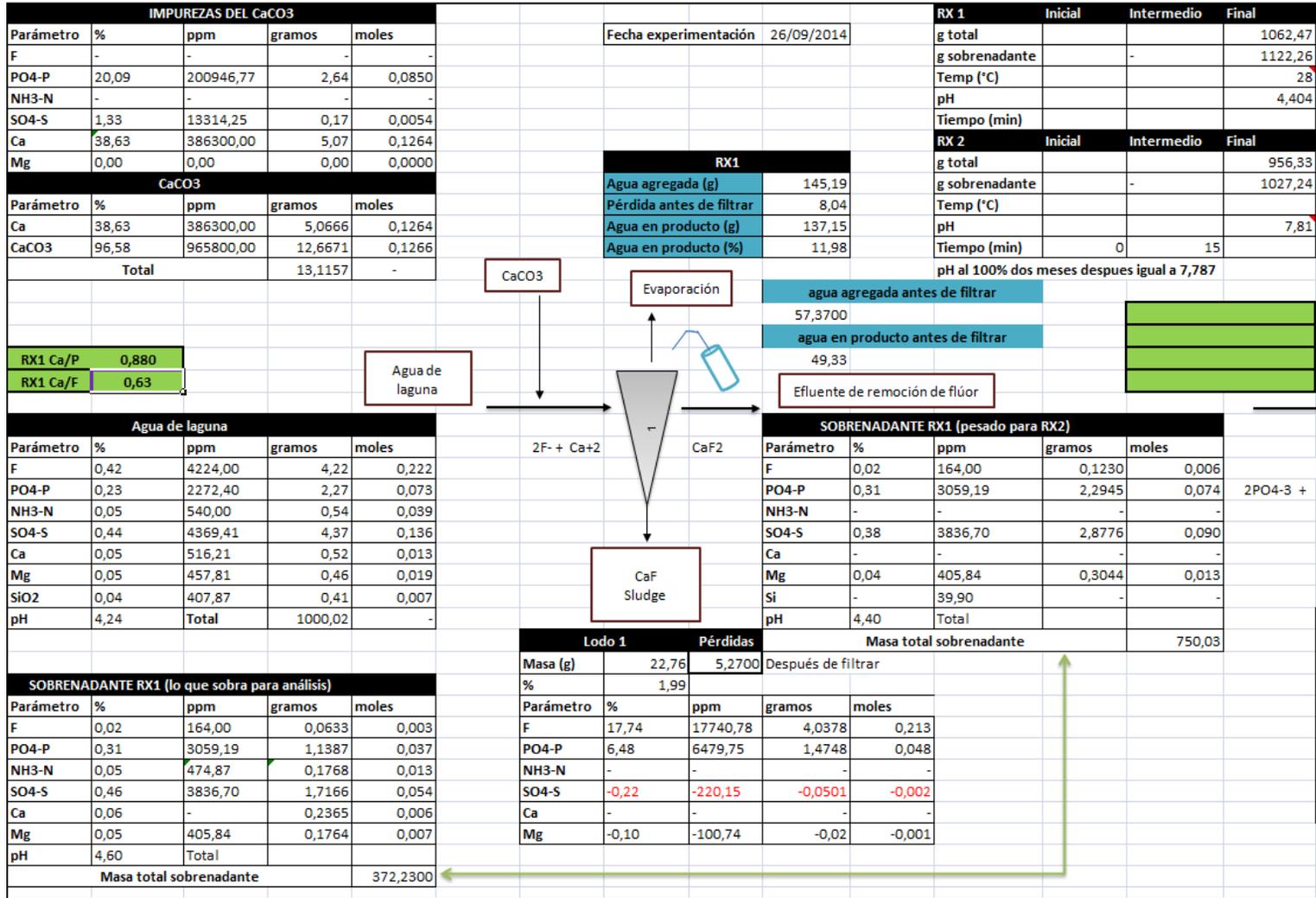


Figura 28. Balance de masa experimento Di-Ca1 primera reacción

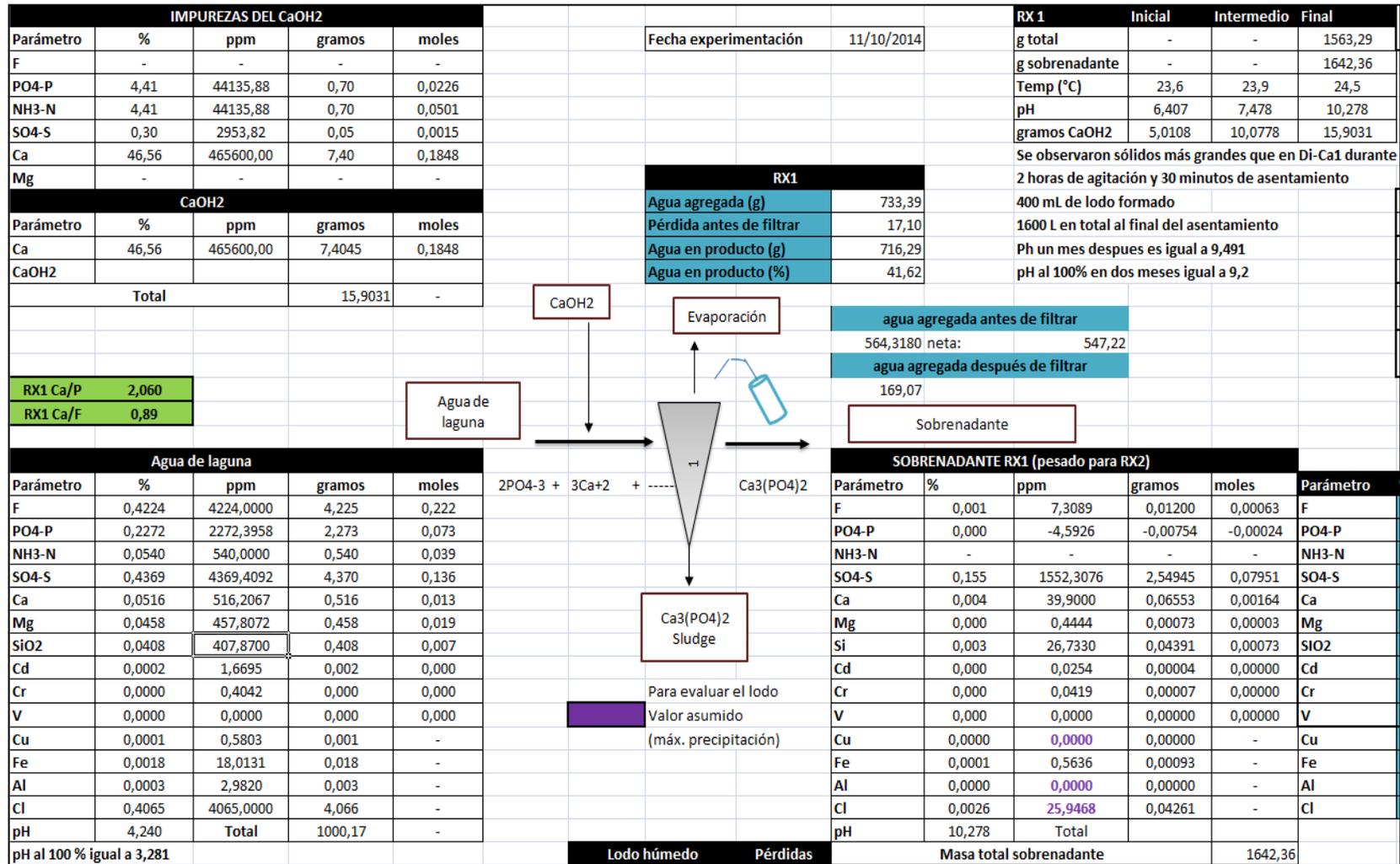


Figura 30. Balance de masa experimento Di-Ca2, sobrenadante obtenido

Lodo húmedo		Pérdidas	Masa total sobrenadante		1642,36					
Masa (g)	78,77	11,2300	Después de filtrar							
%	4,58									
Parámetro	%	ppm	gramos	moles	Secado	Lodo deshidratado				
F	5,348	5348,1201	4,2127	0,222		Parámetro	%	ppm	gramos	moles
PO4-P	3,776	3776,4116	2,9747	0,096		F	8,824	88244	4,2127	0,222
NH3-N	-	-	-	-		PO4-P	6,231	62311	2,9747	0,096
SO4-S	2,371	2371,0536	1,8677	0,058		NH3-N	-	-	-	-
Ca	9,972	9972,3850	7,8552	0,196		SO4-S	3,912	39122	1,8677	0,058
Mg	0,580	580,3672	0,46	0,019		Ca	16,454	164544	7,8552	0,196
SiO2	0,462	462,1482	0,36	0,015		Mg	0,958	9576	0,4572	0,019
Cd	0,002	2,0669	0,00	0,000		SiO2	0,763	7625	0,3640	0,015
Cr	0,000	0,4259	0,00	0,000		Cd	0,003	34	0,0016	0,000
V	0,000	0,0000	0,00	0,000		Cr	0,001	7	0,0003	0,000
Cu	0,001	0,7368	0,00	-		V	0,000	0	0,0000	0,000
Fe	0,022	21,6967	0,02	-		Cu	0,001	12	0,0006	-
Al	0,004	3,7863	0,00	-		Fe	0,036	358	0,0171	-
Cl	5,107	5107,3722	4,02	-		Al	0,006	62	0,0030	-
H2O	40	400000	31,51	-		Cl	8,427	84272	4,0231	-
						H2O	1	10000	0,4774	-
								Total (g)	47,74	

Densidad aproximada en beaker	
0,98	
Vlodo (mL)	V total (mL)
400	1000
Volumen total	Masa lodo seco(g)
1000	47,26
Índice volumétrico del lodo (IVL)	
8,46 mL/g	

Es menor a 35 mL/g, se debe agregar floculante

Figura 31. Balance de masa experimento Di-Ca2, lodo obtenido y simulación de secado

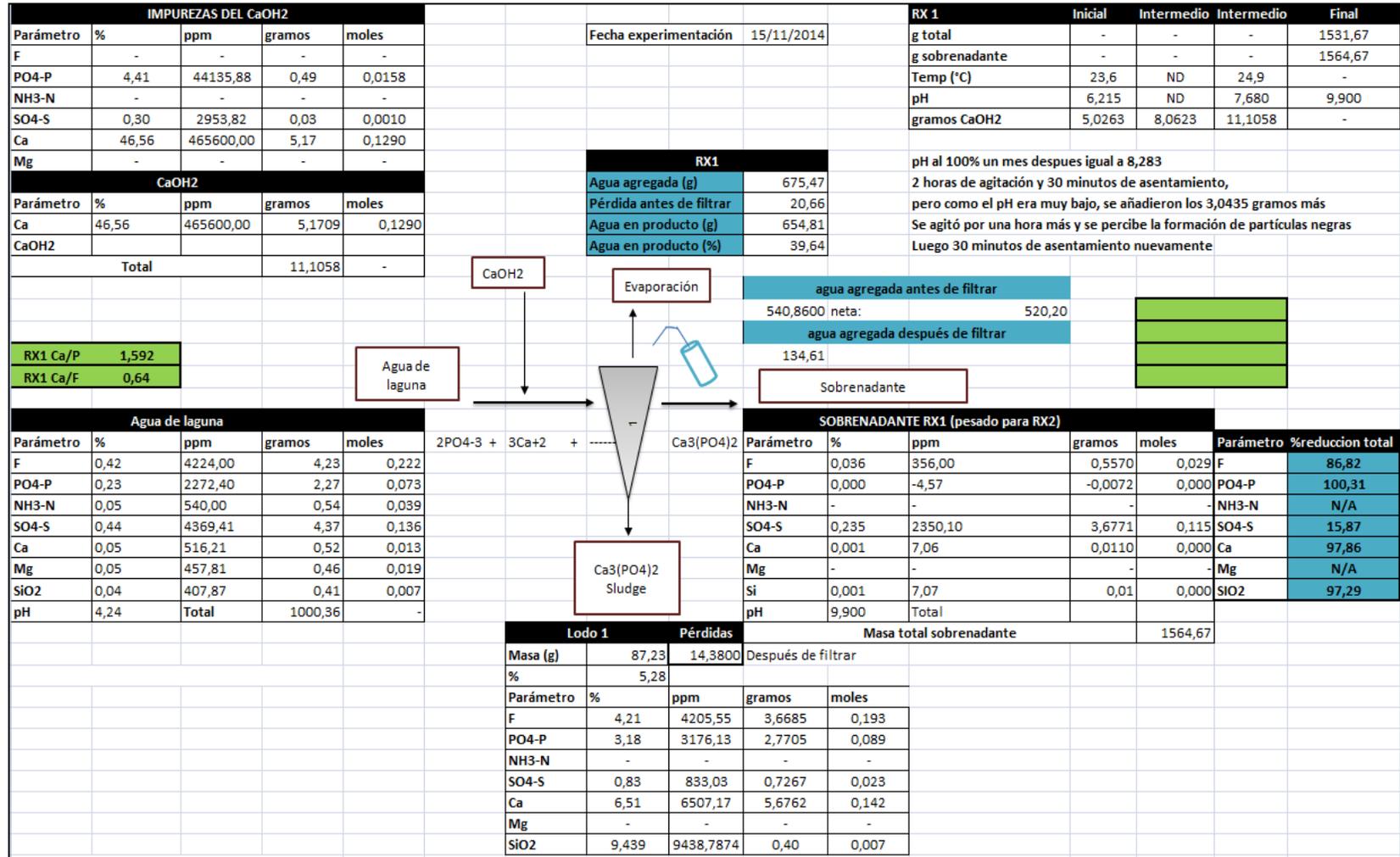


Figura 32. Balance de masa experimento Di-Ca3

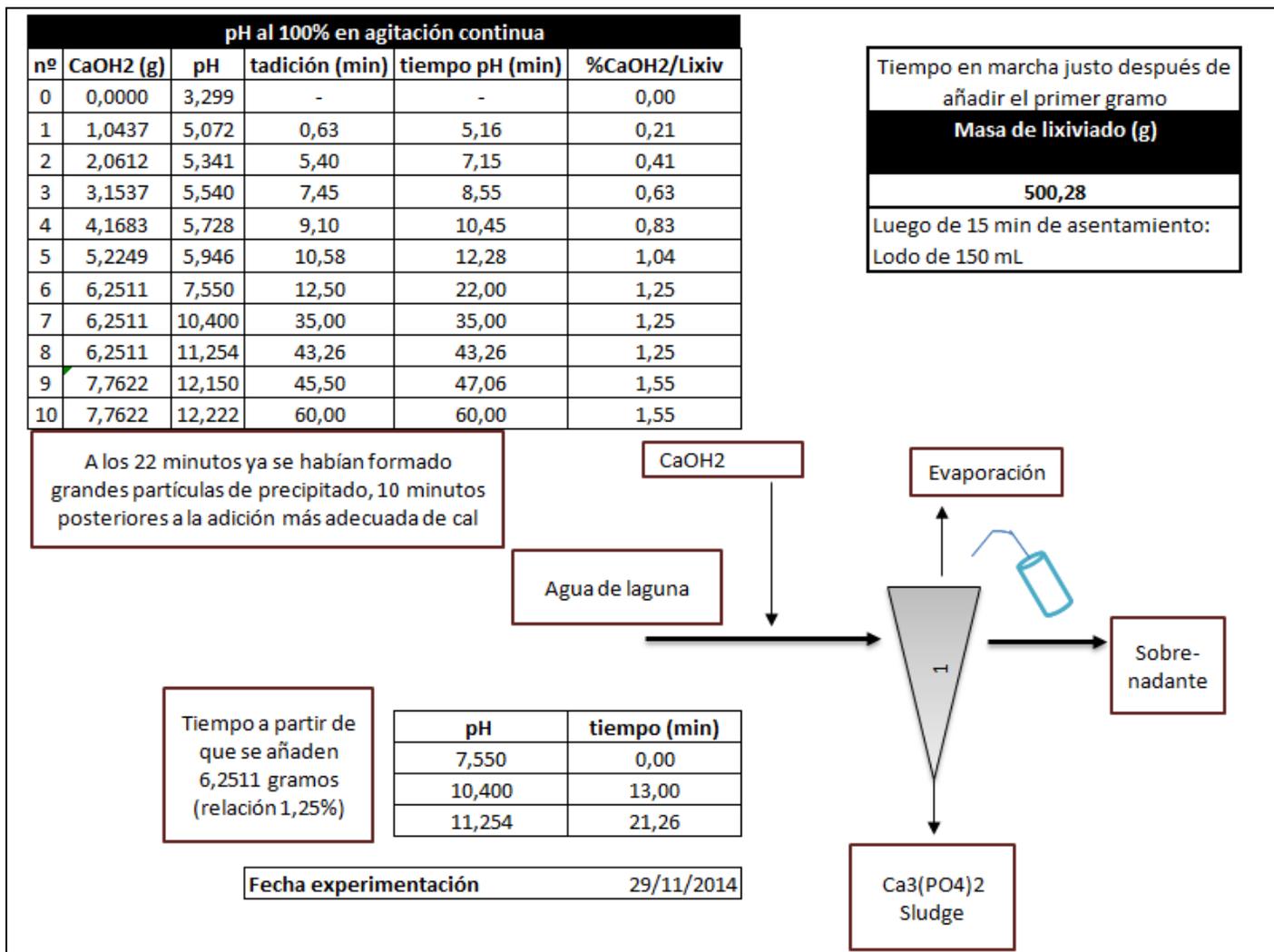


Figura 35. Ensayo para determinación de pH al 100% en agitación continua



Se perciben igualmente para este grupo de experimentos diferencias respecto a los valores esperados según las condiciones experimentales. Durante las pruebas banco no se pudo sumergir una sonda de pH por lo que los tiempos de respuesta de valores luego de añadir el reactivo fueron muy largos. Es recomendable para próximos experimentos, si se tiene disponible un pH-metro, leer instantáneamente el pH al 100% y es muy probable que de esta forma las reproducciones de experimentos sean más similares en cuanto a valores de concentraciones finales. Sin embargo, los resultados obtenidos con Di-Ca₂ fueron satisfactorios y se realizó un ensayo a escala de laboratorio con sonda sumergida para tener una mejor idea sobre el comportamiento del pH al añadirle cal al lixiviado (250 mL) de fosfoyeso de un gramo a la vez.

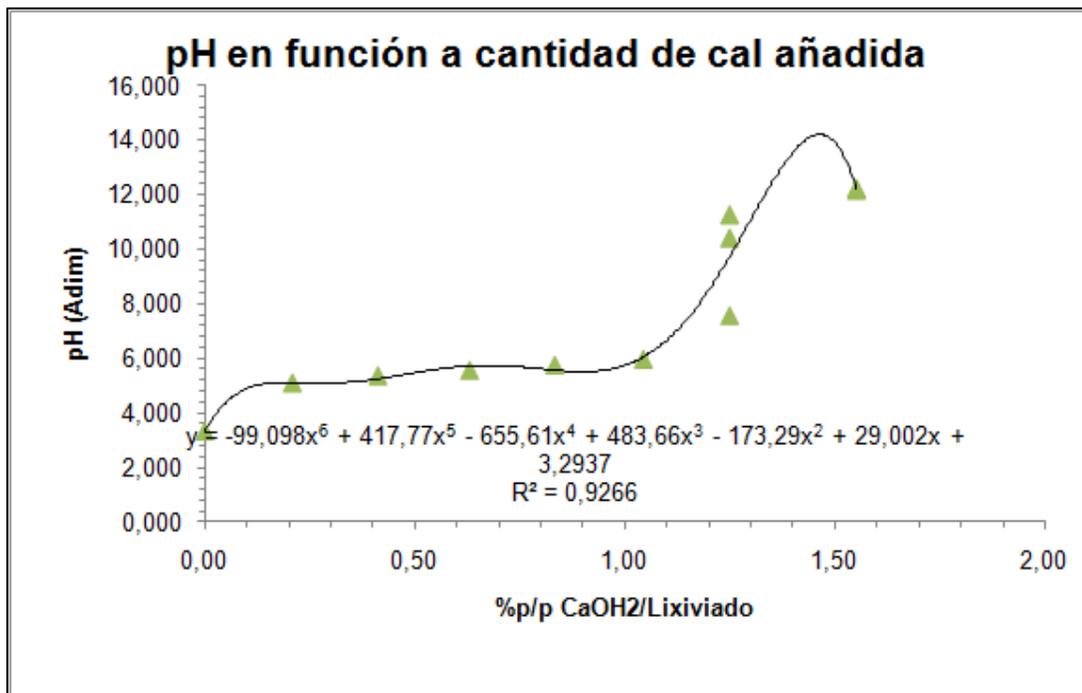


Figura 36. pH en función a la cantidad de cal añadida



En la figura 35 se muestran el resumen de este último ensayo y en la figura 36 la gráfica del pH en función de la relación porcentual cal-lixiviado. Se observa que el pH es muy sensible con la relación cal-lixiviado del 1,25% y en la curva de la figura 36 el pH tiende a elevarse muy rápidamente con esta relación. El mayor pH alcanzado en la tabla experimental de la figura 36 fue de 11,254 para esta relación, alcanzado luego de 20 minutos de agitación sin añadir más cal y el pH inicial para esta relación fue de 7,55. Cabe acotar que a los 22 minutos de haber agregado el primer gramo ya se habían formado grandes partículas de precipitado, 10 minutos posteriores a la adición más adecuada de cal (1,25%cal/lixiviado); esto indica que es muy probable que se requieran tiempos de reacción hasta menores a 30 minutos para obtener buenos resultados de reducción de fósforo.

Durante el experimento Di-Ca₂ se determinó el índice volumétrico del lodo (IVL) luego del tiempo de asentamiento (30 minutos), de donde se obtuvo, un volumen de lodo de 400 mL y un peso de 47,26 gramos (ver figura 31, resultando un IVL de 8,46 mL/g, que indica que no tiene un buen asentamiento por ser menor a 35 mL/g según Ramalho (2003). Evidentemente es necesario el uso de floculante. No será considerado en balances de masa porque no se utilizó ese reactivo experimentalmente pero para consideraciones de costos de operación sí se tomará en cuenta.

Selección de la alternativa de recuperación

Con el fin seleccionar la alternativa de tratamiento de lixiviado para recuperación de fósforo más adecuada, se hizo uso de matrices de pesos ponderados. Para asignar el peso de cada parámetro de comparación se realizó una jerarquización previa con la matriz de Pugh.



La tabla 9 muestra los resultados de la técnica de comparación aplicada, las variables con mayor puntuación son referentes a la operación del equipo, porque independientemente del factor económico y de mantenimiento si no se opera un equipo adecuadamente para obtener los fines deseados éste no cumple con su función.

TABLA 9.

Matriz de jerarquización de Pugh para la selección de la alternativa de recuperación

Parámetros		A	B	C	D	Suma	%
A	Eficiencia experimental de recuperación de fósforo	0,5	1	1	1	3,5	46,7
B	Atractivo económico en costos	0	0,5	1	1	2,5	33,3
C	Seguridad, ambiente y salud	0	0	0,5	1	1	13,3
D	Importancia económica del subproducto	0	0	0	0,5	0,5	6,7
						7,5	100

El parámetro con mayor peso resultó ser la eficiencia experimental de recuperación de fósforo con un total de 46,7 por ciento, puesto a que es el objetivo del presente trabajo: recuperar el fósforo. Le sigue en porcentaje el atractivo económico en costos, porque para la empresa es muy importante que la inversión no sea muy alta. Luego se encuentra la seguridad, ambiente y salud antes que la importancia económica del precipitado porque se desea solventar el problema de la gran cantidad de lixiviados que se han generado luego de tantos años de producción de ácido fosfórico. Es una problemática ambiental y antes de crear otra problemática que pueda poner en peligro a los trabajadores, se prefiere utilizar la opción más segura.

Las calificaciones de los equipos en cuanto a eficiencia en la recuperación de fósforo corresponden con las eficiencias experimentales obtenidas en la sección anterior (ver tablas 7 y 8). Así tenemos que para la formación de estruvita la recuperación de fósforo fue de tan sólo un 59,2%, aunque si sólo se considera la segunda etapa sería de 93,4% (descartando los errores



debido a impurezas del carbonato de calcio); mientras que para la experimentación con cal, rebasó el 100% debida a la precipitación de fósforo del reactivo. La inversión también sería mucho menor para esta alternativa porque la reacción se lleva a cabo en una sola etapa y requiere de menos controles y equipos; además los costos operacionales también son menores porque sólo se requiere de un reactivo. La alternativa de formación de estruvita produce emisiones peligrosas al ambiente si no se controla el manejo de amoníaco adecuadamente. Por otro lado, la estruvita puede ser más fácilmente utilizada como fertilizante y se podría evaluar si es rentable comparando su venta con el costo del amoníaco.

TABLA 10.*Matriz de ponderación para la selección de la alternativa de recuperación*

Parámetro			Cal		Estruvita	
			G.S.	I.S.	G.S.	I.S.
1. Eficiencia experimental de recuperación de fósforo	G.S.	Peso				
Alta (mayor a 95%)	2	46,7	2	93,4	1	46,7
Baja	1					
2. Atractivo económico en costos	G.S.	Peso				
Pocas etapas y reactivos	2	33,3	2	66,6	1	33,3
Más de dos etapas y reactivos	1					
3. Seguridad, ambiente y salud	G.S.	Peso				
Sin emisiones peligrosas	2	13,3	2	26,6	1	13,3
Con emisiones peligrosas potenciales	1					
4. Importancia económica del subproducto	G.S.	Peso				
Subproducto con utilidad potencial en uno o varios campos	2	6,7	1	6,7	2	13,4
Subproducto con poca probabilidad de uso en un campo específico	1					
\sum I.S.		300,0	193,3		106,7	
Valor porcentual		100 %	64,43 %		35,57 %	



En definitiva, la alternativa seleccionada fue la de precipitación del fósforo con cal porque obtuvo un 64,43 por ciento en la valoración de la tabla de ponderación (ver tabla 10). Esta alternativa requiere a gran escala de un sedimentador y luego un sistema de secado de lodos. Es probable que se requiera un equipo espesador de lodos antes de un lecho de secado pero para consideraciones de diseño y evaluación económica no se tomará como un equipo principal. Se requieren pruebas a escala piloto para corroborar este planteamiento.

Diseño de los principales equipos del proceso

Previo a este diseño se realizó el balance de masa en el reservorio y laguna de lixiviados de fosfoyeso, para proceder con el balance de masa del proceso de tratamiento. La evaluación de los usos que se le pudieran dar al sobrenadante y lodo generados en el proceso tecnológico seleccionado también se efectúa previo al diseño de los equipos.

Balance de agua y materiales en reservorio de fosfoyeso

El balance de masa en el reservorio y laguna de lixiviados fue realizado de la siguiente forma: Se consideró que para vehicular el 100% del yeso húmedo generado en la Planta de Ácido Fosfórico, a una carga de planta de 20 TMH de roca fosfática y una relación sólido-líquido en el tanque para vehiculación de yeso de alrededor de 22 a 28% v/v, se necesita un caudal de agua de entre 14 a 10 L/s respectivamente. Se eligió el mayor caudal de agua para consideraciones del balance. Con la máxima capacidad de producción de la Planta de Ácido Fosfórico se consume alrededor de 20 TM/h de roca fosfática, por lo que se asume que se encuentra incluido el porcentaje de



sobrediseño. La carga de roca fosfática no ha superado en el historial de la empresa las 18 TMH. En la figura 37 se puede observar el esquema más actualizado del manejo de materiales del reservorio.

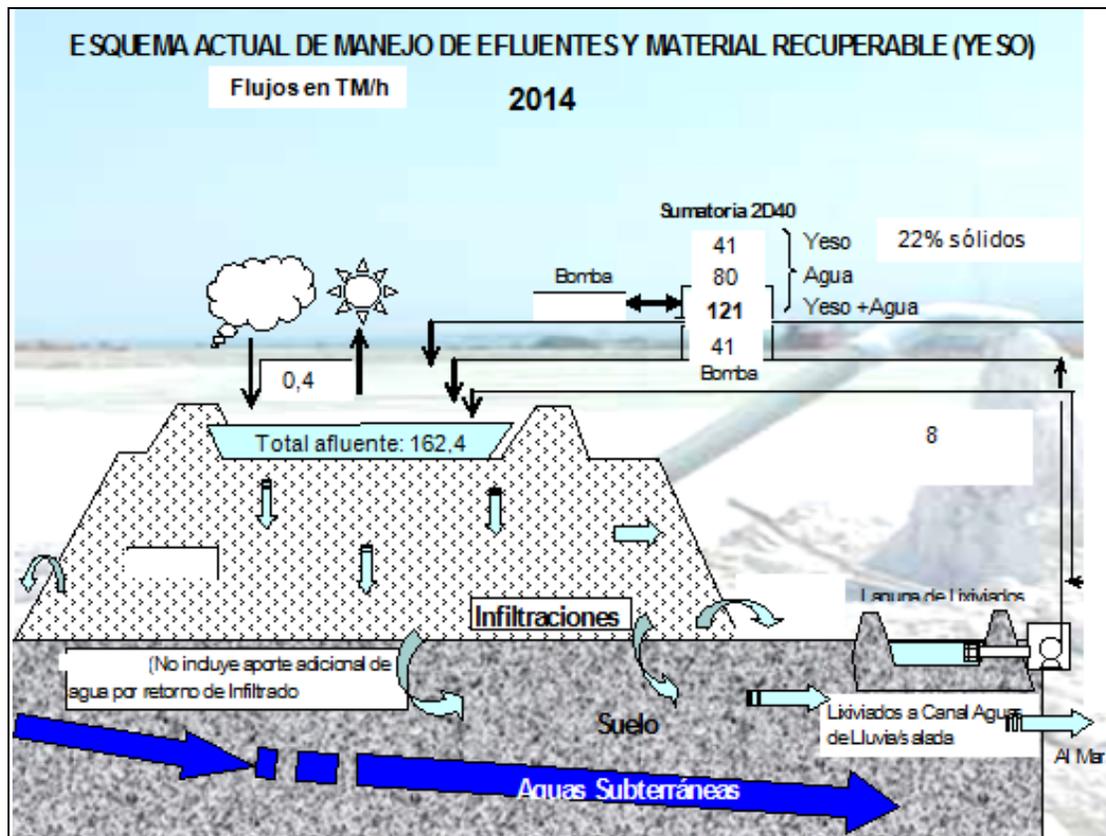


Figura 37. Esquema actual de manejo de efluentes y material recuperable (yeso)

Para realizar el balance de materiales, se determinaron primero las áreas de las superficies en estudio, así como las diferencias entre las lluvias y la evaporación para esas superficies (tabla 11). Las áreas fueron determinadas con la herramienta Google Earth a través de las imágenes de la figura 38.



Figura 38. Imagen satelital del reservorio y toda la empresa (izquierda) y de la laguna de lixiviados (derecha). Nota.

TABLA 11.

Flujos de agua de lluvia y evaporación

Mes	Precipitación (mm/mes)	Evaporación (mm/mes)	Neto (P-E) mm/mes	Flujo neto en reservorio (TM/h)
Enero	49	63	-14	-0,21
Febrero	20	66	-46	-0,70
Marzo	21	71	-50	-0,76
Abril	104	63	41	0,63
Mayo	147	53	94	1,44
Junio	72	54	18	0,28
Julio	82	59	23	0,35
Agosto	113	57	56	0,86
Septiembre	36	60	-24	-0,37
Octubre	95	62	33	0,50
Noviembre	137	57	80	1,22
Diciembre	167	68	109	1,67
Promedio				0,41

Nota. Datos climatológicos tomados de Suministros Barreiros (2007)



El balance de materiales completo se observa en la figura 39. Se asumió que el agua de vehiculación del yeso será la misma resultante del tratamiento del lixiviado. Las concentraciones de P_2O_5 y Fluoruro del yeso y el retrogradado fueron consideradas como lo expone Suministros Barreiros (2007), sin embargo para el retrogradado no existen datos de fluoruros, pero igualmente se puede despreciar debido a que las cantidades que se manejan de retrogradado no son muy altas. Las concentraciones mencionadas para el agua tratada y el lixiviado se asumen como las obtenidas en el laboratorio para el presente Trabajo. Las pérdidas asumidas, así como la acumulación de sólidos, se obtuvieron de relaciones de acuerdo al balance de la figura 8 del capítulo 2.

Para completar el balance del reservorio y laguna de lixiviados con el balance del proceso de tratamiento, fue necesario primero realizar el mismo procedimiento que para los balances a escala laboratorio pero con flujos en kg/h y la consideración de que la relación adecuada de adición de cal y lixiviado es la obtenida en el ensayo de pH a escala de laboratorio (1,25%) y que la relación de la masa del reactor y la masa de lodo es de 12,9, de acuerdo con el ensayo Di-Ca2.

Además se tienen las premisas de que el agua tratada será reutilizada en el proceso para vehicular yeso y el lodo generado se secará y transportará hasta la planta de P_2O_5 para unirse a la línea de entrada de roca fosfática. El lodo seco contiene 13,6% de P_2O_5 , por lo que se debe adicionar en una relación con la masa de roca de forma tal que la concentración de P_2O_5 de la mezcla no sea menor de 33,4% (límite mínimo). Este balance se representa en la figura 40. Una vez se tiene el balance global (figura 39), se observa que sobra masa de agua tratada y lodo y se le pueden dar otros usos dentro de la empresa.

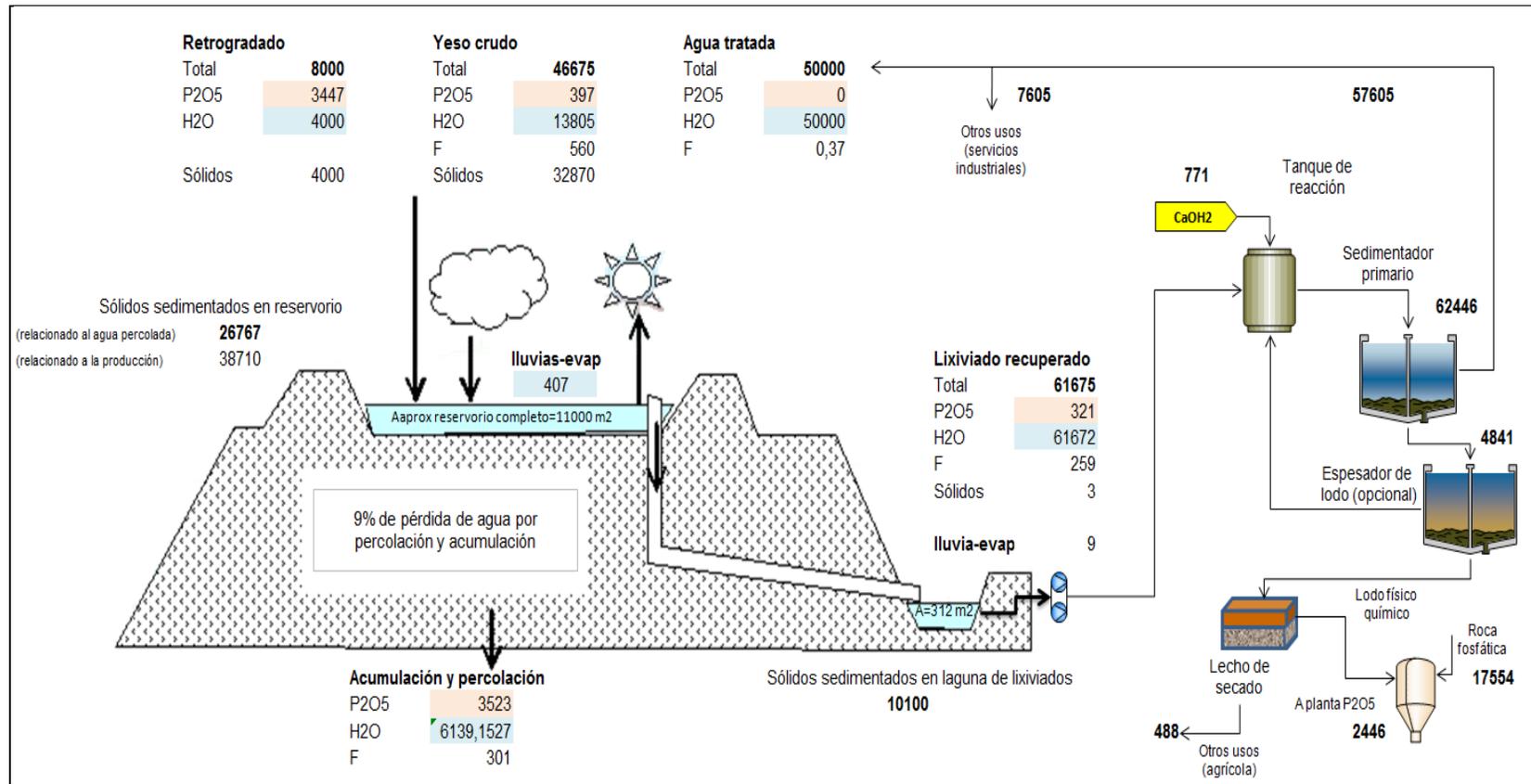


Figura 39. Balance de materiales en el reservorio con un consumo de roca fosfática de 20 TM/h, en kg/h

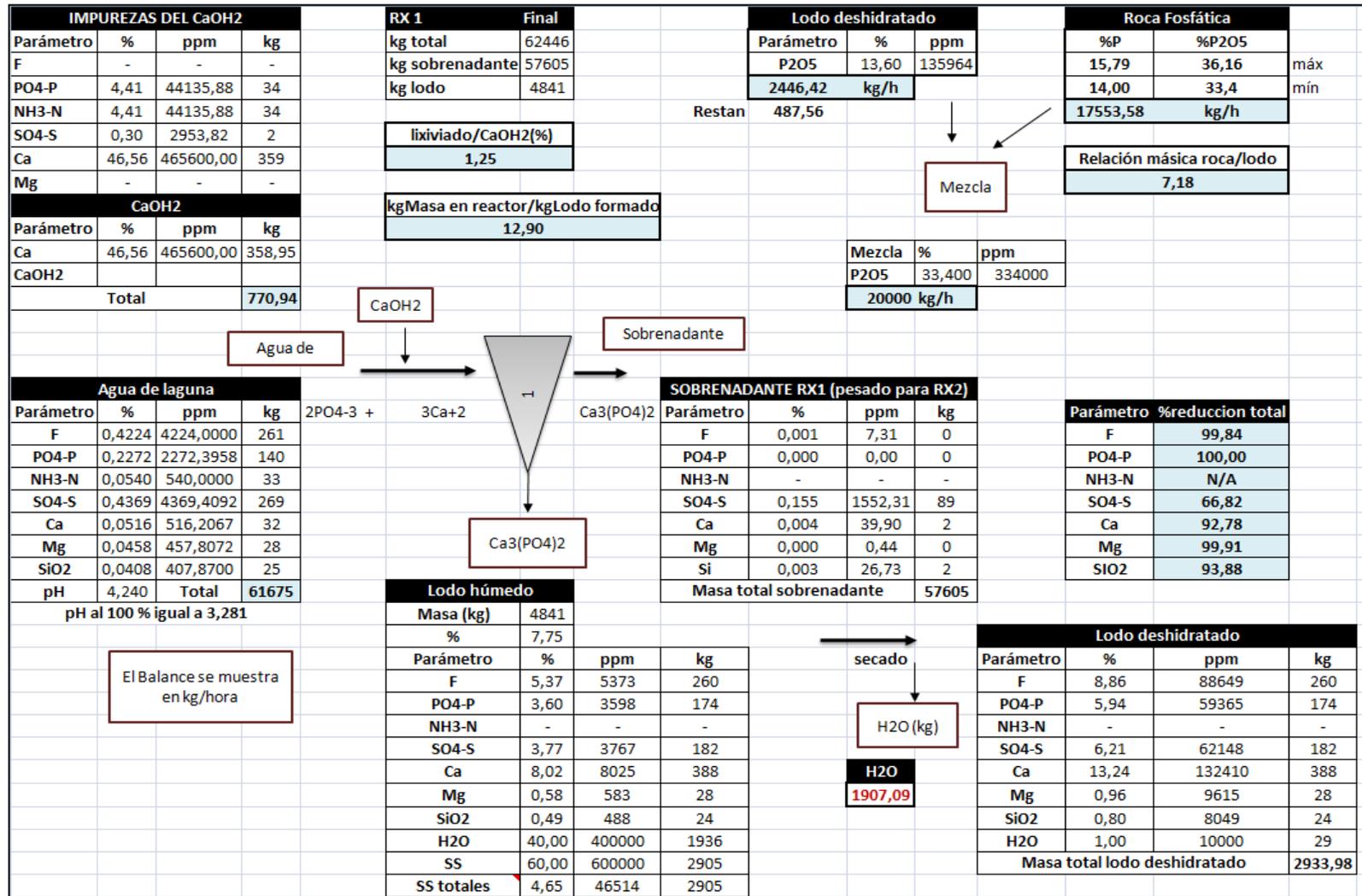


Figura 40. Balance de masa del proceso de tratamiento a escala industrial



Evaluación de las características de los productos del tratamiento

En la empresa una de las principales materias primas es la roca fosfática importada desde Marruecos, por lo que presenta altas concentraciones de cromo, mercurio y vanadio, según la tabla 2 del capítulo 2, razón por la cual se determinaron principalmente estos elementos en los productos de la alternativa de tratamiento escogida. En la tabla 12 se muestran las concentraciones en metales pesados del fosfoyeso del reservorio de Tripoliven, C.A, y en la tabla 13 para el retrogrado de la planta de TPF. En ambos subproductos se observan considerables concentraciones de metales pesados. Es decir, era de esperarse que en los resultados del lixiviado muestreado para este proyecto se detectara una variedad de metales pesados (ver tabla 4).

Tabla 12.

Propiedades del fosfoyeso en el reservorio en mg/L

Característica	Resultado	Característica	Resultado
Cobre	3	Cromo	6
Hierro	228	Vanadio	24
Magnesio	41	Cadmio	12
Zinc	5	Arsénico	3
Aluminio	262	Plomo	No disponible
Níquel	1	Metales pesados	15

Nota. Datos tomados de Suministros Barreiro (2009)

Se realizaron determinaciones de diferentes metales pesados que se limitan en las normativas nacionales para la muestra de lixiviado (la misma tomada para realizar la etapa experimental de este trabajo), así como el producto (“sobrenadante”) con mejores porcentajes de reducción posteriores al tratamiento escogido (Di-Ca₂).

**Tabla 13.***Propiedades-características del retrogradado enviado al reservorio*

Característica	Resultados	Característica	Resultados
Humedad (%)	50-60	Cadmio (ppm)	388
Contenido de P ₂ O ₅ (%)	43,09	Cobre (ppm)	138
Calcio como Ca (%)	1,95	Cromo (%)	0,29
Aluminio (%)	0,74	Vanadio (%)	0,2
Magnesio (%)	0,45	Hierro (%)	0,6

Nota. Datos tomados de Suministros Barreiro (2009)

A continuación se comparan en la tabla 14 las concentraciones máximas permisibles de todos los metales pesados en lixiviados referenciados en el Anexo D del decreto 2635. Los parámetros cuyos valores se encuentren fuera de especificación de la norma se resaltan en el color resaltado de la misma en su encabezado y de no cumplir con varias normas, se resaltan con el color de la norma de menos exigencia.

Se puede observar que el único de los metales pesados fuera de especificación en el lixiviado es el cadmio, por lo que se ratifica la necesidad desde el punto de vista legal de proporcionarle un tratamiento a los lixiviados de Tripoliven C.A, aunque se podrían realizar más estudios de este elemento la laguna y en varios puntos de vehiculación del lixiviado para corroborarlo.

Asimismo, en la tabla 14 se comparan los resultados de metales pesados en el producto Di-Ca2 con lo establecido en el decreto 883, para descarga a cuerpos de aguas, redes cloacales y descarga al medio marino-costero. También se resaltan con colores los valores fuera de especificación. Tanto para el producto como para el lixiviado se encuentran fuera de especificación el pH y los sulfatos para el caso de la descarga en una red cloacal. En el producto, además de los parámetros señalados, se encuentra fuera de especificación la concentración de fluoruros para la descarga al mar.

**TABLA 14***Propiedades del lixiviado y el producto del tratamiento limitantes en normativas*

Propiedad	Lixiviado	Decreto 2635 Anexo D	Decreto 883 Descarga a cuerpos	Decreto 883 Descarga mar	Decreto 883 Red cloacal	Producto
Aluminio (Al \pm 0,0001) g/mL	2,9820	No aplica	5,0	5,0	5,0	-
Arsénico (As \pm 0,001) g/mL	No detectado	5,0	0,5	0,5	0,5	-
Bario (Ba \pm 0,002) g/mL	0,036	100	5,0	5,0	5,0	-
Cadmio (Cd \pm 0,0001) g/mL	1,6695	1,0	0,2	0,2	0,2	0,0254
Cloruro (Cl \pm 0,01) g/mL	4.065,00	No aplica	1000	No aplica	No aplica	-
Conductividad (Cond \pm 1) μ S/cm	23.500	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica	150
Cobalto (Co \pm 0,002) g/mL	0,1	No aplica	0,5	0,5	0,5	-
Cobre (Cu \pm 0,0001) g/mL	0,5803	No aplica	0,5	1,0	1,0	-
Cromo (Cr \pm 0,0001) g/mL	0,4042	5,0	2,0	2,0	2,0	0,04919
Fluoruro (F \pm 0,01) g/mL	4.224,00	No aplica	5,0	5,0	No aplica	7,31
Fósforo (P \pm 0,01) g/mL	2.284,03	No aplica	10,0	10,0	10,0	0,00
Hierro (Fe \pm 0,0001) g/mL	18,0131	No aplica	10,0	No aplica	25,0	0,5636
Manganeso (Mn \pm 0,01) mg/L	3,24	No aplica	2,0	No aplica	10,0	-
Mercurio (Hg \pm 0,001) g/mL	No detectado	0,2	0,2	0,01	0,01	No detectado
Níquel (Ni \pm 0,01) g/mL	1,03	5,0	2,0	2,0	2,0	-
Nitrógeno (N \pm 0,01) g/mL	540,00	No aplica	40,0	40,0	40,0	-
pH (pH \pm 0,001) Adim	3,281-4,240	No aplica	6 – 9	6 - 9	6 - 9	10,278
Plata (Ag \pm 0,001) g/mL	0,005	5,0	0,1	0,1	0,1	- --
Plomo (Pb \pm 0,001) g/mL	No detectado	5,0	0,5	0,5	0,5	-
Selenio (Se \pm 0,001) g/mL	No detectado	1,0	0,05	0,2	0,2	-
Sólidos suspendidos (SS \pm 0,01) g/mL	49,75	No aplica	80,0	No aplica	400,0	-
Sulfatos (SO ₄ ⁻² \pm 0,01) g/mL	6.554,11	No aplica	0,5	2,0	400,0	2.328,46
Sulfuros (S \pm 0,01) g/mL	4.369,41	No aplica	No aplica	No aplica	2,0	1.552,31
Vanadio (V \pm 0,0001) g/mL	No detectado	No aplica	5,0	10,0	5,0	No detectado
Zinc (Zn \pm 0,0001) g/mL	1,85	No aplica	No aplica	No aplica	10,0	0,0254



Es importante señalar que en el diseño experimental no se realizaron etapas de pulimento del agua, sin embargo en las consideraciones de este trabajo sólo se le dará uso al agua “producto” o sobrenadante para volverla utilizar en servicios industriales de la empresa y para vehicular el yeso, tal como se estableció para el balance de masa.

Igualmente se realizó el estudio del lodo para establecer el uso que se le pueda procurar. Los valores para el lodo resultan del balance de masa formulado para el producto Di-Ca 2 (ver figuras 30 y 31). En la tabla 15 se compararon con los límites máximos especificados en el Anexo C del Decreto 2.635, y se logró asegurar de que, el estudio en esa muestra señala que no se trata de un desecho peligroso.

TABLA 15.*Propiedades del lodo*

Propiedad	Lodo húmedo	Lodo seco	Decreto 2.635 Anexo C	Criterios de aceptación Roca fosfática	Parámetros indicativos
Aluminio (Al \pm 0,0001) g/mL	3,7863	62,0000	No aplica	1600	1600
Cadmio (Cd \pm 0,0001) g/mL	2,0669	34,0000	50	-	-
Calcio (Ca \pm 0,0001) g/mL	9972,3850	164544	No aplica	-	390000
Cloruro (Cl \pm 0,01) g/mL	N/D	N/D	No aplica	-	600
Cobre (Cu \pm 0,0001) g/mL	0,7368	12,000	No aplica	-	15
Cromo (Cr \pm 0,0001) g/mL	0,4259	7,0000	No aplica	-	150
Fluoruro (F \pm 0,01) g/mL	5.348,12	88244	No aplica	-	40000
Hierro (Fe \pm 0,0001) g/mL	21,6967	358,0000	No aplica	1400	1400
Plomo (Pb \pm 0,001) g/mL	No detectado en lixiviado		1000	-	-
Magnesio (Mg \pm 0,01) mg/L	580,3	9536	No aplica	-	-
Mercurio (Hg \pm 0,001) g/mL	No detectado en lixiviado		50	-	-
Selenio (Se \pm 0,001) g/mL	No detectado en lixiviado		1000	-	-
Sílice (SiO ₂ \pm 0,0001)	462,15	7625	No aplica	50000	8000
Vanadio (V \pm 0,0001) g/mL	No detectado en lixiviado		1000	-	200
Zinc (Zn \pm 0,0001) g/mL	En lixiviado 1,85		1000	-	-

N/D: No disponible



Ahora bien, también se compararon los valores con los límites de especificación de la roca fosfática. Se cumplen los criterios de aceptación de la roca pero no algunos parámetros indicativos: fluoruros y evidentemente cloruros debido a la alta concentración de los lixiviados; dado a que se utiliza una relación másica roca-lodo de 7,2, se considerarán solamente los criterios de aceptación y se denota al lodo seco como apto para ser utilizado en el proceso productivo de Ácido Fosfórico.

Diseño de los principales equipos

Se diseñó el reactor, el sedimentador y el lecho de secado como equipos principales del proceso. Se realizaron todas las consideraciones y procedimientos descritos en el capítulo 2 para cada equipo. Se asume que a escala industrial se utilizará floculante por lo que el índice volumétrico de lodos fue asumido; para los sólidos suspendidos se asume el valor del experimento Di-Ca2. Se asumieron los tiempos de residencia según la experiencia de los ensayos y recomendaciones de la empresa. A continuación se muestran las figuras resultantes de los cálculos de diseño:

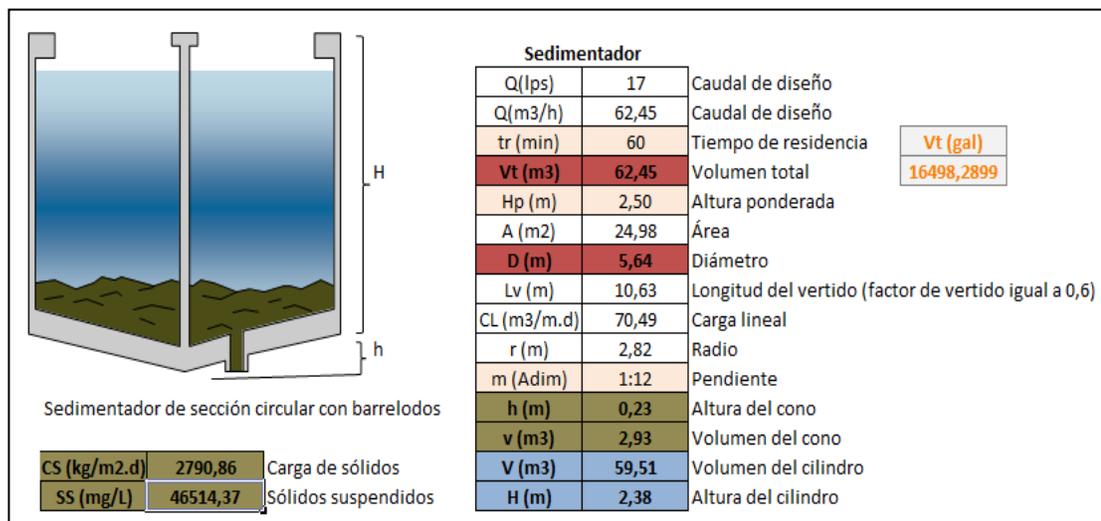


Figura 41. Características del sedimentador de sección circular

Reactor de cal		
	Q(lps)	17
	Q(m ³ /h)	62,45
	tr (min)	15,00
	V (m ³)	15,61
agitador dimensiones	Dt	2,709
	H	2,709
	Da	0,903
	J	0,226
	E	0,903
	W	0,181
	L	0,226
	Ht	3,144
	Vt (m ³)	18,12
	Potencia	Flujo
agitador	kt	6,300
	u (lb/pies.s)	0,001
	densidad (lb/pie ³)	63,484
n= rpm/60	rpm	70,000
	n (r/s)	1,167
	Np	6,000
	Re	1207560,932
	P(hp)	7,799
	P (pies lb /s)	4289,404
Agitador de turbina de 6 palas con 45° de inclinación		

4124,6 gal

2,9624

del agua a 30°C

Figura 42. Características del reactor de cal

Lecho de secado			
	Fl(kg/h)	2905	Flujo másico de lodos (según sólidos suspendidos)
	Fl(kg/d)	69711	Flujo másico de lodos
	tr (h)	8	Tiempo de residencia
	MI (kg)	23237	Masa de lodos por carga
	IVL	99,0	Índice volumétrico de lodos
	VI (m ³)	2300,47	Volumen de lodos
	Hmáx (m)	0,5	Altura máxima
	Al (m ²)	4600,95	Área del lecho
	al (m)	30,33	Ancho del lecho
	Li (m)	151,67	Largo del lecho
	SS (mg/L)	46514,37	Sólidos susp

Figura 43. Características del lecho de secado



Evaluación de la relación beneficio-costo del proceso

La evaluación económica del proyecto de inversión para la instalación de la planta diseñada en la sección anterior se realizó partiendo de los flujos monetarios netos anuales. Para la determinación de dichos flujos monetarios fue necesario realizar una serie de estimaciones en cuanto a la inversión inicial (ver tabla 16) y los costos operacionales (ver tabla 17) en el primer año a partir de rangos porcentuales proporcionados por las referencias Sinnott (2005) y Gómez (s.f.).

El costo de cada equipo se determinó según el tamaño de los mismos mediante la referencia Matche (2014). Estos costos junto con los valores en libro y de depreciación para un valor residual del diez por ciento del costo de cada equipo se ven reflejados en la tabla 18. Se asumió el cambio de divisas en 50 Bs./\$ por recomendaciones del Departamento de Contabilidad de la empresa.

Los costos de las materias primas fueron proporcionados por el Departamento de Tráfico, excepto para el gasto de servicios y floculante, los cuales se relacionaron con el proyecto de Suministros Barreiros (2009). Se consideran beneficios el costo de la cantidad de agua tratada que se generará y recirculará en el proceso al igual que la cantidad de roca fosfática que se ahorrará la empresa por el uso del lodo seco. Estos ahorros se considerarán ingresos para este tipo de análisis. (Ver figura 44)

Se asumió una inflación constante anual en el país del 70 por ciento para la estimación de los costos operacionales en los tres años posteriores al arranque del proyecto. Los valores de los costos operacionales, del precio de venta del producto, del ingreso bruto y de los impuestos sobre la renta a lo largo de los años del proyecto se presentan en la tabla 19. En la tabla 20 se presentan los flujos monetarios anuales del proyecto y la relación beneficio-costo. Para determinar la relación, en la tabla de flujos monetarios por cada



año se coloca en el numerador todos los flujos positivos y en el denominador los flujos negativos, el flujo total del año anterior se arreglaría en la relación dependiendo de su signo.

Se puede observar que a partir del segundo año del proyecto la relación beneficio-costos es mayor a uno y la empresa adquiriría considerables beneficios a partir de ese año, además de que es una solución a varios problemas ambientales que están generando pasivos a la empresa.

Tabla 16.

Inversión inicial

Capital fijo tangible (Bs)	
Compra de terrenos	0
Compra o construcción de edificaciones industriales	5.632.706
Adquisición de equipos	25.740.000
Instalación de maquinarias y equipos	7.722.000
Tuberías	7.979.400
Instrumentación y control	3.346.200
Equipos eléctricos	3.088.800
Aislamiento térmico	2.316.600
Sistema contra incendio	563.271
Instalación para control de contaminación atmosférica	5.148.000
Total	61.536.977
Capital fijo intangible (Bs)	
Aranceles y otros impuestos por adquisición de activos fijos	7.384.437
Estudios y proyectos de ingeniería	15.384.244
Imprevistos	3.076.849
Supervisión y entrenamiento de personal	1.029.600
Arranque, pruebas y contingencias	13.495.418
Ganancia de contratistas	6.537.780
Total	46.908.328
Total capital fijo (Bs)	108.445.305
Capital de trabajo (Bs)	10.844.530
Inversión inicial (Bs)	119.289.835



	Cantidada anual (TMA)	Precio (Bs/ton)	Precio por año (Bs/año)	
Cal	6753	2.000,00	13.506.844	
Roca	21431	4.000,00	85.722.569	
Agua	504619	8,50	4.289.266	

	\$/ gal descarga	gal descarga/año	Precio por año (\$/año)	Precio por año (Bs/año)
Floculante	0,00063	133320869	83.992,15	4.199.607,37
Electricidad	0,00078	133320869	103.990,28	655.138,75

Costo mano de obra	
Catidad de operadores	3
Sueldo (Bs/mes)	10.000,00
Meses del año	18
Sueldo (Bs/mes)	540.000,00

Figura 44. Costos de mano de obra, materia prima, servicios y beneficios

Tabla 17.

Costos operacionales primer año del proyecto

Materia prima y otros materiales	17.706.452
Mano de obra (sueldo, salario y otros beneficios sociales)	540.000
Supervisión	108.000
Servicios	655.139
Mantenimiento y repuestos	7.591.171
Seguros	1.084.453
Impuestos locales	2.168.906
Laboratorio	108.000
Costos generales de planta	270.000
Total Año 2016	30.232.121

Tabla 18.*Costos de equipos y edificación*

Equipo	Precio (\$)	Precio (Bs)	tiempo de vida útil	Tiempo de vida del proyecto (año)	valor residual (Bs)	Depreciación de los Equipos (Bs)	Valor en libro (Bs)
Tanque de reacción	29.500,00	1.475.000,00	15	3	147.500,00	88.500,00	1.209.500,00
Agitador de reacción	10.000,00	500.000,00	15	3	50.000,00	30.000,00	410.000,00
Sedimentador	475.300,00	23.765.000,00	15	3	2.376.500,00	1.425.900,00	19.487.300,00
Edificación (Incluye lecho de secado)	469.392,18	5.632.706,15	20	3	563.270,61	253.471,78	4.872.290,82
Precio total de la compra de los equipos		25.740.000,00		Total de Depreciación		1.544.400,00	Total valor en libro: 21.106.800,00

Tabla 19.*Impuesto sobre la renta*

Año	Ingreso bruto (Bs)	Costo de operación (Bs)	Depreciación (Bs)	Amortización Intangibles (Bs)	ING (Bs)	ING (UT)	ISR(Bs)
2016	90.011.834	30.232.121	1.544.400	4.690.833	53.544.481	3.542.173	78.249.531
2017	153.020.119	51.394.606	1.544.400	4.690.833	95.390.280	6.310.434	11.619.007
2018	260.134.202	87.370.830	1.544.400	4.690.833	166.528.139	11.016.477	20.285.970

Tabla 20.*Flujos monetarios y relación beneficio-costo*

Año	CF	CT	Ib	Cop	ISR	VL	Flujo monetario neto	Beneficio/costo
0	-108.445.304,60	-10.844.530,46	0,00	0,00	0,00	0,00	-119.289.835,06	-
1	0,00	0,00	90.011.834,45	-30.232.120,99	-78.249.530,76	0,00	-18.469.817,29	0,40
2	0,00	0,00	153.020.118,57	-51.394.605,68	-11.619.007,46	0,00	90.006.505,43	1,88
3	0,00	0,00	260.134.201,57	-87.370.829,65	-20.285.969,95	21.106.800,00	173.584.201,96	3,45



CONCLUSIONES

1. La caracterización del agua de lixiviados de años anteriores es muy similar a la efectuada actualmente, arrojando como resultado que no es apta para almacenarse sin el manto de protección.
2. Es viable la precipitación de estruvita a partir de los lixiviados de fosfoyeso de Tripoliven, C.A., utilizando para ello hidróxido de amonio y cloruro de magnesio en relaciones molares 1:1:1,6 para P:Mg:NH₄ y un pH un poco mayor a 7,5.
3. Es posible la precipitación de fluoruros y la precipitación de fosfato de calcio a partir de los lixiviados de fosfoyeso de Tripoliven, C.A. mediante la adición de carbonato de calcio y de cal hidratada, respectivamente, siendo para este último reactivo la relación porcentual cal-lixiviado de 1,25 y con un pH mayor de 9.
4. Se logró una recuperación de fósforo del 59,2% para con el método de formación de estruvita y se logró una recuperación de fósforo del 100,33% con el método de adición de cal hidratada.
5. Se requiere la adición de floculante para mejorar las características del lodo y facilitar su manejo.
6. Para las condiciones dadas a este trabajo, la alternativa de precipitación con cal para la recuperación del fósforo resultó ser la más adecuada.
7. La planta diseñada es capaz de tratar 61,675 TMH de agua de la laguna de lixiviados.



8. La planta de tratamiento y recuperación de fósforo a escala industrial diseñada está conformada por: un reactor de 3,14 m de altura, 2,71 m de diámetro y potencia del agitador de 8 hp; un sedimentador de sección circular de 16500 galones; y un lecho de secado de 30,3 m de ancho y 151,7 m de largo; sólo entre sus principales equipos.
9. El agua tratada resultante del tratamiento y el lodo generado se pueden aprovechar completamente dentro del ciclo de producción de ácido fosfórico.
10. La relación beneficio-costos al tercer año del proyecto es igual a 3,45.



RECOMENDACIONES

1. Se recomienda reproducir los experimentos de precipitación con cal con un electrodo de pH sumergido en todo momento durante la agitación continua y además adicionando floculante y si es posible realizar pruebas de jarra.
2. Es aconsejable pruebas a escala piloto para corroborar que sea factible la recuperación del fósforo con grandes cantidades de lixiviado y además permitiría determinar parámetros de diseño muy importantes como el estudio de precipitación y estudiar la necesidad de adicionar otras etapas de pulimento del agua, como por supuesto la neutralización del pH.
3. Es muy importante realizarle seguimiento periódicamente al agua de lixiviados y los canales de lluvia, además del tamaño superficial de la laguna a lo largo del tiempo; así como también es de importancia caracterizar muestras de la laguna en diferentes períodos del año y diferentes puntos a lo largo, ancho y a diferentes profundidades de la misma, para determinar si realmente es homogénea y su comportamiento a lo largo del año.
4. Se deben diseñar otros equipos y contenedores en el proceso así como la ingeniería en detalle para poner en marcha el proyecto.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referencias de fuentes impresas

Burton, F., Tchobanoglous, G., Trillo, J. y Trillo, I. (1998). *Ingeniería de Aguas Residuales: tratamiento, vertido y reutilización*. McGraw-Hill Interamericana: España.

Castells, X. (2000). *Reciclaje de residuos industriales*. Ediciones Días de Santos: Madrid.

Decreto 883. (1995). *Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos*. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 35.445, del 22 de abril de 1994.

Decreto 2635. (1997). *Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos*. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 5.245, del 3 de agosto de 1998.

Degremond. (1979). *Manual técnico del agua*. (4ª ed.). Urmo S.A. de Ediciones: España.

Doyle J. y Parsons S. (2002). *Struvite formation, control and recovery*. Water Research. Vol 36. Estados Unidos.

Eteedgui, C., Giugni, L., González, I. y Guerra, V. (2009). *Evaluación de proyectos de inversión*. Dirección de medios y publicaciones Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.



García, E. (2009). *Propuestas de mejora para el plan de control de gestión del proceso productivo de ácido fosfórico en la empresa Tripoliven C.A., basado en el control estadístico de procesos*. Trabajo de grado no publicado, Universidad de Carabobo, Bárbula.

Glynn, H. y Heinke, G. (1999). *Ingeniería ambiental*. (2a. ed.). Prentice Hall: México.

Gómez, E. y Núñez, F. (s.f.). *Plantas industriales. Aspectos técnicos para el diseño*. Valencia, Venezuela: Dirección de medios y publicaciones de la Universidad de Carabobo.

Jones, J., Asher, W., Bomberger, D., Marynowski, C., Murray, R. y Phillips, R. (1993). Tips for justifying pilot plants. *Chemical engineering*, 100(4), 136. Estados Unidos: Access Intelligence.

Junta de Andalucía. (2008). *Resolución de 29 de abril de 2008 de la Delegación Provincial de Medio Ambiente de Huelva relativa a la solicitud de autorización ambiental integrada presentada por Nilefos Química, S.A.* Delegación Provincial de Huelva: España.

McCabe, W., Smith, J. y Harriot, P. (1991). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. (4a. ed. en español; E. Gardiola Formento, Trad.). McGraw Hill. Barcelona: Interamericana de España. (Trabajo original s.f. de 4a. ed.)

Metcalf, L y Eddy, H. (1977). *Tratamiento y depuración de las aguas residuales*. (2ª. Ed.). Labor: España.

Organización De Las Naciones Unidas Para La Agricultura Y La Alimentación. (2007). *Utilización de las rocas fosfóricas para una agricultura sostenible*. Boletín FAO: Roma.



Pastor, L. (2006). *Investigations on the recovery of phosphorus from wastewater by crystallization*. Dissertation: Boca Ratón, Estados Unidos.

Ramalho, R. (2003). *Tratamiento de aguas residuales*. (2ª. Ed). Editorial Reverté: España.

Sinnott, R. (2005). *Coulson's and Richardson's chemical engineering. Chemical engineering design*. (4a. ed.). Oxford, Inglaterra: Elsevier Science & Technology Books.

Sánchez, E. (2011). *Experiencias para la recuperación del fósforo de las aguas residuales en forma de estruvita en Canal de Isabel II*. Cuadernos de I+D+i. Vol. 15. Canal de Isabel II: España.

Suministros Barreiro (2007). *Informe de avance: Manejo del reservorio de yeso*. Suministros Barreiro: Morón.

Tamayo, M. (2004). *El proceso de la investigación científica*. (4ª. Ed.). Limusa: México.

Woods, N. (1999). *Phosphorus recovery technology modeling and feasibility evaluation for municipal wastewater treatments plants*. Environmental Technology. Vol 20. Selper Ltd: Estados Unidos.

Referencias de fuentes electrónicas

Astley, V. (2011). United States Patent 20110127223A1. *Process for treating Pond water*. Disponible: https://www.google.com/patents/US20110127223?dq=20110127223A1&hl=it&sa=X&ei=OjVnU_uzC4umsQTSjIGwCw&ved=0CDoQ6AEwAA. [Consulta: 2014, febrero 2]



Bowers, K. (2013). United States Patent 20130196403A1. *Process and system for recovering phosphorus from wastewater*. [Documento en línea]. Disponible: <https://www.google.com/patents/US20130196403?dq=20130196403A1&hl=it&sa=X&ei=rSVnU-FV8uGwBKXTgtgG&ved=0CDoQ6AEwAA>. [Consulta: 2014, febrero 2]

Cote, P. (2013). United States Patent 20130062289A1. *Treatment of phosphate-containing wastewater*. [Documento en línea]. Disponible: <https://www.google.com/patents/US20130062289?dq=US20130062289&hl=it&sa=X&ei=gChnU9TIAAsLJsQT1toK4CA&ved=0CDwQ6AEwAA>. [Consulta: 2014, febrero 2]

Luke, D. (2009). United States Patent 007491333B1. *Industrial waste water treatment process*. [Documento en línea]. Disponible: <https://www.google.com/patents/US7491333?pg=PA1&dq=us007491333B1&hl=it&sa=X&ei=4D1nU8f4N9StsASTr4GwAg&ved=0CDoQ6AEwAA>. [Consulta: 2014, febrero 2]

Matches (2015). Equip Costs. [Programa en línea]. Disponible: <http://matche.com/EquipCost/index.htm>. [Consulta: 2015, Febrero 26]



ANEXOS

A continuación se presentan los resultados de la caracterización del lixiviado de fosfoyeso y el producto del tratamiento para el estudio de metales pesados.

HidroLab Toro Consultores, C.A.

RIF: J-07584620-6

CALIDAD DE AIRE, EMISIONES ATMOSFÉRICAS, DESECHOS PELIGROSOS,
HIGIENE OCUPACIONAL, AGUAS Y EFLUENTES INDUSTRIALES.

Registrado en el M.P.P.A. - N° 02-038

Valencia, 16 de Enero de 2015.

Señores:

Samantha Motichelli

Valencia, Edo. Carabobo.

Atn.: Srta. Samantha Motichelli.

Ref.: SMT-001-O-2.014.

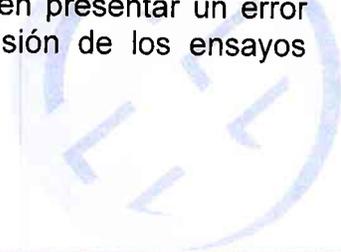
Estimados Señores:

Nos es grato dirigirnos a ustedes en la oportunidad de presentarles los **Resultados de los Análisis de Laboratorio**, efectuados a una (01) muestra de agua, suministrada por ustedes a nuestras instalaciones el día **03 de Diciembre de 2014**.

Las muestras no fueron captadas por el personal técnico de **HIDROLAB TORO CONSULTORES, C.A.**, fueron suministradas a nuestras instalaciones por lo tanto la captación y traslado de las mismas es su responsabilidad.

ASEGURAMIENTO DE CALIDAD.

Las muestras son analizadas en concordancia con lo establecido en las **Normas EPA, Standard Methods, ASTM y Norma COVENIN INTERNACIONALISO/IEC 17025:2005**, analizando al menos el 10% de las muestras por duplicado. En cada corrida analítica son utilizados materiales de referencia o patrones certificados con trazabilidad, los cuales de acuerdo al Procedimiento de Verificación de Ensayos MP-06-0, deben presentar un error inferior al 10% a fin de garantizar la exactitud y precisión de los ensayos efectuados.



www.hidroLab.com.ve

CARACTERIZACIONES, PROYECTOS Y SISTEMAS DE CONTROL AMBIENTAL

Calle Silva N° 102 - 66 La Candelaria Edif. Hielo El Polo, entre Montes de Oca y Carabobo. Valencia, Edo. Carabobo

Teléfonos: (0241) 836.02.34 - 831.26.30 - 835.45.61 - 835.55.64 - 836.04.98. Telefax: (0241) 831.28.74

E-mail: hidroLab@telcel.net.ve - hidroLab@cantv.net



Sin otro particular a que hacer referencia y quedando a sus gratas ordenes para cualquier aclaratoria adicional, nos suscribimos de Ustedes.

Atentamente,
Por, HIDROLAB TORO CONSULTORES C.A.


Msc. Miguel Mura V.
Director Gerente y Técnico.

Este reporte no debe ser reproducido total o parcialmente sin una autorización por escrito de **HIDROLAB TORO CONSULTORES C.A.** Y **Samantha Motichelly**.

MM/nm.



ANÁLISIS DE LABORATORIO EFECTUADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE UNA MUESTRA CORRESPONDIENTE A SAMANTHA MOTICHELLI

EMPRESA: Samantha Motichelli
 DIRECCIÓN: Valencia Edo. Carabobo.

I.- DATOS DE LAS MUESTRAS.

Muestra N° 1: Muestra A
 Muestra N° 2: Muestra B
 Muestra N° 3: Muestra C

Fecha de Recepción: 03 de Diciembre del 2014
 Hora de Recepción: 11:00 a.m.
 Fecha de análisis: 02/12/2014 al 15/01/2015

I. CONDICIONES AMBIENTALES DEL LABORATORIO.

PARÁMETRO	UNIDAD	VALOR
TEMPERATURA	°C	22
HUMEDAD RELATIVA	%	41

II.- RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE LABORATORIO.

PARÁMETROS	UNIDAD	MUESTRA N°			INCERTIDUMBRE N°			MÉTODO (1)
		1	2	3	1	2	3	
Arsenico total	mg/L	N.D.	-	-	0,001	-	-	3114 C
Bario total	mg/L	0,036	-	-	0,002	-	-	3120 B
Niquel Total	mg/L	1,03	-	-	0,01	-	-	3120 B
Manganeso Total	mg/L	3,24	-	-	0,01	-	-	3120 B
Plata Total	mg/L	0,005	-	-	0,001	-	-	3120 B
plomo Total	mg/L	N.D.	-	-	0,001	-	-	3120 B
Selenio Total	mg/L	N.D.	-	-	0,001	-	-	3120 B
Zinc Total	mg/L	1,65	-	-	0,01	-	-	3120 B
Cobalto Total	mg/L	0,1	-	-	0,002	-	-	3120 B
Mercurio Total	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	0,001	0,001	0,001	3120 B
Calcio	mg/L	-	39,9	7,06	-	0,1	0,02	3120 B
Vanadio	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.	0,001	0,001	0,001	3129 B

N.D.: NO DETECTADO

(1) Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater 21st Edition of 2,005.

Observaciones: estas muestras fueron analizadas sin dilucion

ANALIZADO POR:

Hejde Moreno
 TSU. Hejde Moreno



APROBADO POR:

Msc. Miguel Mura
 Msc. Miguel Mura



ANEXOS



Cadena de Custodia

