

2 ej.  
74



Universidad Nacional Autónoma  
de México

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

Evaluación de Roca Fosforica para la  
Producción de Acido Fosforico  
Mediante Pruebas en Planta Piloto

**T E S I S**

Que para obtener el Título de  
Ingeniero Químico  
p r e s e n t a  
*Pedro Rojas Arrona*

MEXICO, D. F.

1986



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO

	Página
1 <u>INTRODUCCION</u>	1
2 <u>GENERALIDADES</u>	4
LA ROCA FOSFORICA	4
<u>Usos de la roca fosfórica</u>	8
EL ACIDO FOSFORICO	8
<u>Características físicas y químicas</u>	10
<u>Procesos para la producción de ácido fosfórico</u>	11
Procesos por horno	12
Procesos por vía húmeda	13
EL PROCESO DIHIDRATO	17
<u>Reacciones principales</u>	17
<u>Cristalización del sulfato de calcio</u>	22
<u>Pérdidas de <math>P_2O_5</math> y su mecanismo</u>	24
Pérdidas por roca sin atacar	24
Pérdidas por isomorfismo y fenómenos relacionados	25
Otras pérdidas	26
<u>Descripción del proceso dihidrato</u>	27
Sección de molienda	27
Sección de reacción o ataque	29
Sección de filtración	29
Sección de evaporación	32

	Página
3 MATERIAL Y METODOS	34
PLANTA PILOTO	35
<u>Descripción</u>	36
Sección de dosificación	38
Sección de reacción	41
Sección de filtración	43
<u>Operación</u>	45
<u>Control del proceso</u>	47
PRUEBAS DE CORROSION-EROSION	48
<u>Preparación de los especímenes</u>	48
<u>Realización de las pruebas</u>	49
<u>Postratamiento de los especímenes</u>	49
<u>Cálculo de las velocidades de corrosión-erosión</u>	49
METODOS DE ANALISIS	51
4 <u>CRITERIOS DE EVALUACION</u>	55
EVALUACION CON BASE EN LA COMPOSICION DE LA ROCA	58
PRUEBAS EN PLANTA PILOTO	63
VELOCIDADES DE CORROSION-EROSION	65
5 <u>TRABAJO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS</u>	67
EVALUACION CON BASE EN LA COMPOSICION QUIMICA DE LA ROCA	67

	Página
EVALUACION EN PLANTA PILOTO	69
<u>Balances de masa y dosificaciones</u>	70
<u>Condiciones de operación</u>	71
<u>Composición de productos</u>	76
<u>Velocidades de filtración</u>	76
<u>Velocidades de corrosión</u>	76
6 <u>ANALISIS DE RESULTADOS</u>	84
EVALUACION CON BASE EN LA COMPOSICION DE LA ROCA	84
<u>Fósforo</u>	85
<u>Calcio</u>	85
<u>Hierro, aluminio, magnesio, sodio y potasio</u>	87
<u>Carbonatos y materia orgánica</u>	87
<u>Flúor sílice y cloruros</u>	88
EVALUACION EN PLANTA PILOTO	88
<u>Dosificaciones de materias primas</u>	89
<u>Condiciones de operación</u>	92
<u>Calidad de producto y subproducto</u>	93
<u>Velocidades de filtración</u>	96
<u>Eficiencias de extracción</u>	100
<u>Consumo real de ácido sulfúrico</u>	101
<u>Balances de masa</u>	101
<u>Velocidades de corrosión</u>	102

		Página
7	<u>CONCLUSIONES</u>	110
8	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	112

## 1 INTRODUCCION

La necesidad de alimentación de una creciente población mundial ha ocasionado que los fertilizantes tengan actualmente un importantísimo valor socioeconómico, haciéndose indispensables por permitir un incremento importante en la producción agrícola además de reducir los costos unitarios, al aumentar los rendimientos de las cosechas.

La industria de los fertilizantes proporciona a los agricultores productos que les permiten suministrar a sus cultivos los nutrientes primarios nitrógeno, fósforo y potasio -- elementos esenciales para el adecuado desarrollo de las plantas --. Estos productos se obtienen a partir de materias primas básicas: el nitrógeno, a partir del amoniaco anhidro, el cual, a su vez, es obtenido del nitrógeno del aire; el fósforo, a partir de la roca fosfórica y el potasio, generalmente del cloruro de potasio, aunque eventualmente se puede obtener de otras fuentes.

De las tres materias primas mencionadas, la roca fosfórica reviste un interés especial, ya que representa un problema -- complejo, tanto por su gran variabilidad, como por lo limitado de las reservas mundiales con grado adecuado para su procesamiento en las plantas industriales actuales.

Si bien, existen opiniones diversas con respecto a las reservas mundiales de fosfatos -- desde las que consideran que --

llegará a ser necesario procesar los huesos animales para la obtención de fósforo más o menos a corto plazo, hasta las que aseguran que las reservas existentes durarán varios cientos - de años - - lo cierto es que los yacimientos con alto contenido de fósforo se están terminando, teniéndose que hacer uso, cada vez más, de minerales de menor grado.

Lo anterior ha ocasionado que los costos de la roca fosfórica aumenten y que los países habitualmente importadores de esta materia prima tengan que dedicar mayores recursos a la localización y evaluación de yacimientos, así como a la realización de modificaciones a las plantas que procesan roca fosfórica, con el fin de poder procesar minerales que, hasta hace algún tiempo, eran considerados antieconómicos por su bajo contenido de fósforo y altas cantidades de impurezas.

En México, específicamente, se han intensificado las exploraciones, encontrándose yacimientos en los estados de Baja California Sur, Nuevo León, Zacatecas, Coahuila, Querétaro e Hidalgo. Actualmente, algunos de estos yacimientos están en explotación y otros bajo estudio para su futura utilización, ya sea como fertilizante de aplicación directa o bien como materia prima en la elaboración de productos de mayor valor agronómico. Esto depende principalmente de la magnitud de los depósitos y de la composición del mineral.

La necesidad de evaluar diferentes tipos de rocas fosfóricas para definir su posible uso en la producción de ácido fosfórico - - principal producto intermedio en la fabricación de fertilizantes - - en plantas productoras operando actualmente o futuras, despertó el interés por la realización de la presente investigación que constituye la primera etapa de un proyec



to global de evaluación de rocas fosfóricas de diversos orígenes.

Este trabajo tiene por objeto establecer un procedimiento para evaluar minerales fosfatados en forma comparativa con --- otros de comportamiento conocido, en dos etapas principales:

- El análisis de la composición química del mineral y
- La simulación del proceso de producción de ácido fosfórico, vía húmeda, mediante una planta piloto a nivel mesa de laboratorio, llegando hasta la obtención de ácido de 30% de  $P_2O_5$  y el análisis posterior de este producto.

## 2 GENERALIDADES

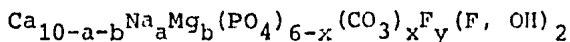
### LA ROCA FOSFORICA

El fósforo se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre; principalmente, como compuestos de calcio denominados apatitas. Los depósitos de fosfatos son fundamentalmente de dos tipos: los de origen sedimentario, representados por la francolita, y los de origen ígneo, representados por la fluorapatita. En general, a todos los materiales extraídos de minas, o extraídos y beneficiados que contienen fosfatos de calcio, se les aplica el nombre genérico de roca fosfórica independientemente de su contenido de calcio.

En la roca fosfórica, el componente mineral apatítico es, por lo general, la única fuente de fosfato y flúor y el contribuyente de la mayor parte, si no es que del total, de sodio y magnesio. Desde el punto de vista comercial, las rocas de origen sedimentario son las más importantes, aunque existen algunos depósitos de origen ígneo en explotación.

Las apatitas presentes en las rocas comerciales tienen una composición que difiere de la teórica para la fluorapatita, ya que presenta múltiples sustituciones isomórficas en el cristal de la apatita que alteran su composición. La apatita presente en las rocas fosfóricas comerciales puede ser considerada, para fines prácticos, una carbonato-flúor apatita

(francolita) con diversos grados de sustitución y puede ser representada por la fórmula condensada: (1)



Donde, en promedio:

$$y=0.4x$$

$$a=1.327x/(6-x)$$

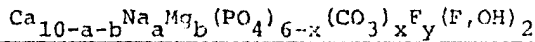
$$b=0.515x/(6-x)$$

Si  $x=0$ , obtenemos la fórmula de la fluorapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , por ejemplo, roca de la Península de Kola (en la URSS). El máximo grado de sustitución que se ha encontrado equivale a un valor de  $x/(6-x) \approx 0.30$ . Estos dos casos representan los extremos y, entre ellos, se encuentra la serie de apatitas que pueden ser halladas en las rocas fosfóricas comerciales (2). En la tabla 2.1 se presenta la composición de estas dos apatitas.

Los minerales que acompañan al mineral fosfatado en la roca fosfórica, denominados accesorios o ganga, tienen variaciones considerables en su composición de yacimiento a yacimiento, en igual forma que la apatita, debido a las diferencias existentes en los procesos geológicos de formación. La figura 2.1 muestra los componentes principales de las rocas fosfóricas comerciales.

El contenido de fósforo en una roca fosfórica dependerá, por un lado, de la cantidad de fósforo contenida en la apatita presente y, por otro lado, de la cantidad de minerales accesorios que la acompañen. La apatita pura tiene un contenido --

Tabla 2.1 Composición de los elementos extremos de la serie de apatitas que se encuentran presentes en las rocas fosfóricas comerciales.



<u>Componente (%)</u>	<u>Fluorapatita (x = 0)</u>	<u>Francolitas x/(6 - x) = 0.30 (*)</u>
Calcio, CaO	55.6	55.1
Fósforo, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	42.2	34.0
Carbonatos, CO <sub>2</sub>	0	6.3
Flúor, F	3.77	5.04
Sodio, Na <sub>2</sub> O	0	1.4
Magnesio, MgO	0	0.7
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.32	1.62
F/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.089	0.148

(\*) Máximo grado de sustitución encontrado en las apatitas - del tipo francolita.

En promedio:

$$\begin{aligned}
 a &= 1.327 \, x / (6 - x) \\
 b &= 0.515 \, x / (6 - x) \\
 y &= 0.4 \, x \\
 x / (6 - x) &= (9.374 - a_0) / 0.204
 \end{aligned}$$

a<sub>0</sub> = dimensión del eje a del cristal de apatita obtenida por análisis por rayos - X

Fuente: Referencia 2

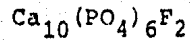
## ROCA FOSFORICA

### Conglomerado de minerales

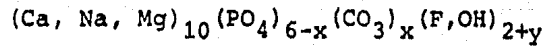
#### MINERAL FOSFATADO

(apatita)

De origen ígneo. Fluorapatita



De origen sedimentario. Francolita



#### MINERALES ACCESORIOS

- Silicatos
- Calcita
- Dolomita
- Oxidos de hierro y aluminio
- Arcillas
- Sales evaporativas
- Feldespatos
- Fluorita
- Minerales de tierras raras
- Sulfuros
- Sulfatos
- Materia orgánica

Figura 2.1 Componentes de las rocas fosfóricas comerciales

Fuente: Referencia 3

aproximado de 42%  $P_2O_5$ .

Actualmente, la mayor parte de la roca utilizada comercialmente ha sido sometida a un proceso físico de beneficio (3), debido a que su contenido de  $P_2O_5$  es demasiado bajo para ser usada en forma directa; aunque existen algunos yacimientos con contenido de  $P_2O_5$  suficiente para su uso directo.

### Usos de la roca fosfórica

Si la roca fosfórica cumple con ciertas características y bajo determinadas condiciones del suelo, se puede utilizar como fertilizante de aplicación directa (4); pero, en general, debe ser transformada en productos con un mayor valor agronómico, es decir, que tengan el fósforo en una forma más fácilmente asimilable por los vegetales, como son los superfosfatos simple y triple de calcio, el fosfato diamónico, las fórmulas fertilizantes NPK (sólidas y fluidas) y el ácido fosfórico. La figura 2.2 muestra las transformaciones de que es objeto la roca fosfórica

### EL ACIDO FOSFORICO

El ácido fosfórico es, en la actualidad, el principal producto químico intermedio empleado en la fabricación de fertilizantes, como fuente del nutrimento fósforo. A partir del ácido fosfórico, se obtienen los fosfatos de amonio, las fórmulas fertili

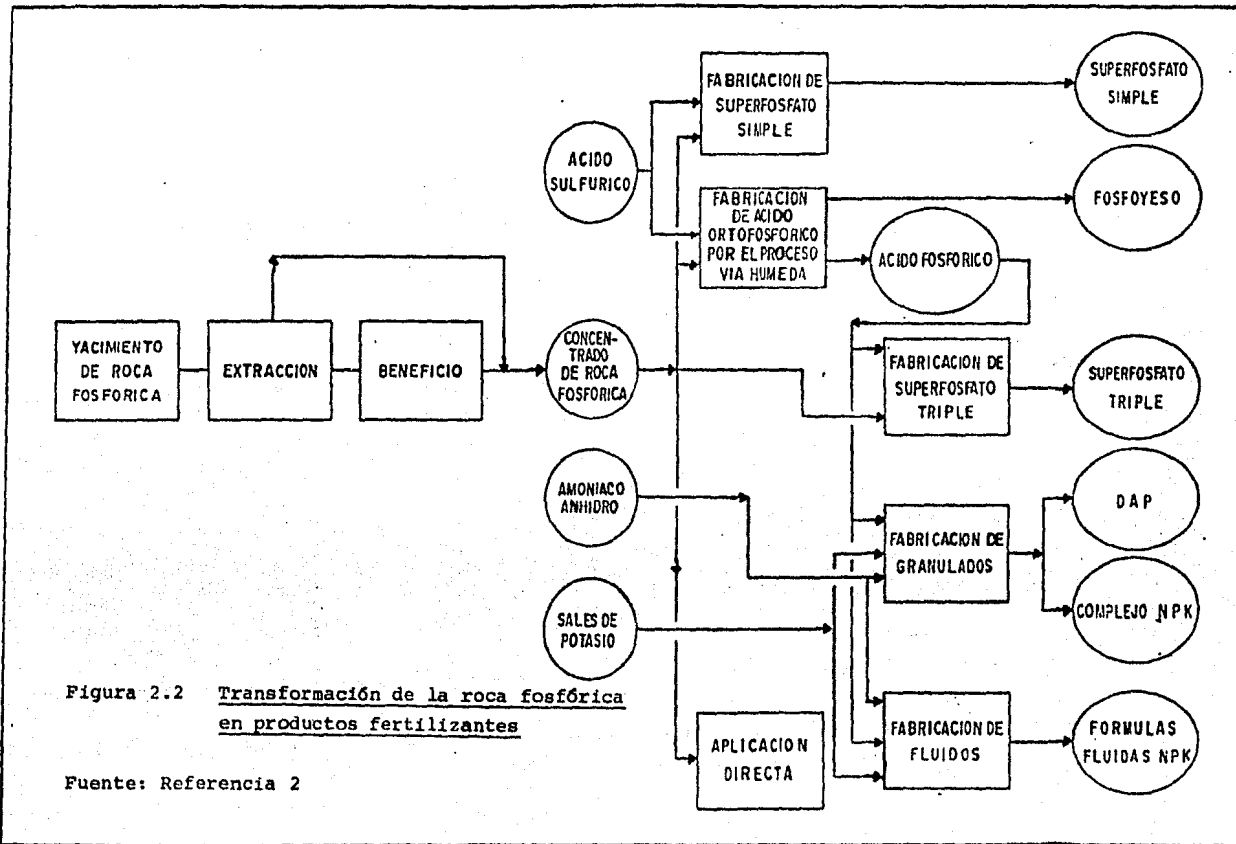


Figura 2.2 Transformación de la roca fosfórica en productos fertilizantes

Fuente: Referencia 2

zantes complejas, el superfosfato triple y las fórmulas fertilizantes líquidas. Usado principalmente en la industria de -- los fertilizantes, el ácido fosfórico tiene también una gran -- demanda en otras áreas de la Química como producto intermedio en la preparación de detergentes, fermentadores, suplementos -- alimenticios para animales y reactivos para tratamiento de -- aguas.

Comercialmente, se denomina ácido fosfórico al producto constituido principalmente por ácido ortofosfórico e impurezas provenientes de la roca fosfórica, tales como compuestos de hierro, aluminio, calcio y flúor. Asimismo, en el ácido obtenido por vía húmeda, puede estar presente ácido sulfúrico libre.

### Características físicas y químicas

La fórmula química del ácido ortofosfórico puro es  $H_3PO_4$ ; su -- peso molecular, 97.9935 y su composición teórica elemental: -- 3.08%H, 31.61%P y 65.31%O.

El ácido ortofosfórico es un ácido tribásico, fuerte con res-- pecto al primer hidrógeno, moderadamente débil con respecto al segundo y muy débil con respecto al tercero. Las dos primeras constantes de disociación se pueden calcular con las expresiones siguientes (5):

$$-\log K_1 = (799.31/T) - (4.5535) + (0.013486T) \dots \dots (0-60^\circ C)$$

$$-\log K_2 = (2073.0/T) - (5.9884) + (0.020912T) \dots \dots (0-50^\circ C)$$



Donde:

T = Temperatura absoluta (K)

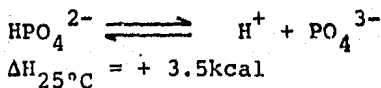
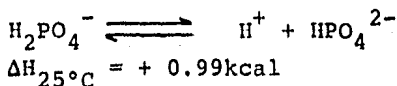
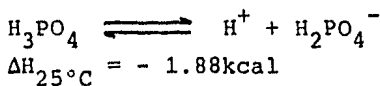
A 25°C, las constantes de ionización son:

$$K_1 = 0.71 \times 10^{-2}$$

$$K_2 = 7.99 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 4.7 \times 10^{-13}$$

La primera ionización es exotérmica y las otras dos son endotérmicas, de acuerdo con los calores de ionización siguientes:



En su forma cristalina (monoclínica), puede estar como ácido anhídrido  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (punto de fusión 38.85°C y punto de ebullición 42.35°C) y como hemihidrato  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  (punto de ebullición 29.32°C) (6).

### Procesos para la producción de ácido fosfórico (7)

Los usos finales del ácido fosfórico dependen, en gran parte,

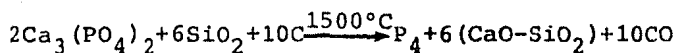
de su pureza y ésta depende del proceso seguido para su producción. Los procesos para producir ácido fosfórico son de dos tipos: procesos por vía húmeda, que se llevan a cabo por medio de la reacción entre la roca fosfórica y un ácido (comúnmente ácido sulfúrico), y procesos por horno, en los cuales se produce fósforo blanco por medio de una reducción de la roca fosfórica, seguida de oxidación e hidratación para formar el ácido.

El ácido vía húmeda, que contiene muchas de las impurezas de la roca, es, sin duda, el de mayor importancia para la fabricación de fertilizantes, así como para otros usos en los que el contenido de impurezas no es crítico.

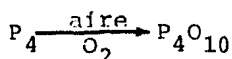
El ácido fosfórico para usos en los que se requiere alta pureza se obtiene usualmente por el proceso del horno, aunque este ácido se utiliza cada vez menos, debido al alto costo de producción y está siendo sustituido, cada vez más, por el ácido grado técnico producido por vía húmeda, empleándose sistemas adecuados de purificación.

### Procesos por horno

En los procesos por horno, se produce fósforo elemental por medio de una reducción térmica de la fluorapatita con coque añadiéndose sílice a la carga. La sílice se comporta como un ácido fuerte a altas temperaturas (aproximadamente 1500°C) formando silicato de calcio con el calcio presente en la apatita. La reacción total (despreciando carbonatos, fluoruros y otros componentes no fosfáticos) puede expresarse como sigue:



El fósforo elemental producido se oxida con aire y el vapor de pentóxido de fósforo obtenido se hace reaccionar con agua para producir el ácido fosfórico.



Si se reduce la cantidad de agua en la hidratación, se pueden producir ácidos polifosfóricos. Por ejemplo, para el ácido pirofosfórico:



Los hornos utilizados comúnmente son hornos eléctricos que, -- aunque tienen la desventaja del alto costo de la energía eléctrica, no contaminan el producto con los gases de combustión, como sucede con otros tipos de hornos. La figura 2.3 presenta un diagrama de la producción de fósforo por medio de un horno eléctrico.

#### Procesos por vía húmeda

El objetivo principal de cualquier método de producción de ácido fosfórico, a partir de roca fosfórica y ácido sulfúrico, es la obtención de la más alta concentración posible de ácido fosforico, con el máximo rendimiento. El rendimiento total depen

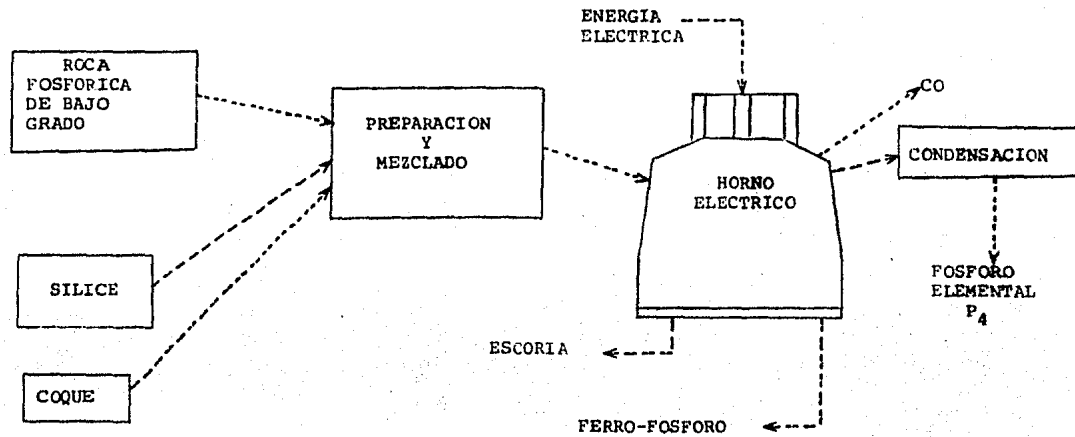


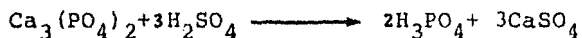
Figura 2.3 Producción de fósforo mediante horno eléctrico

Fuente: Referencia 9

de de la eficiencia de la reacción entre la roca y el ácido -- sulfúrico y de la eficiencia de separación entre el ácido fosfórico producido y el sulfato de calcio obtenido como subpro-- ducto. La concentración de producto, por otra parte, depende de la cantidad requerida de agua de lavado para remover el ---  $P_2O_5$  del sulfato de calcio durante la filtración.

Existen diversos procesos comerciales para la fabricación de - ácido fosfórico por vía húmeda, cuya diferencia estriba en el hidrato de sulfato de calcio que se forma durante la reacción, lo cual le da nombre al proceso.

La reacción principal en la obtención de ácido fosfórico vía - húmeda, es:

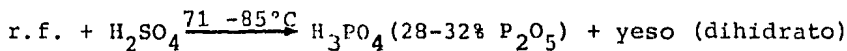


El sulfato de calcio puede estar en tres estados de hidrata--- ción: anhidro (anhidrita), hemihidrato y dihidrato; dependien-- do de la temperatura de reacción y variando principalmente en la concentración del ácido obtenido. La figura 2.4 muestra -- las principales diferencias existentes entre los diferentes ti-- pos de procesos de producción de ácido fosfórico vía húmeda.

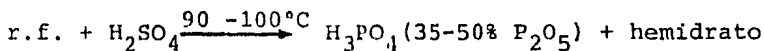
La roca fosfórica puede tratarse con otros ácidos fuertes dife-- rentes al sulfúrico, como pueden ser el ácido nítrico o el --- clorhídrico, formándose el nitrato o el cloruro de calcio solu-- bles, respectivamente:



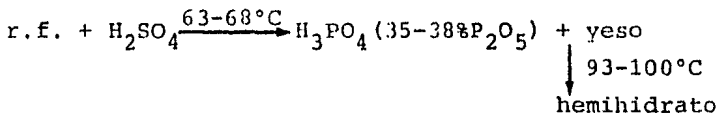
DIHIDRATO (Yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )



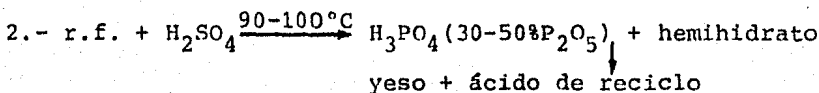
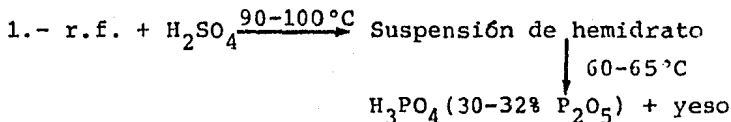
HEMIHIDRATO ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ )



DIHIDRATO-HEMIDRATO



HEMIDRATO-DIHIDRATO



ANHIDRITA

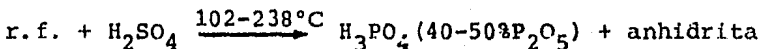


Figura 2.4 Tipos de procesos para la fabricación de ácido fosfórico vía húmeda

Fuente: Referencia 9



El principal problema del tratamiento con estos ácidos es la separación del producto. En fechas relativamente recientes, se ha desarrollado un proceso para producir ácido fosfórico usando ácido clorhídrico donde se realiza la separación por medio de una extracción líquido-líquido (10).

Con ácido hexafluosilícico (fluosilícico) se forma el silico fluoruro de calcio insoluble.

#### EL PROCESO DIHIDRATO

La mayor parte del ácido producido en el mundo se fabrica -- por el proceso dihidrato. El ataque a la roca con ácido -- sulfúrico se lleva a cabo a baja temperatura (71-85°C) y la concentración del ácido producido es también baja (28-32%), lo cual promueve la formación del sulfato de calcio en la -- forma dihidratada ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) o yeso. Debido a que este ye- so contiene roca fosfórica sin reaccionar, así como ácido -- fosfórico remanente, se conoce comúnmente como fosfoyeso. - El sulfato de calcio se separa por filtración y el ácido fos fórico se almacena para su uso posterior, directamente, o -- después de concentrado.

#### Reacciones Principales (11)

La reacción entre la roca fosfórica y el ácido sulfúrico es

esencialmente una reacción de superficie. Su velocidad está controlada principalmente por la temperatura de reacción, la concentración de iones hidrógeno, la difusión a través de la película de líquido en la superficie y por el área superficial de roca disponible para el ataque.

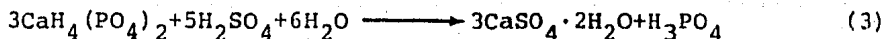
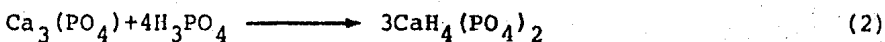
Para simplificar, se supone que el fosfato que se encuentra en la roca está como fluorapatita y que la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



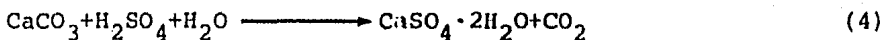
Esta reacción representa el fenómeno global; pero, en realidad, la apatita es atacada primero por ácido fosfórico para dar fosfato monocálcico en disolución. Posteriormente, el fosfato monocálcico reacciona con ácido sulfúrico para dar ácido fosfórico y sulfato de calcio. Si se expresa la reacción anterior de una manera más simple, se tiene:



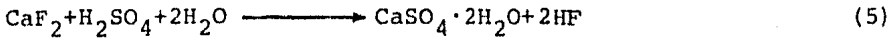
o bien, expresando el ataque en dos etapas:



Otras reacciones paralelas, que son importantes porque consumen ácido, son:







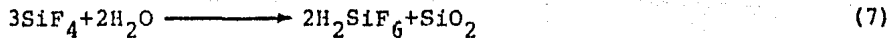
Estas reacciones son las más importantes por ser las que gobiernan la extracción de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y el consumo de ácido sulfúrico. La reacción principal es exotérmica, lo que ocasiona la necesidad de eliminar parte del calor desprendido. La tabla 2.2 muestra el desprendimiento de calor debido a la reacción mencionada.

Aparte de las reacciones ya mencionadas, existen otras relacionadas con problemas de corrosión, con la calidad del ácido obtenido y con algunos problemas de manejo y operación de las corrientes de proceso, como son:

El ácido fluorhídrico liberado reacciona con la sílice, aunque algo de ácido logra escapar. La sílice que reacciona es la sílice amorfa, también llamada sílice reactiva. La reacción es:



El tetrafluoruro de silicio formado se descompone, en el medio ácido y caliente, de acuerdo a la reacción siguiente:



Parte del ácido fluosilícico se descompone y parte reacciona con el sodio y el potasio de acuerdo a las reacciones:

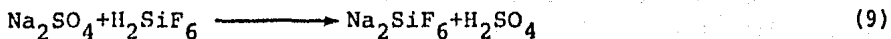


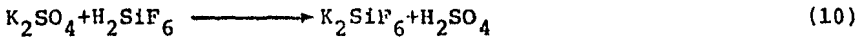
Tabla 2.2 Calor desprendido en la reacción principal a --  
75°C y 30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de concentración del ácido fos--  
fórico. <sup>a</sup>

Concentración del ácido sulfurico % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-ΔH <sub>298.16K</sub> k cal/mol de apatita	Exceso de calor que hay -- que eliminar <sup>b</sup>	
		k cal/mol de apatita	kcal/kg de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
100.00	230.0	156.4	367.3
98.00	220.7	147.1	345.4
95.00	207.3	133.7	314.0
93.00	198.4	124.8	293.1
90.00	185.6	112.0	263.0
85.00	164.9	91.3	214.4
78.40	141.3	68.2	160.2
73.13	129.8	56.2	132.0
64.47	112.9	39.3	92.3

a Todos los reactivos alimentados a 25°C

b El calor necesario para elevar la temperatura de la lecha da de reacción, de 25°C a 75°C, es de 73.6 kcal/mol de -- apatita.

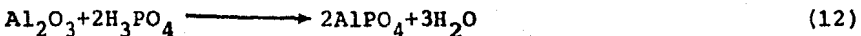
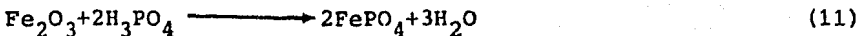
Fuente: Referencia 11.



El resultado general, es que se obtiene un ácido fosfórico - con ácido fluorhídrico y fluosilícico disueltos, precipitados de fluosilicatos y algo de ácido sulfúrico libre. El -- resto del flúor se desprende.

El ácido fosfórico también está saturado con respecto al sulfato de calcio, por lo cual, éste precipita siempre que se - presenta un enfriamiento o cuando hay un cambio en la concentración de sulfatos disueltos. También se ha identificado - al compuesto  $\text{CaSO}_4\text{SiF}_6\text{AlF}_6\text{OH}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  como uno de los componentes de los sólidos precipitados.

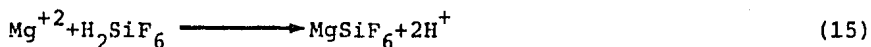
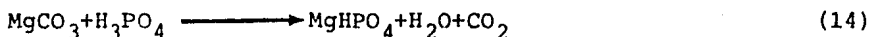
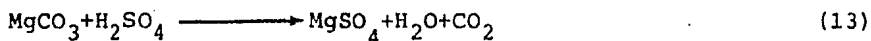
El hierro y el aluminio presentes en la roca fosfórica reaccionan de acuerdo a las ecuaciones siguientes:



La formación de estos fosfatos disminuye la concentración -- del ácido fosfórico y aparecen como lodos cuando el ácido se concentra.

El magnesio también llega a ser un problema por su influencia en la formación de lodos. Si el contenido de magnesio - es muy alto en comparación con los contenidos de metales alcalinos y aluminio, existe una tendencia a precipitar el -- fluosilicato de magnesio en forma cristalina, causando problemas en la filtración y produciendo un aumento de viscosidad que puede originar problemas durante la concentración. -

Estos problemas han comenzado a tener importancia por la necesidad de usar, cada vez más, rocas con alto contenido de magnesio. Las reacciones que se presentan, a causa del magnesio contenido en la roca, son:



Además de las reacciones mencionadas, existen otras de poca importancia. Casi todos los metales contenidos en la roca permanecen en el ácido fosfórico (como el vanadio, que le imparte un color verde característico) o son eliminados con los lodos que se producen.

### Cristalización del sulfato de calcio

Uno de los aspectos más importantes en la producción de ácido fosfórico es la formación de un dihidrato fácilmente filtrable. El yeso óptimo, desde el punto de vista de filtración, corresponde a cristales rómbicos con un grueso sustancial y cuya longitud no sea mayor de dos o tres veces el ancho. El tamaño también es importante, ya que los cristales grandes ayudan a tener una buena filtración y lavado.

El factor principal, que afecta tanto la forma como el tamaño de los cristales de yeso, es la concentración de sulfatos

disueltos en la lechada de reacción, la cual queda determinada por el diseño de la planta y fundamentalmente por el tipo y origen de la roca fosfórica que se esté procesando. Altos valores de sulfatos inducen la formación de aglomerados de cristales del tipo aguja que filtran rápidamente, pero son difíciles de lavar. Valores ligeramente más bajos de sulfatos producen cristales rómicos individuales que permiten una filtración rápida y un buen lavado. Una reducción mayor de la concentración de sulfatos promueve la formación de aglomerados de cristales rómicos que, por estar reunidos, presentan varias caras para el crecimiento, lo que favorece la formación de partículas con cualidades excelentes para una buena filtración y lavado. Concentraciones muy bajas de sulfatos producen cristales aplanados que son difíciles de filtrar y lavar. Un ámbito adecuado en la concentración de sulfatos, es de 26 a 38g/l.

El tamaño de los cristales que se obtienen disminuye rápidamente conforme la concentración de  $P_2O_5$  en la lechada aumenta por arriba de 32%. Este es uno de los factores que limita la concentración del ácido que se puede obtener con un proceso dihidrato. El ácido de reciclaje permite controlar la concentración de  $P_2O_5$  en la lechada de reacción y evitar que exceda el valor adecuado para obtener cristales de yeso de buen tamaño.

Otro factor importante en la cristalización de yeso, es la sobresaturación de la disolución con respecto al sulfato de calcio, la cual está determinada por la concentración instantánea de sólidos en disolución que pueden precipitar si se alcanzan las condiciones de equilibrio. Una sobresaturación alta produce una nucleación espontánea, con la consecuente -

formación de cristales pequeños difíciles de filtrar y lavar.

Puede decirse que el éxito en la obtención de cristales adecuados, depende de los siguientes factores:

- a) Las impurezas de la roca fosfórica
- b) La estructura de la apatita
- c) La concentración de sulfatos disueltos
- d) La concentración de  $P_2O_5$
- e) La concentración de sólidos en disolución
- f) La temperatura de la lechada de reacción

#### Pérdidas de $P_2O_5$ y su mecanismo

El rendimiento en la extracción del  $P_2O_5$  de la roca fosfórica se ve disminuido por las pérdidas que se presentan debidas a roca sin atacar, al isomorfismo que existe entre las iones  $SO_4^{-2}$  y  $HPO_4^{-2}$  y a otras causas menores.

#### Pérdidas por roca sin atacar

Este tipo de pérdidas puede ser causado por una molienda de la roca insuficiente o irregular y se mostrará como  $P_2O_5$  insoluble en agua e insoluble en citrato de amonio en el yeso. Si se considera a la sección de molienda como parte integral de la planta de ácido fosfórico, habrá que añadir las pérdidas debidas a las emisiones a la atmósfera de roca molida -- que, en ocasiones, llegan a ser de consideración. El grado

de molienda óptimo debe ser determinado para cada tipo de roca que se emplee. También se tienen pérdidas por roca sin atacar si no se da suficiente tiempo de reacción y si se permite que se presente el fenómeno de bloqueo de la reacción. Se consideran aceptables pérdidas por roca sin atacar del de 0.2 a 0.8% del  $P_2O_5$  alimentado (11).

Pérdidas por isomorfismo y fenómenos relacionados.

El isomorfismo es un fenómeno en el cual algunos iones  $SO_4^{-2}$  son sustituidos por iones  $HPO_4^{-2}$  en la red cristalina de yeso formando fosfato dicálcico ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) y mostrándose como  $P_2O_5$  soluble en citrato de amonio en el yeso. Las pérdidas por sustitución isomórfica se ven favorecidas cuando la relación  $Ca^{+2} / SO_4^{-2}$  aumenta en la disolución en la que se forma el sulfato de calcio. Para minimizar las pérdidas por este concepto, se debe mantener la más alta concentración posible de iones sulfato en dicha disolución. En términos generales, el %  $P_2O_5$  que se pierde por isomorfismo en el yeso con respecto al alimentado, es aproximadamente el siguiente:

$$\%P_2O_5 \text{ perdido} = K / (\% \text{ sulfatos en la disolución, como } SO_3).$$

Dependiendo del tipo y grado de la roca y de algunos otros factores, K normalmente está en el rango de 4.5 a 5.5 (11).

Si para disminuir las pérdidas por isomorfismo es recomendable operar a valores altos de sulfatos disueltos, por otro lado, es deseable operar a bajos niveles para prevenir el bloqueo de la reacción; sin embargo, éstos no deben ser tan bajos que se obtengan cristales de yeso con cualidades po---

bres para la filtración y lavado, que pueden originar, a su vez, más pérdidas de  $P_2O_5$ .

Otras pérdidas.

En adición a la roca sin atacar y a la sustitución isomorfa, también se pueden presentar pérdidas de  $P_2O_5$  en el proceso - por otros conceptos.

- Retención en las cavidades del sulfato de calcio de disolución de ácido fosfórico, debida al crecimiento de capas de fosfato monocalcico monohidratado intercaladas en el sulfato de calcio.
- Lavado deficiente o incompleto de la torta de yeso. Estas pérdidas pueden llegar a ser significativas si el estado de los filtros no es adecuado y si las condiciones de proceso que prevalecen producen un yeso de difícil filtración o cristales de hemihidrato que tapen los filtros y sean difíciles de lavar.
- Derrames de ácido fosfórico y lechada.
- Arrastres por la extracción de los gases que se desprenden de la reacción. Estos arrastres son causados por una agitación excesiva, por la formación de espuma y por el uso de velocidades de extracción de gases muy altas.



- Arrastre durante la concentración del ácido fosfórico. La presencia de espuma agudiza este problema. Las pérdidas en la concentración deben ser menores al 0.4% de  $P_2O_5$  alimentado al evaporar y de preferencia menores de 0.2%.

### Descripción del proceso dihidrato

Existen, dentro del proceso dihidrato, diversos diseños comerciales que difieren en la tecnología empleada, como puede ser el diseño de la cuba de reacción o el sistema de filtración. Sin embargo, el principio es básicamente el mismo. - Las principales secciones de que consta una planta de ácido fosfórico son:

- Sección de molienda
- Sección de reacción o ataque
- Sección de filtración
- Sección de evaporación o concentración

#### Sección de molienda

La sección de molienda tiene por objeto reducir el tamaño de partícula de la materia prima con el fin de aumentar la eficiencia del ataque de la roca por el ácido sulfúrico. En la figura 2.5 se muestra un diagrama de una sección de molienda.

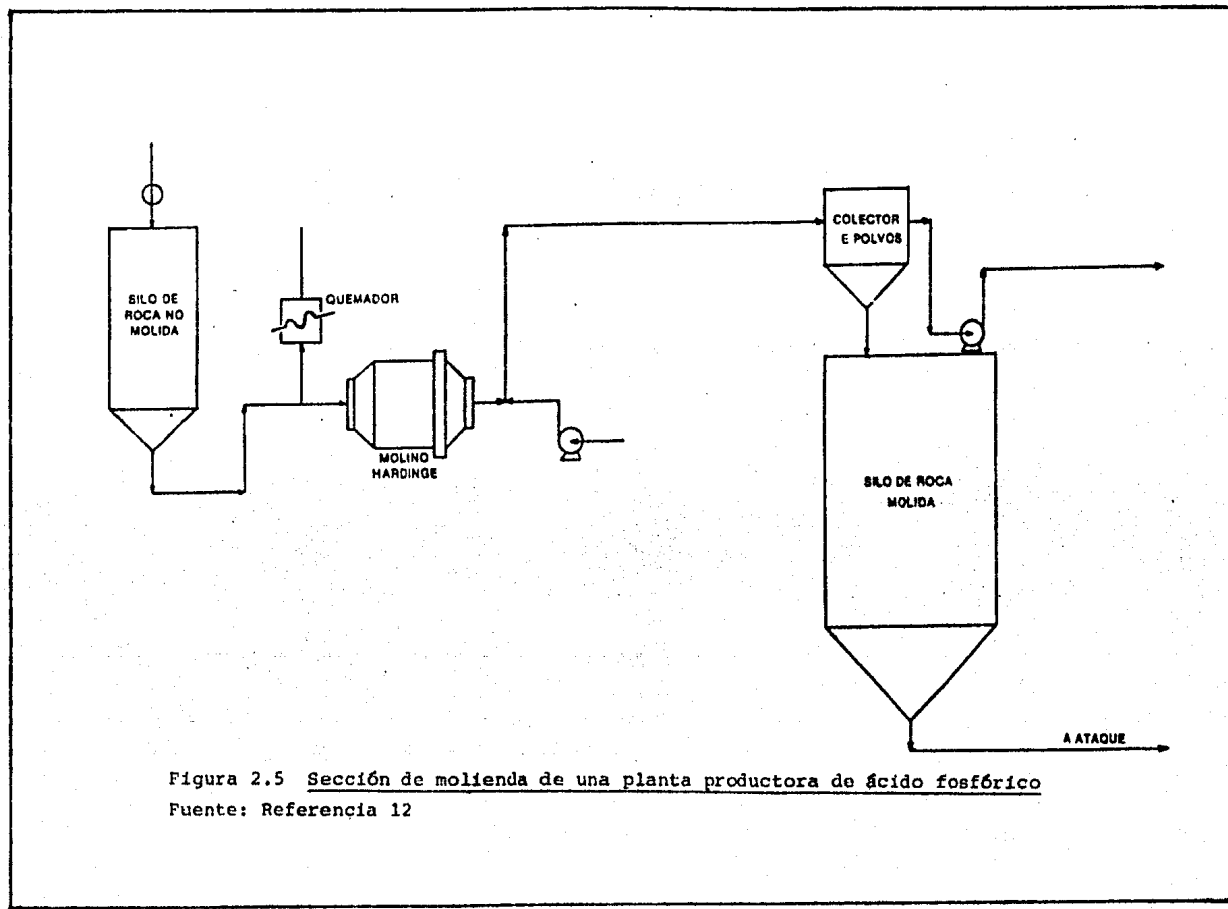


Figura 2.5 Sección de molienda de una planta productora de ácido fosfórico  
Fuente: Referencia 12

Se pueden observar las diferentes etapas que la constituyen: almacenamiento de roca sin moler, alimentación de roca al molino, molienda, clasificación de acuerdo al tamaño de partícula, recuperación de finos y almacenamiento de roca molida.

### Sección de reacción o ataque

La roca molida se alimenta al sistema de ataque que puede -- consistir de una cuba de reacción simple (figura 2.6), o un tanque con diferentes compartimientos (figura 2.7). Generalmente, se utiliza un sistema gravimétrico para el control de la alimentación. El ácido sulfúrico se alimenta, en proporción a la roca alimentada y al nivel de producción, diluyéndose, antes de alimentarse, a un 60%. La tercera corriente en esta sección es el ácido de reciclo que proviene de la -- sección de filtración con una concentración de 22 a 24% de  $P_2O_5$ .

Con el fin de eliminar el calor producido en la reacción, se extrae parte de la suspensión de reacción, se pasa por un enfriador y se regresa al tanque de ataque. Se tiene también un sistema de extracción de gases, que conduce a éstos a un sistema de lavado utilizando agua a contracorriente.

### Sección de filtración

Este sistema está constituido principalmente por un filtro, formado por un conjunto de celdas en las que se realizan las

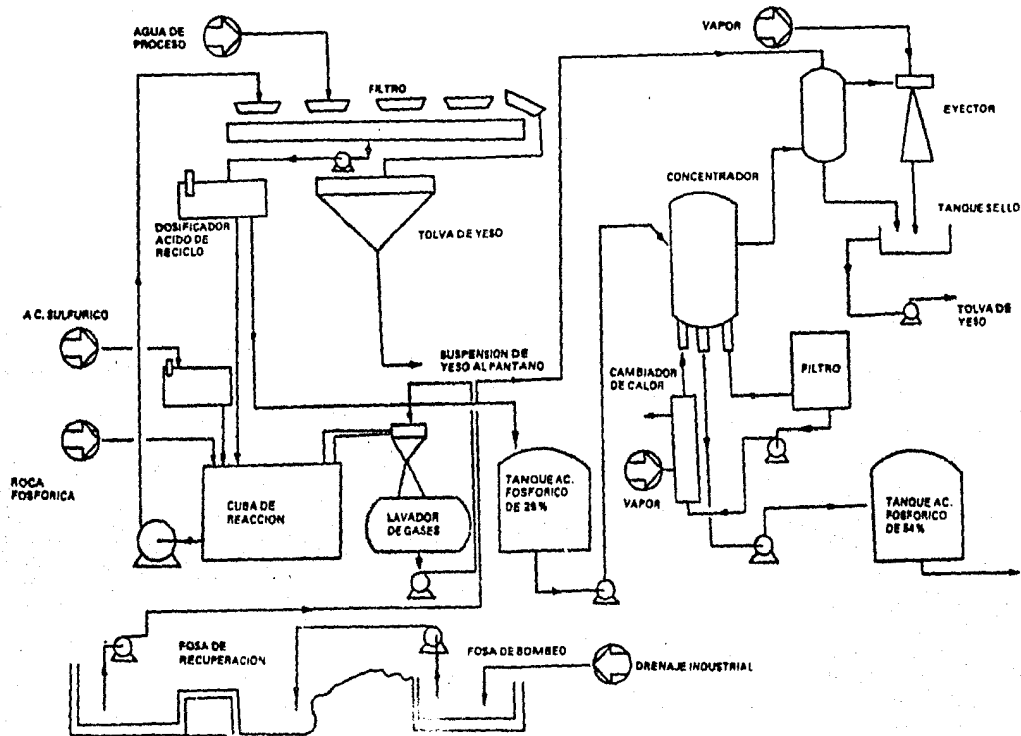


Figura 2.6 Secciones de reacción, filtración y concentración de una planta productora de ácido fosfórico (cuba de reacción simple)

Fuente: Referencia 13

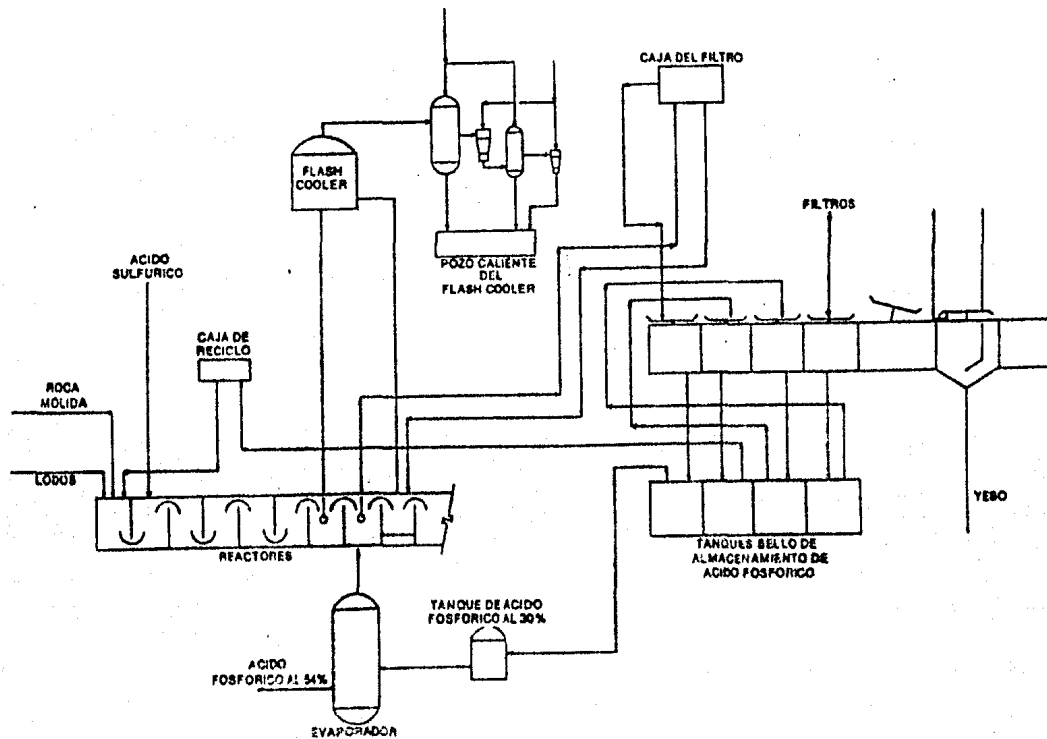


Figura 2.7 Secciones de reacción y filtración de una planta productora de ácido fosfórico (tuba de reacción múltiple)

Fuente: Referencia 14

diferentes etapas que consisten: en un primer filtrado, cuyo producto constituye el ácido de 30%  $P_2O_5$ , un primer lavado - con ácido débil (proveniente del segundo lavado), obteniéndose el ácido de 22 a 24%  $P_2O_5$  que se recircula a la sección - de reacción y un segundo lavado con agua a 80°C, del que se obtiene el ácido débil que se utiliza en el primer lavado. - Todas estas etapas se realizan a vacío, lo que permite obtener una extracción muy eficiente del ácido fosfórico. Algunos procesos incluyen una etapa más de lavado.

Después del lavado, las celdas del filtro se invierten para descargar el residuo sólido de la filtración mediante inyección de aire para lograr el desprendimiento total. Finalmente, la celda vuelve a su posición normal y se lava y recondiciona para el ciclo siguiente. El yeso desprendido se mezcla con agua y se elimina del sistema en suspensión.

El ácido fosfórico se recolecta en tanques sello construidos en acero con recubrimientos de hule y ladrillo grafitado; -- los tanques se mantienen en constante agitación para que no haya sedimentación de sólidos. El contenido se envía posteriormente al sistema de evaporación.

### Sección de evaporación

Este sistema consiste generalmente de uno o varios evaporadores a vacío con recirculación forzada (figura 2.6). El ácido fosfórico concentrado contiene normalmente sulfato de -- calcio que precipita por el exceso de ácido sulfúrico.

Por otro lado, el ácido fosfórico contiene otros sólidos que sedimentan durante el tiempo de maduración y enfriamiento -- después de la evaporación. Estos sólidos están constituidos por complejos de hierro, aluminio, flúor, sílice, etc. Para eliminar estos sólidos se utilizan sistemas de centrifugación.

### 3 MATERIAL Y METODOS

#### PLANTA PILOTO

La planta piloto utilizada en las pruebas de evaluación - es del tipo mesa de laboratorio (bench scale) y su concepción técnica difiere de lo que se conoce como planta piloto industrial. Las principales diferencias existentes se muestran en la tabla 3.1

Como se puede deducir de la tabla 3.1, el uso de uno u otro tipo de planta piloto depende principalmente de los objetivos y de la información requerida. La planta piloto a nivel mesa de laboratorio se usa principalmente en los casos siguientes (15):

- Cuando se desea evaluar un yacimiento nuevo y se deben probar un gran número de muestras.
- Cuando una compañía de ingeniería requiere realizar balances de materia y energía y cálculos de diseño para una roca específica.
- Cuando existe una planta de ácido fosfórico en operación y se desea utilizar una nueva roca fosfórica
- Para estudios relacionados con la operación de plantas,



Tabla 3.1 Diferencias entre una planta piloto a nivel mesa de laboratorio y una planta piloto industrial.

Característica	Planta Piloto Industrial	Planta Piloto a nivel mesa de laboratorio
- Relación con una planta industrial	Versión reducida con características geométricas similares. Cantidad y tipo de equipos comparables	Volumen unitario - del reactor y filtro industriales. Equipo de laboratorio con adaptaciones.
- Escalamiento	Puede usarse para dimensionar equipo o para evaluar tecnologías nuevas	Se usa para evaluar nuevas materias primas.
- Capacidad y requerimiento de materias primas.	Toneladas por día	kilogramos por día
- Costos	Costos de inversión y operación altos	Costos de inversión y operación bajos.
- Operación	Requiere una operación similar a una planta industrial.	Su operación es sencilla.
- Calor	Requiere eliminación de calor.	Requiere suministro de calor.

aspectos relacionados con cristalización, corrosión, -- consumo de materiales, etc.

La operación de este tipo de plantas, en forma paralela - con unidades industriales, ha demostrado que se producen ácidos y cristales de yeso comparables y que la filtra--- ción se puede simular a la industrial. Para la obtención de información equivalente, se deben cuidar los siguien-- tes aspectos (16):

- Operación continua de la planta
- Volumen específico de reacción y velocidades de alimen-- tación similares (relación reactivos/volumen).
- Agitación semejante (microagitación)
- Misma temperatura de reacción
- Espesor de torta de filtración y tiempos de filtración comparables.

Actualmente, diversas compañías en varias partes del mun-- do cuentan con plantas piloto a nivel mesa de laboratorio para producir ácido fosfórico operando casi continuamente. Entre ellas están las presentadas en la tabla 3.2

### Descripción

Las secciones que forman la planta piloto utilizada son -

Tabla 3.2 Compañías que tienen operando plantas piloto a nivel mesa de laboratorio (bench scale).

<u>Compañía</u>	<u>País</u>
Prayon	Bélgica
Paulo Abib	Brasil
Oxydental	E.U.
Agrico	E.U.
IMC (International Minerals and Chemical Corp.)	E.U.
TVA (Tennessee Valley Authority).	E.U.
Jacobs Engineering	E.U.
Kemira Oy	Finlandia
Cofaz	Francia
Rhone Poulenc	Francia
Negev Phosphates	Israel
Montedison	Italia
Nissan	Japón
Cerphos	Marruecos
SIAPE (Société Industrielle d' Acide Phosphorique et d' Engrais).	Túnez

Fuente: Referencia 15

equivalentes a las que integran una planta de ácido fosfórico, hasta la obtención del ácido fosfórico 30%  $P_2O_5$

- Sección de dosificación
- Sección de reacción
- Sección de filtración

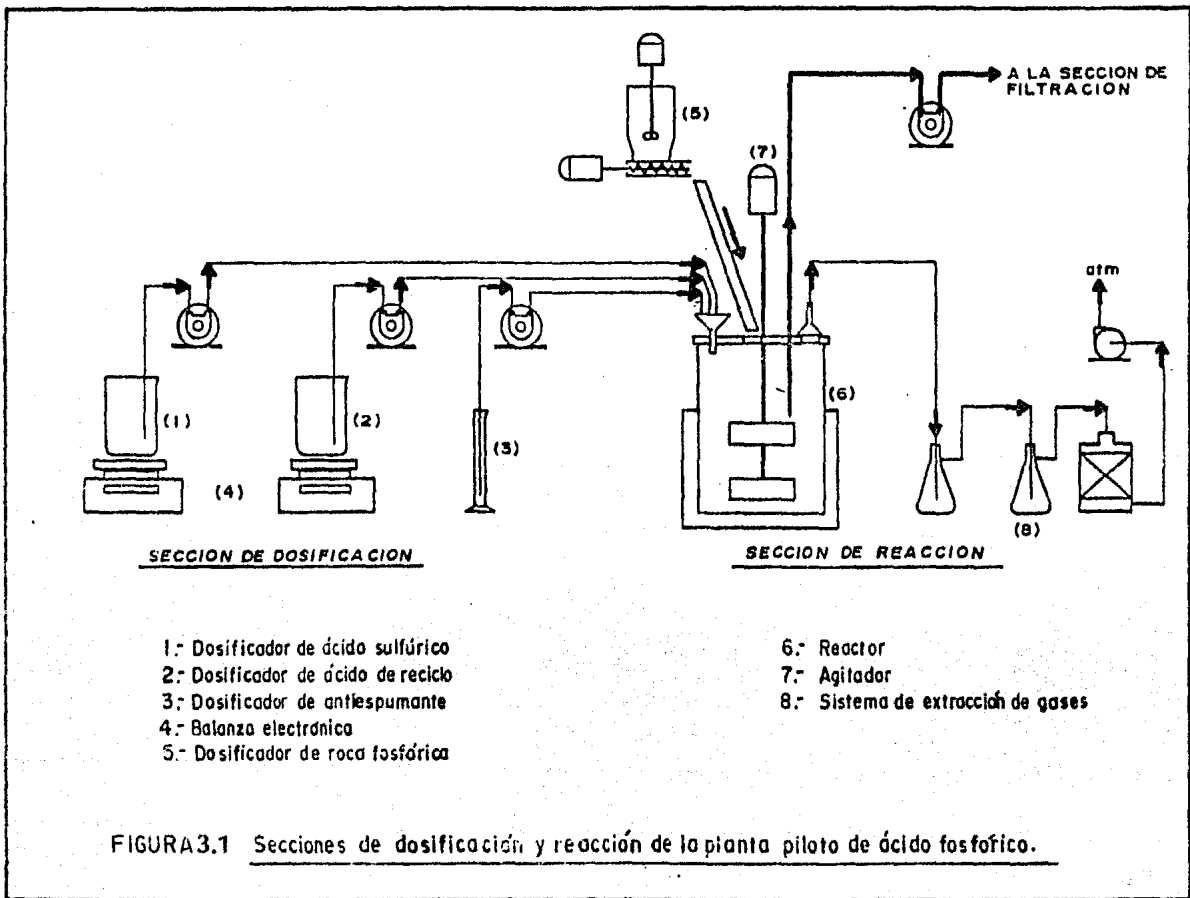
A diferencia del caso de plantas a nivel industrial, en que la sección de dosificación se considera parte integral de la sección de reacción; a nivel piloto, es conveniente considerarla por separado debido a la importancia que adquiere la dosificación en virtud de la dificultad para realizarla de manera precisa (17).

La planta industrial tiene, además, las secciones de concentración y clarificación, donde el ácido es llevado de la concentración de 28-30%  $P_2O_5$  a 52-54%  $P_2O_5$  y se eliminan por centrifugación los sólidos que precipitan. Estas secciones no fueron incluidas.

A continuación, se da la descripción de cada una de las secciones de la planta piloto, su operación y el control químico necesario.

Sección de dosificación. (figura 3.1)

La roca fosfórica molida se alimenta al reactor, en la sec--



ción de reacción, por medio de un dosificador helicoidal con velocidad regulable, con lo cual es posible tener la dosificación deseada con una desviación de  $\pm 5\%$  aproximadamente. - Un agitador mecánico se encarga de fluidizar la roca dentro de la tolva del dosificador, evitando que la dosificación se vea interrumpida. La roca cae por gravedad al reactor por medio de un conducto cilíndrico.

Físicamente la dosificación de roca se lleva a cabo colocando, en la tolva del dosificador, la cantidad necesaria para 30 minutos, de acuerdo al balance teórico y regulando la velocidad para conseguir el flujo deseado.

El ácido sulfúrico requerido para la reacción con la roca -- fosfórica se alimenta por medio de una bomba peristáltica -- provista de líneas de "Viton" (fluoroelastómero resistente a este ácido). Una bomba de características similares se usa para alimentar el ácido fosfórico de reciclaje que proviene de la sección de filtración y que permite mantener una proporción adecuada de sólidos suspendidos y la concentración requerida de  $P_2O_5$  en la lechada de reacción durante el ataque a la roca. Ambas adiciones se controlan mediante la pérdida de masa registrada en balanzas electrónicas digitales, pudiendo corregirse la velocidad de alimentación al observarse cualquier desviación del valor calculado.

La alimentación del antiespumante necesario para eliminar la espuma formada durante la reacción, se realiza también mediante una bomba peristáltica, controlándose, la cantidad -- adicionada en un período determinado, por diferencia en el -

volumen en una probeta graduada.

Las líneas de alimentación de ácido sulfúrico, ácido de reciclo y antiespumante se reciben en un embudo colocado en la - tapa del reactor, mezclándose y cayendo a éste por gravedad.

Sección de reacción (figura 3.1)

La función de esta sección es la de permitir el ataque de la roca fosfórica por el ácido sulfúrico concentrado. La reacción se lleva a cabo en un medio de ácido fosfórico 30%  $P_2O_5$ , produciéndose el ácido fosfórico y obteniéndose sulfato de - calcio dihidratado (yeso) como subproducto.

El equipo principal de esta sección lo constituye el reactor o cuba de reacción. Sus principales especificaciones se -- muestran en la tabla 3.3.

Una resistencia eléctrica, colocada en la parte exterior del reactor - - aislada por medio de tela de asbesto y controlada por un reóstato - - se utiliza para proporcionar el calor necesario para mantener la suspensión reaccionante a una -- temperatura de  $78^{\circ}C \pm 2$ , que se mide en un termómetro digital. Esto constituye una diferencia importante con respecto a una planta industrial, ya que, a nivel industrial, es necesario eliminar parte del calor producido en la reacción. Esto se debe a que la relación superficie/volumen es mucho mayor en la planta piloto, disipándose una mayor cantidad de calor -- por unidad de volumen de la suspensión reaccionante (15,18).

Tabla 3.3 Principales especificaciones del reactor utilizado en la planta piloto.

---

- Material	Polietileno
- Forma	Cilíndrica
- Altura	0.36 m
- Altura útil	0.13 m
- Diámetro	0.27 m
- Relación altura/diámetro	1.33
- Relación altura útil/diámetro	0.48
- Espesor de pared	0.003 m
- Volumen total	$2 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ (20 000 $\text{cm}^3$ )
- Volumen útil	$7 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (7 000 $\text{cm}^3$ )
- Relación superficie útil/volumen útil	$17 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- Medio de calentamiento	Resistencia eléctrica - exterior.

---



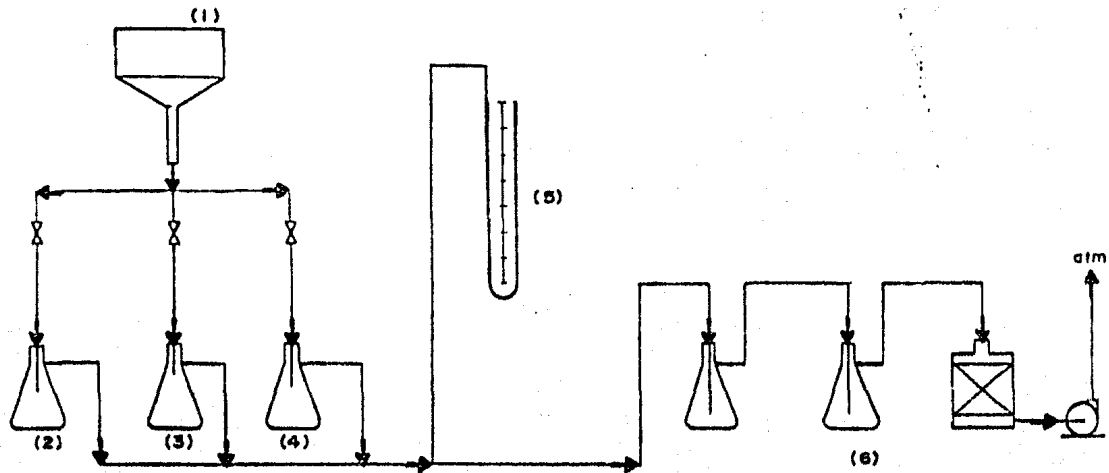
La agitación requerida por la lechada de reacción se proporciona mediante un agitador formado por un eje metálico curvado con "tygon", material plástico resistente al medio, y dos paletas de hule semirígido. El eje del agitador está acoplado a un motor eléctrico con velocidad regulable, capaz de proporcionar una velocidad de agitación de 250 rpm. El hecho de utilizar materiales plásticos en el reactor, es con el fin de evitar la corrosión por el medio, permitiendo, además, la realización de pruebas de corrosión-erosión en diferentes aleaciones.

Los gases y el vapor de agua, desprendidos durante la reacción, se eliminan mediante un sistema de extracción formado por un embudo colocado en forma invertida sobre un orificio de la tapa del reactor y conectado a una bomba de vacío a través de un sistema de frascos lavadores y desecadores. La lechada de reacción se extrae a intervalos regulares por medio de una bomba peristáltica, con el fin de enviarse a la sección de filtración.

### Sección de filtración (figura 3.2)

Esta sección tiene por objeto la separación, mediante filtración a vacío, del fosfoyeso y el ácido fosfórico  $30\%P_2O_5$ .

El sistema de filtración utilizado consta de un embudo de Büchner de material plástico de 12 cm de diámetro, que utiliza, como medio filtrante, una malla de polipropileno con una abertura de 177 micrómetros (malla 80), igual a la empleada en los filtros de las plantas de ácido fosfórico. El embudo



- 1: Filtro Buchner
- 2: Recibidor ácido 30% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- 3: Recibidor 1<sup>er</sup> lavado
- 4: Recibidor 2<sup>o</sup> lavado
- 5: Manómetro "U"
- 6: Sistema de vacío

FIGURA 3.2 Sección de filtración de la planta piloto de ácido fosfórico.

está conectado a tres matraces kitazato (recipientes receptores), por medio de mangueras de "tygon" con sendas válvulas para seleccionar el recipiente receptor al cual se descargará el filtrado. Los recipientes están conectados a una bomba de vacío con un sistema de frascos lavadores y desecadores. Se tiene también un manómetro diferencial para medir el vacío aplicado en la filtración.

La filtración se lleva a cabo en tres pasos, enviándose el filtrado obtenido en cada uno, a su recipiente receptor respectivo. El primer filtrado constituye el ácido 30%  $P_2O_5$  - producido y los dos restantes corresponden a los lavados de la torta de fosfoyeso separado. El filtro de la planta piloto, en forma análoga al reactor, es equivalente a un volumen unitario del filtro industrial y, si se mantiene el mismo espesor en la torta de yeso, se puede considerar como un área unitaria.

### Operación

Las secciones de dosificación y reacción operan en forma -- continua utilizando las mismas condiciones de operación usadas en una planta típica de ácido fosfórico.

- La roca fosfórica en evaluación se alimenta molida hasta que un 70% pase por un tamiz con malla de 74 micrómetros de abertura (malla 200).
- Se utiliza ácido sulfúrico 98% de concentración, grado industrial.
- El ácido de recicló tiene una concentración de 18%  $P_2O_5$ .

- La temperatura controlada en el reactor es de  $78 \pm 2^\circ\text{C}$ .
- El ácido débil utilizado en el primer lavado tiene una concentración de  $6\% \text{P}_2\text{O}_5$ .

La calibración de todos los equipos en la sección de dosificación, se hace basándose en las dosificaciones establecidas a partir del balance teórico de materiales, el cual, a su vez, se calcula basándose en el análisis químico básico de la roca.

La operación se inicia llenando el reactor con agua hasta el volumen de operación y adicionando ácido sulfúrico  $98\%$  para tener un  $2.5\%$  de sulfatos libres en el reactor. Se inicia el calentamiento del reactor y la alimentación de roca, ácido sulfúrico y antiespumante.

La filtración se inicia en el momento en que se ha producido un volumen adecuado de suspensión de reacción. El filtrado se alimenta como ácido de recicló, hasta que se alcanza el régimen permanente, lo cual ocurre aproximadamente después de 30 horas de operación continua.

La sección de filtración opera en forma intermitente, realizándose la operación cada 30 minutos o una hora. Esta frecuencia depende del tiempo de residencia que se tenga en el reactor.

Una vez alcanzado el régimen, la primera etapa de filtración corresponde a la separación del ácido fosfórico  $30\% \text{P}_2\text{O}_5$ ; el segundo filtrado, o primer lavado, se realiza con ácido débil (aproximadamente  $6\% \text{P}_2\text{O}_5$ ), proveniente del segundo lava-

do, obteniéndose el ácido de recicló ( 18%  $P_2O_5$ ), que se realimenta al reactor, y el tercer filtrado o segundo lavado, se hace con agua a 80°C, proporcionando el ácido débil que se utiliza en el primer lavado del próximo ciclo.

### Control del proceso

Las variables principales a controlar en la sección de reacción, con los mismos valores de control que en planta, son:

- Temperatura:  $78 \pm 2^\circ C$
- Contenido de sólidos suspendidos: 35%
- Contenido de ácido sulfúrico libre: 2.5%  $SO_4^{=}$
- Concentración del ácido fosfórico: 30%  $P_2O_5$

La temperatura, leída en un termómetro digital, se controla en forma continua mediante un reóstato conectado a la resistencia eléctrica que proporciona calor al reactor. Los otros parámetros se determinan por análisis de la lechada de reacción, la cual se extrae para este fin, con intervalos de 30 minutos. Las concentraciones determinadas permiten efectuar las correcciones necesarias a las dosificaciones de materias primas.

En la sección de filtración, los parámetros a controlar, también equivalentes a los de planta, son:

- Espesor de torta: 5 cm
- Concentración del segundo filtrado (ácido de recicló): 18%  $P_2O_5$ .

- Concentración del tercer filtrado (ácido débil): 6%  $P_2O_5$
- Presión de vacío en la filtración: 500 mm Hg.

La concentración del ácido de reciclaje se controla con la cantidad de ácido débil con que se realiza el lavado y la concentración del ácido débil, con la cantidad de agua en el segundo lavado. Las cantidades necesarias se calculan previamente con el balance teórico de materiales, pudiéndose ajustar las concentraciones en el momento de la filtración. El vacío aplicado durante la operación de filtración, medido con un manómetro diferencial, se controla mediante la bomba de vacío.

#### PRUEBAS DE CORROSION-EROSION

Con el fin de comparar el efecto corrosivo del medio reactivo en diferentes aleaciones utilizadas comúnmente en la construcción de plantas de ácido fosfórico, se realizaron las pruebas que se describen a continuación, tomando como base el Método de Inmersión Total utilizado por la ASTM (19).

#### Preparación de los especímenes

La preparación de los especímenes para las pruebas de corrosión-erosión, consiste en cortar el material en dimensiones adecuadas. Una vez cortados, los especímenes se pulen con lijas de agua Nos. 100, 220 y 400; se lavan perfectamente, se desengrasan con acetona, se secan, se pesan y se miden.

### Realización de las pruebas

Las pruebas se realizan dentro del reactor de la planta piloto con la misma duración que la de una corrida (aproximadamente - 100 horas). Estas pruebas consisten en la determinación de la pérdida de masa que sufren los especímenes metálicos. El material a evaluar se coloca, sostenido con hilo de polipropileno, en una barra metálica, cubierta con "tygon", colocada perpendicularmente al eje del agitador, entre las dos paletas del mismo. De esta manera, los especímenes giran, dentro de la suspensión de reacción, con la misma velocidad del agitador.

### Postratamiento de los especímenes

Una vez terminado el período de prueba, los especímenes se retiran, se lavan con agua corriente, auxiliándose de un tapón de hule; se introducen en un limpiador ultrasónico conteniendo agua con detergente, se desengrasan con acetona, se secan, se pesan y se revisan visualmente.

### Cálculo de las velocidades de corrosión-erosión

La velocidad de corrosión ( $V$ ), para cada uno de los especímenes, se calcula con los datos obtenidos antes y después de la exposición al medio corrosivo y que son los siguientes:

- Masa inicial del espécimen ( $m_i$ ), en gramos

- Masa final del espécimen ( $m_f$ ), en gramos
- Area de exposición de los especímenes (A), calculada a partir de sus dimensiones, en  $\text{mm}^2$
- Tiempo de exposición

La expresión para calcular el área de exposición es la siguiente:

$$A = l \times a \times e - 2\pi r^2 + 2\pi r \times e$$

Donde:

A es el área de exposición, en milímetros cuadrados

l es el largo del espécimen, en milímetros

a es el ancho del espécimen, en milímetros

e es el espesor del espécimen, en milímetros

r es el radio de la perforación, en milímetros

La expresión para el cálculo de la velocidad de corrosión-erosión es la siguiente:

$$V = K \frac{\Delta m}{A \times T \times D}$$

Donde:

V es la velocidad de corrosión-erosión, en milímetros por año o milésimas de pulgada por año

$\Delta m$  es la pérdida de masa experimentada por el espécimen durante el período de exposición ( $m_f - m_i$ ), en gramos

D es la densidad del espécimen, en gramos por centímetro cúbico

K es el factor de corrección para expresar la velocidad de corrosión: en milímetros por año,  $8.76 \times 10^4$  y, en milésimas de pulgada por año,  $3.45 \times 10^6$ .



## MÉTODOS DE ANÁLISIS

Los métodos de análisis empleados para la caracterización de la roca fosfórica, el ácido fosfórico 30%  $P_2O_5$  producido y del fosfoyeso obtenido como subproducto; así como los utilizados en el control de la planta; se presentan en las tablas 3.4, 3.5 y 3.6.

Tabla 3.4 Métodos utilizados en el análisis de la roca fosfórica.

Determinación	Tratamiento de la muestra	Método de cuantificación	Referencias
Aqua total, % H <sub>2</sub> O	Secado (105°C, 4 h)	Gravimétrico	20, 21
Fósforo, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub> /HCl	Gravimétrico del fosfo- molibdato de quinolina	20
Calcio, % CaO	HCl	Volumétrico del perman- ganato	20
Sulfatos, % SO <sub>3</sub>	HCl	Gravimétrico del sulfa- to de bario	20
Hierro, % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCl	Espectrofotometría de absorción atómica	21, 22
Aluminio, % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCl	Espectrofotometría de absorción atómica	21, 22
Fúdor, % F	HClO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; destila- ción p/arrastre de vap.	Volumétrico del nitrato de torio	20
Silicio total, % SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; fusión alcalina	Volumétrico del hidróxi- do de sodio	20
Magnesio, % MgO	HCl	Espectrofotometría de absorción atómica	21, 22
Sodio, % Na <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fotometría de flama	20
Potasio, % K <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fotometría de flama	20
Cloruros totales, % Cl <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub>	Turbidimétrico del ni- trato de plata	20
Materia orgánica, % C	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Volumétrico del sulfato ferroso amoniacal	20
Carbonatos, % CO <sub>2</sub>	HCl	Casométrico de Orsat	20
Residuo insoluble en ácido	HNO <sub>3</sub> /HCl	Gravimétrico	20, 21

Tabla 3.5 Métodos utilizados en el análisis del ácido fosfórico.

Determinación	Tratamiento de la muestra	Método de cuantificación	Referencias
Agua total, % H <sub>2</sub> O	Reactivo de Karl-Fischer	Electrométrico	20
Fósforo, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Directo	Gravimétrico del fosfomolibdato de quinolina	20
" "	Directo	Colorimétrico del fosfovanadomolibdato <sup>2</sup>	20
Calcio, % CaO	HCl	Espectrofotometría de absorción atómica	22
Sulfatos, % SO <sub>3</sub>	HCl	Gravimétrico del sulfato de bario	20
" "	Directo	Turbidimétrico del sulfato de bario <sup>2</sup>	20
Hierro, % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCl	Espectrofotometría de absorción atómica	22
Fúdor, % F	HClO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; destilación p/arrastra de vap.	Volumétrico del nitrato de torio	20
Sílice total, % SiO <sub>2</sub>	Directo	Espectrofotometría de absorción atómica	22
Magnesio, % MgO	HCl	Espectrofotometría de absorción atómica	22
Sodio, % Na <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fotometría de flama	20
Potasio, % K <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fotometría de flama	20
Cloruros, % Cl <sup>-</sup>	Directo	Turbidimétrico del nitrato de plata	20
Materia orgánica, % C	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Volumétrico del sulfato ferroso amoniacal	20

<sup>2</sup> Método rápido utilizado para el control químico de la planta piloto.

Tabla 3.6 Métodos utilizados en el análisis del fosfoyeso.

Determinación	Tratamiento de la muestra	Método de cuantificación	Referencias
Agua libre, % H <sub>2</sub> O	Alcohol isopropílico	Gravimétrico	20
Agua combinada, % H <sub>2</sub> O	Calcinación	Gravimétrico	20
Calcio, % CaO	HCl	Espectrofotometría de absorción atómica	22
Sulfatos, % SO <sub>3</sub>	HCl	Gravimétrico del sulfato de bario	20
Fósforo total, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub> /HCl	Colorimétrico del fosfovanadomolibdato	20
Fósforo soluble en agua, % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	Colorimétrico del fosfovanadomolibdato	20
Fósforo insoluble en citrato de amonio	Citrato de amonio	Colorimétrico del fosfovanadomolibdato	20
Hierro, % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCl	Espectrofotometría de absorción atómica	22
Aluminio, % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCl	Espectrofotometría de absorción atómica	22
Flúor, % F	HClO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , destilación p/arrastré de vap.	Volumétrico del nitrato de torio	20
Magnesio, % MgO	HCl	Espectrofotometría de absorción atómica	22
Sodio, % Na <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fotometría de flama	20
Potasio, % K <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fotometría de flama	20
Cloruros totales, % Cl <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub>	Turbidimétrico del nitrato de plata	20
Materia orgánica, % C	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Volumétrico del sulfato ferroso amoniacal	20

#### 4 CRITERIOS DE EVALUACION

La producción comercial y uso en gran escala de roca fosfórica comenzó durante el siglo XIX. Desde los primeros datos estadísticos que se conocen de 1847, en que se extrajeron 500 toneladas en Suffolk, Inglaterra, la producción mundial se ha incrementado rápidamente, llegando a 10 000 tons en 1853, 1000 000 - en 1928 y 100 000 000 en 1974 (23).

Hasta 1974, solamente existían algunas rocas fosfóricas en explotación comercial, siendo los principales países productores E.U., la URSS. y Marruecos (15,23). Con base en estas rocas, se diseñaron la mayoría de los actuales procesos de fabricación de fertilizantes fosfatados (entre ellos, los existentes en México) considerando casi exclusivamente el contenido de fósforo que, - durante mucho tiempo, fue el único factor controlado en la roca fosfórica (24).

A medida que los minerales de alta ley se han ido agotando, la situación ha tenido que cambiar. A partir de 1974, en que los - precios de la roca fosfórica aumentaron sensiblemente (15,25), los países importadores de roca fosfórica aumentaron la asignación de recursos al estudio y explotación de sus propios depósitos, lo cual anteriormente se consideraba antieconómico. La considerable variación en los minerales explotados, la mayoría de los cuales requiere de un beneficio previo a su uso, ha llevado al estudio y conocimiento de los efectos que tienen las diferentes impurezas en la fabricación de fertilizantes (principalmen-

te en la producción de ácido fosfórico). Esto ha traído como consecuencia cambios sustanciales en el enfoque que se da a la evaluación de los minerales fosfatados.

La orientación que se da actualmente a la evaluación de las rocas fosfóricas depende, en forma directa, del uso al que está destinada. Así, la evaluación puede ir, desde un análisis químico simple, hasta la realización de complicadas pruebas en planta.

En el caso de nuevos yacimientos, la evaluación debe seguir una serie de etapas ordenadas lógicamente, de manera que el estudio pueda continuarse o suspenderse en el momento más adecuado, de acuerdo con los resultados que se vayan obteniendo (2, 26). Las etapas que se siguen, considerando todos los posibles usos que puede tener la roca fosfórica, se muestran en la tabla 4.1 .

La evaluación de rocas fosfóricas no sólo se realiza en el caso de nuevos yacimientos; lo más frecuente es realizar evaluaciones de rocas de yacimientos en explotación, con objeto de predecir cual será su comportamiento en una planta diseñada para utilizar otra materia prima; o bien, con el fin de obtener información sobre sus características para diseñar nuevas plantas. Por lo tanto, se considera conveniente diseñar el procedimiento de acuerdo a cada fin específico.

En el presente trabajo, enfocado a la evaluación de roca para la producción de ácido fosfórico, se consideran las etapas siguientes:

- Evaluación basada en la composición de la roca
- Producción continua de ácido fosfórico en planta piloto (nivel de  $g P_2O_5/h$ ).

Tabla 4.1 Etapas para la evaluación de una roca fosfórica.

---

PRODUCCION DE FERTILIZANTES

1.- CARACTERIZACION

- Análisis
- Evaluación con base en la composición química

2.- PRUEBAS DE LABORATORIO DE SIMULACION DE FABRICACION

- Superfosfato simple (producción intermitente)
- Superfosfato triple (produccion intermitente)
- Acido fosfórico (producción continua en planta piloto con capacidad al nivel de g  $P_2O_5/h$ )

3.- PRUEBAS EN PLANTA PILOTO (Capacidad al nivel de t  $P_2O_5/h$ )

4.- PRUEBAS EN PLANTA INDUSTRIAL

APLICACION DIRECTA

1.- CARACTERIZACION

- Análisis
- Evaluación con base en la composición química y características de la apatita

2.- PRUEBAS EN INVERNADERO

3.- PRUEBAS EN CAMPO (lotes experimentales)

---

Fuente: Referencia 2

Se considera que llegando hasta la obtención del ácido fosfórico 30%  $P_2O_5$  se pueden visualizar los principales problemas que presenta un tipo de roca en la producción de ácido grado mercantil, aunque la etapa de concentración (que no se incluye en este trabajo) es también muy importante. Si la roca está destinada a la producción de ácido grado técnico, la etapa de concentración es de vital importancia y debe ser considerada en la evaluación.

Los criterios utilizados en las dos etapas consideradas en el presente trabajo, son las siguientes:

#### EVALUACION CON BASE EN LA COMPOSICION DE LA ROCA

El primer paso en el proceso de evaluación de una roca es su caracterización, la cual puede realizarse tan a fondo como se desee. En la tabla 4.2 se muestran los parámetros necesarios para la caracterización completa de una roca fosfórica. Los análisis básicos, indispensables en la evaluación, se realizan rutinariamente en plantas en operación, principalmente, en las de ácido fosfórico. Los análisis complementarios se realizan cuando se evalúan rocas de nuevos yacimientos, o bien, aquellas que se van a procesar por primera vez en determinada planta. Los análisis suplementarios se hacen generalmente en rocas de nuevos yacimientos, o para estudios relacionados con problemas de contaminación ambiental o recuperación de algún componente de importancia comercial, como puede ser el caso del uranio.

Los criterios de interpretación de los resultados analíticos -



Tabla 4.2 Caracterización de una roca fosfórica

---

Análisis básicos:	Fósforo	Magnesio
	Calcio	Sodio
	Flúor	Potasio
	Sílice	Cloruros
	Carbonatos	Sulfatos
	Hierro	Materia orgánica
	Aluminio	Humedad
	Residuo insoluble en ácido	Granulometría
Análisis comple-- mentarios:	Consumo de ácido	
	Características de formación de espuma	
	Sílice reactiva	
	Densidad real	
	Densidad aparente (producto tal cual y moli- do)	
	Angulo de reposo	
	Solubilidad en reactivos de citrato	
	Composición de la apatita	
	Superficie específica	
	Azufre total	
	Resistencia a la abrasión	
Corrosión		
Análisis suple-- mentarios:	Cadmio	Cromo
	Plomo	Cobre
	Zinc	Manganeso
	Mercurio	Uranio
	Arsénico	Estroncio
	Selenio	Otros elementos: Ti, Ba
	Vanadio	Tierras raras

---

Fuente: Referencia 2

se han venido estableciendo a lo largo de los años, como resultado de la experiencia de procesar rocas en las diferentes - - plantas en operación. Los más importantes están basados en los factores químicos que pueden afectar las tasas y costos de producción, obien, influir en la calidad y propiedades de los productos fertilizantes finales. En la tabla 4.3 se presentan los componentes de las rocas fosfóricas comerciales y los principales efectos que pueden tener en el proceso de producción, en la calidad del ácido, o en aspectos de tipo económico.

Actualmente, la gran variedad en las composiciones de las rocas fosfóricas comerciales, hace que sea sumamente difícil establecer especificaciones, aplicables en forma general, para las impurezas existentes en la roca, aunque existen intentos - que se utilizan como base (tabla 4.4), pero de ninguna manera son definitivas. Por ejemplo, la roca de Marruecos, una de -- las de mejor calidad en el mundo, no cumple con algunos de los parámetros establecidos en dicha tabla.

La dificultad para establecer estas especificaciones se debe a que la posibilidad de utilizar una roca en una planta dada, depende, de manera importante, del diseño de ésta (geometría, materiales de construcción, etc.). Por otro lado, existen ciertas impurezas en las cuales el solo contenido no es indicativo de su efecto potencial, ya que pueden presentarse en diferentes formas. Tal es el caso de la sílice que se ha clasificado en dos tipos: reactiva (o soluble en ácido) e insoluble en ácido. Se considera que la presencia de sílice reactiva propicia la formación de ácido fluosilícico, a partir del ácido fluorhídrico, disminuyendo así la corrosividad ocasionada por éste. - La sílice insoluble, por el contrario, causa algunos problemas durante la filtración.

Tabla 4.3 Factores de calidad de las rocas fosfóricas comerciales.

Componente	Aspectos en que influye
$P_2O_5$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Costos de producción</li> <li>- Costos de transporte</li> </ul>
CaO, relación CaO/ $P_2O_5$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Consumo de ácido sulfúrico</li> </ul>
F	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrosión</li> </ul>
$R_2O_3$ ( Hierro y aluminio )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formación de lodos insolubles ( Pérdidas de <math>P_2O_5</math> )</li> </ul>
$CO_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Consumo de ácido sulfúrico</li> <li>- Formación de espuma</li> </ul>
$SiO_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Velocidad de filtración ( Sílice cristalina )</li> <li>- Erosión ( Sílice cristalina )</li> <li>- Disminución de corrosividad ( Sílice reactiva )</li> </ul>
HgO	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Viscosidad del ácido</li> <li>- Dificultad en la producción de fertilizantes líquidos y granulados</li> </ul>
$Na_2O$ y $K_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Incrustaciones</li> <li>- Distribución de flúor en ácido y yeso</li> </ul>
$Cl^-$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrosión</li> </ul>
C ( Materia orgánica )	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coloración oscura en el ácido ( Importante en la producción de ácido fosfórico grado técnico )</li> <li>- Estabilización de espuma ( Materia orgánica disuelta )</li> <li>- Consumo de ácido sulfúrico</li> <li>- Problemas de filtración ( Materia orgánica suspendida )</li> <li>- Crecimiento de los cristales de yeso ( Materia orgánica disuelta )</li> </ul>
$S^{2-}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrosión durante el proceso</li> <li>- Corrosividad del ácido</li> </ul>
$H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Costos de transporte</li> <li>- Problemas de molienda</li> </ul>
Mo, B, Mn, Zn y Cu	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitación de fosfatos insolubles</li> </ul>
Cd, Pb, Cr, As, Hg, Se y V	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Toxicidad</li> </ul>
Ra, U, Th, Ru	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Radiactividad</li> </ul>

Fuente: Referencia 26

Tabla 4.4 Especificaciones comerciales de la roca fosfórica usada en la fabricación de fertilizantes.

<u>Componente</u>	<u>Producción de ácido fosfórico</u>		<u>Producción de superfosfatos</u>	
	<u>% Mínimo</u>	<u>% Máximo</u>	<u>% Mínimo</u>	<u>% Máximo</u>
% H <sub>2</sub> O		2.0		2.0
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total	30.0		32.0	
Relación CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.4	1.6	1.4	1.6
% F		4.0		4.0
Relación SiO <sub>2</sub> /F	0.791			
% R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3.5		2.5 *
% CO <sub>2</sub>		4.0		4.0
% Cl		0.035		0.05
% Pérdida de masa a la calcinación		3.0		
Relación MgO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.010		
Relación Na <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.017		
Relación K <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.010		
+ Malla 19 mm (US 3/4)		0.00		0.00
- Malla 2 mm (US 10)	90.0		90.0	

\* Se especifica este valor cuando se introducen lodos de la producción de ácido fosfórico. En caso contrario, puede tolerarse hasta 3 %

Fuente: Referencia 27

Otra impureza, que se encuentra en un caso semejante, es la materia orgánica, la cual, dependiendo de la forma en que se presente, puede tener efectos positivos o negativos. Así, si se encuentra en forma suspendida (insoluble en el medio), puede ocasionar problemas de filtración; por otra parte, si está disuelta, puede influir positivamente en el crecimiento de los cristales de yeso, pero, también puede ocasionar estabilización de la espuma al modificar la tensión superficial del medio reaccionante.

Por lo anterior, la evaluación de rocas fosfóricas se realiza comparativamente, utilizando como referencia alguna roca de comportamiento conocido.

#### PRUEBAS EN PLANTA PILOTO

Por medio del análisis químico, es posible obtener cierta información que puede permitir pronosticar el comportamiento de la roca en planta. Sin embargo, existe información indispensable que únicamente puede obtenerse mediante corridas continuas en planta piloto o planta industrial.

Las corridas a nivel industrial implican altos costos de operación y grandes volúmenes de materias primas, además de presentar el riesgo de daños severos a los equipos, en caso que la roca sea muy corrosiva. Por esto, es preferible realizar estas pruebas una vez que se ha obtenido toda la información posible a partir de la simulación en planta piloto.

Para el caso específico de producción de ácido fosfórico, la -

información que puede obtenerse en una planta piloto, no deducible a partir del estudio de la composición química de la roca, es la siguiente:

- Eficiencias de recuperación de  $P_2O_5$  de la roca
- Requerimientos de antiespumante
- Velocidades de corrosión-erosión en diferentes materiales
- Calidad de los cristales de yeso, velocidades de filtración, uso de aditivos
- Calidad del ácido fosfórico producido
- Consumo real de ácido sulfúrico

Todos estos datos sirven de base para determinar la factibilidad de procesar una roca fosfórica industrialmente.

El procedimiento que se utiliza, es la realización de una corrida de referencia, procesando una roca fosfórica con comportamiento conocido. Los productos obtenidos se analizan con el fin de establecer una comparación entre ambos niveles.

Primeramente, se analizan muestras de ácido fosfórico y fosfoyeso obtenidos con la roca de referencia en la planta piloto en la cual se pretende utilizar la roca que se evalúa; una vez hecho lo anterior, se realiza, en la planta piloto, una corrida con la misma roca, se analizan los productos y se compara su composición. Los productos de ambos niveles deben ser razonablemente similares para que la evaluación sea válida.

Si los resultados de la comparación entre ambos niveles son satisfactorios con la roca de referencia, el procesamiento de -- otras rocas en la planta piloto, permitirá determinar su potencial para ser utilizadas como materia prima en la producción de ácido fosfórico. De cualquier manera, resulta indispensable - realizar pruebas en planta, lo que servirá para determinar las condiciones óptimas de operación.

#### VELOCIDADES DE CORROSION-EROSION

Como se mencionó en el capítulo anterior, durante las corridas en planta piloto, es posible evaluar, comparativamente, diferentes materiales utilizados para la fabricación de equipo, en lo que respecta a su resistencia al medio corrosivo. Un material - será mejor que otro, para un determinado medio, si su velocidad de corrosión es menor. El criterio usado en este caso para evaluar el comportamiento de diversos materiales, se presenta en - la tabla 4.5 (28).

Tabla 4.5 Criterios de clasificación de los materiales con base en sus velocidades de corrosión.

<u>Ambito de velocidad de corrosión, milímetros por año (mm/a)</u>	<u>Comportamiento Clasificación</u>
Menor de 0.05	Excelente (E)
Entre 0.05 y 0.25	Bueno (B)
Entre 0.25 y 0.50	Satisfactorio (S)
Entre 0.50 y 1.27	Malo (empleo condicionado) (M)
Mayor de 1.27	Indeseable (I)

Fuente: Referencia 28



## 5 TRABAJO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

La parte experimental de la investigación se dividió en las -- dos etapas que ya se han mencionado anteriormente:

- Evaluación de la roca fosfórica basada en su composición y
- Producción de ácido fosfórico en planta piloto.

En ambas etapas se utilizó como referencia la roca fosfórica - procedente de Marruecos, cuyo comportamiento en la producción de ácido fosfórico es ampliamente conocido; en tanto que la roca que se evaluó fue originaria de Túnez.

A continuación se describe el trabajo experimental realizado, así como los resultados obtenidos en ambas etapas:

### EVALUACION CON BASE EN LA COMPOSICION QUIMICA DE LA ROCA

En esta primera etapa, se analizaron muestras representativas, tanto de la roca en evaluación, como de la que se utilizó como referencia, determinándose los parámetros de mayor importancia con el fin de comparar ambas composiciones. Los resultados obtenidos en los análisis se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Composición de las rocas fosfóricas de Marruecos y Túnez (base seca).

Analito	Roca	
	Marruecos	Túnez
Fósforo total, %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31.62	30.03
Calcio, %CaO	50.49	49.29
Sulfatos, %SO <sub>3</sub>	1.97	2.87
Hierro, %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.24
Aluminio, %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32	0.36
Flúor, %F	3.96	3.76
Sílice total, %SiO <sub>2</sub>	1.85	2.45
Magnesio, %MgO	0.68	0.69
Sodio, %Na <sub>2</sub> O	1.09	1.49
Potasio, %K <sub>2</sub> O	0.09	0.10
Cloruros totales, %Cl	0.0322	0.102
Materia orgánica, %C	0.13	0.19
Carbonatos, %CO <sub>2</sub>	6.04	6.91
Insolubles en ácido no identificados	0.19	0.31
Corrección oxígeno	<u>-1.67</u>	<u>-1.61</u>
Total	97.012	97.182
Diferencia a 100	2.988	2.818
Humedad en la muestra original, %H <sub>2</sub> O	0.69	1.44

## EVALUACION EN PLANTA PILOTO

Esta etapa consistió en la realización de dos corridas de producción de ácido fosfórico obteniéndose producto con 30%  $P_2O_5$ . Primeramente, se realizó una corrida con la roca de referencia analizando los productos (ácido fosfórico y fosfoyeso), con el objeto de compararlos con muestras equivalentes obtenidas de una planta industrial, buscando, con esto, demostrar la validez de la información obtenida. Posteriormente, se realizó una corrida con la roca en evaluación y se compararon las composiciones de los productos con las de los obtenidos con la roca de referencia.

La corrida con roca de Marruecos se dividió en dos subcorridas con tiempos de residencia de 6 y 8 hs con el fin de ver el efecto que podría causar esta variable en la eficiencia de reacción o en las características de cristalización del yeso. Para la roca de Túnez, además de las dos subcorridas con 6 y 8 h de tiempo de residencia, se incluyó otra con 6 h y las condiciones usadas por la Société Industrielle d'Acide Phosphorique et d'Engrais (SIAPE), compañía que procesa normalmente este material.

Las subcorridas se identificaron como sigue, de acuerdo con la roca y el tiempo de residencia.

Tiempo de residencia (h)	Roca fosfórica	
	Marruecos	Túnez
6	M6	T6
8	M8	T8
6(Condiciones de SIAPE)	-	T6S

La identificación de las muestras obtenidas fue:

AF: Acido filtrado (30%  $P_2O_5$ )

Y: Fosfoyeso

Anteponiendo la identificación de la subcorrida correspondiente.

Balances de masa y dosificaciones.

Los balances de masa teóricos, que tienen por objeto calcular las dosificaciones de materias primas, para efecto de control de proceso, se calcularon tomando en cuenta las siguientes bases y consideraciones:

- 1 hora de operación
- 7000 cm<sup>3</sup> de volumen de reacción
- 96% de eficiencia de reacción
- 35% de sólidos en la suspensión ( 1.50 g/cm<sup>3</sup> subcorrida T6S)
- 18% de  $P_2O_5$  en el ácido de reciclo
- 2.824 g  $H_2SO_4$ /g  $P_2O_5$  producido (roca de Marruecos)
- 3.003 g  $H_2SO_4$ /g  $P_2O_5$  producido (Roca de Túnez)

Los consumos teóricos de ácido sulfúrico se calcularon a partir de las composiciones de las rocas (base húmeda) utilizando la ecuación siguiente (29):

$$\begin{aligned} \text{g H}_2\text{SO}_4/\text{g P}_2\text{O}_5 \text{ producido} = & [ 1.7488\% \text{CaO} + 2.4328\% \text{MgO} + 2.0727\% \text{P}_2\text{O}_5 + \\ & 2.2284\% \text{CO}_2 + 2.5810\% \text{F} - 2(1.2249\% \text{SO}_3) ] [ ( 100/2(\% \text{P}_2\text{O}_5) \text{ (eficiencia)} ) ] \\ & + (\% \text{SO}_4/\% \text{P}_2\text{O}_5 \text{ en el ácido}) \end{aligned}$$

En la tabla 5.2, se presenta la secuencia empleada para la realización de los balances de masa teóricos; en la tabla 5.3, -- las dosificaciones teóricas de materias primas para 30 minutos de operación, calculadas a partir de dichos balances y, en la tabla 5.4, las dosificaciones reales controladas durante cada subcorrida.

En lo que respecta al antiespumante que se utilizó (Dehidran - 490), la dosificación recomendada es de 0.93 mg/g  $\text{P}_2\text{O}_5$  producido, mientras que los consumos reales fueron los siguientes:

#### Subcorrida

M 6	M 8	T 6	T 8	T6S
9.43	8.84	9.92	7.00	9.33

#### Condiciones de operación

Las condiciones de operación, a controlar en las secciones de filtración y reacción, se muestran en la tabla 5.5. Se presentan, tanto las condiciones normalmente utilizadas en las plantas actuales de Fertilizantes Mexicanos, S.A. (Fertimex), principal productor de ácido fosfórico vía húmeda, en México, co

Tabla 5.2 Secuencia usada para los balances de masa teóricos

Base: 1 hora de operación

Parámetro		Unidades	Cálculo
Volumen de operación	VO	cm <sup>3</sup>	
Tiempo de residencia	TR	h	
Densidad de suspensión	DS	g/cm <sup>3</sup>	
Masa de suspensión producida	MS	g	(VO) (DS) / TR
Densidad del fosfoyeso	DY	g/cm <sup>3</sup>	
Densidad del ácido	DAF	g/cm <sup>3</sup>	
Contenido de sólidos en la suspensión	%S	%	$\left[ \frac{DY (DS - DAF)}{DS (DY - DAF)} \right] \cdot 100$
Masa de fosfoyeso en la suspensión	MYS	g	(MS) (%S) / 100
Masa de ácido fosfórico en la suspensión	MAFS	g	(MS) - (MYS)
Contenido de CaO en la roca	%CaOR	%	
Masa de roca	MR	g	$\left[ \frac{MYS}{\%CaOR} \right] \left[ \frac{(gCaO)}{gCaSO_4 \cdot 2H_2O} \right] \cdot 100$
Contenido de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en la roca	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> R	%	
Masa de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> alimentada	MP <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g	(MR) (%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> R) / 100
Eficiencia de reacción	ER	%	
Masa de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sin reaccionar	MP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> SR	g	(MP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (100 - ER) / 100
Masa de roca sin reaccionar	MRSR	g	$\left[ \frac{MP_2O_5 SR}{\%P_2O_5 R} \right] = 100$
Masa de roca reaccionada	MRR	g	(MR) - (MRSR)
Contenido de RIA en la roca	%RIAR	%	
Masa de RIA	MRIA	g	(MRSR) (%RIAR)
Masa de CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O formada	MCaSO <sub>4</sub>	g	$\left[ \frac{MRR}{\%CaOR} \right] / 100 \left[ \frac{gCaSO_4 \cdot 2H_2O}{gCaO} \right]$
Masa de CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O en el fosfoyeso	MCaSO <sub>4</sub> Y	g	(MYS) $\left[ \frac{MCaSO_4}{(MRSR) + (MRIAY) + (MCaSO_4)} \right]$
Masa de roca sin reaccionar en el fosfoyeso	MRSRY	g	(MYS) $\left[ \frac{MRSR}{(MRSR) + (MRIAY) + (MCaSO_4)} \right]$
Masa de RIA en el fosfoyeso	MRIAY	g	MYS $\left[ \frac{MRIA}{(MRSR) + (MRIAY) + (MCaSO_4)} \right]$
Masa de roca necesaria	MRN	g	$\left[ \frac{MCaSO_4 Y}{\%CaOR} \right] \left[ \frac{gCaO}{gCaSO_4 \cdot 2H_2O} \right] \cdot 100$
Concentración del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%	
Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CAS	g/gP <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Masa de Ácido sulfúrico necesaria	MH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g	$\left[ \frac{(MP_2O_5 - MP_2O_5 SR) (CAS)}{\%H_2SO_4} \right] \cdot 100$
Masa de ácido de reciclo necesaria	MAR	g	$\left[ \frac{(MAFS) (0.3) - (MP_2O_5 - MP_2O_5 SR)}{0.18} \right]$

Tabla 5.3 Dosificaciones calculadas a partir de los balances de masa teóricos (g/30 min)

<u>Corrida</u>	<u>roca fosfórica</u>	<u>ácido sulfúrico</u>	<u>ácido de reciclo</u>
M6	203	174	638
M8	152	130	479
T6	213.5	178	624
T8	160	131	480
T6S	198	169	634

Tabla 5.4 Dosificaciones reales controladas durante las corridas (g/30 min)

<u>Corrida</u>	<u>roca fosfórica</u>			<u>ácido sulfúrico</u>			<u>ácido de recicló</u>		
	$\bar{x}$	s	n	$\bar{x}$	s	n	$\bar{x}$	s	n
M6	203.0	0.0	69	171.7	16.4	69	616.9	100.4	69
M8	152.0	0.0	118	131.1	42.2	118	430.3	108.5	118
T6	213.5	0.0	59	176.7	29.8	59	673.4	128.5	59
T8	160.0	0.0	28	135.4	20.9	28	572.6	130.4	28
T6S	198.0	0.0	39	171.5	48.6	39	758.0	246.3	39



Tabla 5.5 Condiciones de operación a controlar en la planta - piloto

Parámetro	Condiciones	
	FERTIMEX <sup>a</sup>	SIAPE <sup>b</sup>
<u>Sección de Reacción</u>		
-Tamaño de partícula, %-malla 200	70	70
-Temperatura de reacción, °C	78 ± 2	78 ± 2
-Densidad de suspensión de reacción, g/cm <sup>3</sup>	1.55 ± 0.02	1.50 ± 0.02
-Densidad del ácido producido, g/cm <sup>3</sup>	1.30 ± 0.02	1.29 ± 0.02
-Sulfatos libres en el ácido, % SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	2.50 ± 0.2	1.20 ± 0.2
<u>Sección de Filtración</u>		
-Espesor de la torta, cm	4.0 ± 1	4.0 ± 1
-Presión absoluta en el filtro, mm Hg	205	205
-Densidad del producto, g/cm <sup>3</sup>	1.30 ± 0.02	1.29 ± 0.02
-Densidad del ácido de reciclo, g/cm <sup>3</sup>	1.20 ± 0.02	1.20 ± 0.02
-Densidad del ácido débil, g/cm <sup>3</sup>	1.05 ± 0.02	1.05 ± 0.02
-Temperatura del agua de lavado, °C	65	65

<sup>a</sup> Subcorridas M6, M8, T6 y T8

<sup>b</sup> Subcorrida T6S

mo las empleadas por SIAPE.

En la tabla 5.6 se encuentran las condiciones reales de operación (promedio y desviación estándar) para cada una de las subcorridas.

### Composición de productos

La tabla 5.7 muestra la composición de dos muestras de ácido fosfórico obtenidas de planta industrial procesando roca de Marruecos. Las composiciones de los ácidos obtenidos en planta piloto con ambas rocas se presentan en la tabla 5.8. Asimismo, la tabla 5.9 presenta el análisis de una muestra de fosfoyeso obtenida de planta industrial con roca de Marruecos; mientras que, en la tabla 5.10, están los análisis de las muestras de fosfoyeso obtenidas en planta piloto tanto con la roca de referencia como la que se evalúa.

### Velocidades de filtración

Las velocidades de filtración promedio, obtenidas para cada una de las subcorridas fueron, en  $t \text{ P}_2\text{O}_5/\text{día}\cdot\text{m}^2$ :

Subcorrida				
M 6	M 8	T 6	T 8	T 6S
6.11	7.65	6.10	3.32	4.69

### Velocidades de corrosión

Se determinaron velocidades de corrosión, en el medio reaccio-

Tabla 5.6 Condiciones reales de operación

Parámetro	Subcorrida														
	1A5			1B4			1C			19			165		
	$\bar{X}$	s	n	$\bar{X}$	s	n	$\bar{X}$	s	n	$\bar{X}$	s	n	$\bar{X}$	s	n
<u>Sección de Reacción</u>															
- Temperatura de reacción, °C	76.96	2.51	67	77.58	1.61	101	78.68	2.10	59	80.18	2.04	29	80.21	1.71	38
- Densidad de suspensión de reacción, g/cm <sup>3</sup>	1.58	0.035	67	1.53	0.017	101	1.55	0.023	57	1.55	0.012	28	1.51	0.086	40
- Densidad del ácido producido, g/cm <sup>3</sup>	1.30	0.009	67	1.28	0.012	101	1.30	0.018	57	1.30	0.017	28	1.29	0.089	40
- Sulfatos libres en el ácido, % SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.73	0.449	65	2.70	0.637	101	2.61	0.40	56	2.52	0.43	28	1.34	0.33	38
<u>Sección de Filtración</u>															
- Espesor de la torta, cm	3.61	0.146	36	3.63	0.057	23	4.82	0.76	18	5.35	0.60	21	5.19	0.25	11
- Presión absoluta en el filtro, mm Hg	205	-	-	205	-	-	205	-	-	205	-	-	205	-	-
- Densidad del producto g/cm <sup>3</sup>	1.29	0.005	36	1.27	0.013	28	1.30	0.021	18	1.29	0.011	21	1.30	0.014	11
- Densidad del ácido de reciclaje, g/cm <sup>3</sup>	1.19	0.023	36	1.18	0.018	23	1.23	0.028	18	1.20	0.023	21	1.18	0.023	11
- Densidad del ácido débil, g/cm <sup>3</sup>	1.03	0.038	36	1.03	0.017	28	1.09	0.047	18	1.07	0.018	21	1.07	0.013	11
- Temperatura del agua de lavado, °C	65	-	-	65	-	-	65	-	-	65	-	-	65	-	-

Tabla 5.7 Composición de dos muestras de ácido obtenidas en planta Industrial con roca de Marruecos

Analito	Muestra	
	1	2
Fósforo, %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27.61	31.16
Calcio, %CaO	0.09	0.22
Sulfatos, %SO <sub>3</sub>	1.58	0.84
Hierro, %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23	0.29
Aluminio, %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.17
Flúor, %F	0.60	0.96
Sílice, %SiO <sub>2</sub>	0.034	0.372
Magnesio, %MgO	0.54	0.88
Sodio, %Na <sub>2</sub> O	0.10	0.08
Potasio, %K <sub>2</sub> O	0.03	0.04
Cloruros, %Cl	0.0102	0.0085
Materia orgánica, %C	a	a

a No se determinó

Tabla 5.8 Composición de los ácidos obtenidos en planta piloto con rocas de Marruecos y Túnez

<u>Analito</u>	<u>Marruecos</u>		<u>Túnez</u>		
	<u>M6AF</u>	<u>M8AF</u>	<u>T6AF</u>	<u>T8AF</u>	<u>T6SAF</u>
Fósforo, %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.30	28.88	29.78	30.52	28.50
Calcio, %CaO	0.21	0.12	0.16	0.16	0.29
Sulfatos, %SO <sub>3</sub>	1.62	1.57	0.99	0.89	0.46
Hierro, %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.20	0.26	0.28	0.26
Aluminio, %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.12	0.41	0.42	0.36
Flúor, %F	0.96	0.98	0.98	1.19	0.93
Sílice, %SiO <sub>2</sub>	0.50	0.35	0.48	0.46	0.44
Magnesio, %MgO	0.62	0.62	0.63	0.64	0.58
Sodio, %Na <sub>2</sub> O	0.08	0.06	0.13	0.16	0.15
Potasio, %K <sub>2</sub> O	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02
Cloruros, %Cl	0.0209	0.0184	0.0460	0.0436	0.0393
Materia orgánica, %C	0.017	0.020	0.030	0.027	0.040

Tabla 5.9 Composición de una muestra de fosfoyeso obtenida en planta industrial con roca de Marruecos.

<u>Analito</u>	
Agua combinada, %H <sub>2</sub> O	21.68
Calcio, %CaO	31.08
Sulfatos, %SO <sub>3</sub>	43.95
Fósforo total, %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.84
Fósforo soluble en agua, %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26
Fósforo insoluble en citrato de amonio, %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.099
Hierro, %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.014
Aluminio, %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.067
Flúor, %F	1.29
Magnesio, %MgO	0.024
Sodio, %Na <sub>2</sub> O	0.24
Potasio, %SiO <sub>2</sub>	0.005
Cloruros totales, %Cl	1.25
Materia orgánica, %C	0.0007

---

Tabla 5.10 Composición del fosfoyeso obtenido en planta piloto con rocas de Marruecos y Túnez

<u>Analito</u>	<u>Marruecos</u>		<u>Túnez</u>		
	<u>M6Y</u>	<u>M8Y</u>	<u>T6Y</u>	<u>T8Y</u>	<u>T6SY</u>
Agua combinada	21.64	21.66	21.15	21.02	22.08
Calcio, %CaO	31.53	31.61	30.79	31.44	30.61
Sulfatos, %SO <sub>3</sub>	43.27	43.41	43.96	42.85	43.06
Fósforo total, %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.98	1.26	3.14	3.90	3.92
Fósforo soluble en agua, %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.40	0.71	1.34	1.40	1.32
Fósforo insoluble en citrato de amonio, %P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.056	0.045	0.008	0.008	0.008
Hierro, %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.021	0.012	0.018	0.025	0.022
Aluminio, %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.059	0.055	0.026	0.038	0.029
Flúor, %F	2.08	1.61	1.33	1.81	1.52
Magnesio, %MgO	0.076	0.036	0.046	0.072	0.069
Sodio, %Na <sub>2</sub> O	0.56	0.49	0.70	1.06	0.66
Potasio, %K <sub>2</sub> O	0.014	0.008	0.008	0.009	0.008
Cloruros totales, %Cl	0.90	0.86	0.89	0.70	0.98
Materia orgánica, %C	0.0005	0.0013	0.0012	0.0016	0.0014

nante de ambas rocas, para las aleaciones siguientes:

- Carpenter 20
- Hastelloy G
- Jessop 700
- PH- 55A
- Uranus B-6

Estos materiales se emplean comúnmente en la construcción de -  
equipo para plantas de ácido fosfórico.

Las dimensiones empleadas para los especímenes de prueba, que  
dependieron de la disponibilidad de los mismos materiales, fueron:

- Largo: 20.0 mm
- Ancho: 10.0 mm
- Espesor: 3.2 mm
- Diámetro del orificio: 3.2 mm

En la tabla 5.11 se presentan las velocidades de corrosión ob-  
tenidas para cada material probado.



Tabla 5.11 Velocidades de corrosión determinadas en diferentes materiales de construcción durante el procesamiento de rocas de Marruecos y Túnez <sup>a</sup>

Material	Roca					
	Marruecos			Túnez		
	1	2	$\bar{x}$	1	2	$\bar{x}$
Carpenter 20	0.11	0.11	0.110	0.10	0.04	0.070
Hastelloy G	0.05	0.03	0.040	0.05	0.00	0.025
Jessop 700	0.09	0.06	0.075	0.05	0.03	0.040
PH-55A	0.14	0.16	0.150	0.07	0.04	0.055
Uranus B6	0.12	0.10	0.110	0.47	0.04	0.255

<sup>a</sup> milímetros por año

## EVALUACION CON BASE EN LA COMPOSICION DE LA ROCA

Analizando la tabla 5.1, en la que se presentan las composiciones de las rocas fosfóricas de Marruecos y Túnez, se puede observar que los contenidos de fósforo, calcio y flúor son mayores para la roca de Marruecos; los porcentajes de sulfatos, sílice total, sodio, cloruros, materia orgánica, carbonatos e insolubles en ácido presentan valores mayores para la roca de Túnez, mientras que los demás parámetros evaluados (hierro aluminio, magnesio y potasio) son del mismo orden para ambas rocas.

Si se comparan los resultados de análisis obtenidos, con las especificaciones que se presentan en la tabla 4.4, se aprecia que ninguna de las dos rocas cumple con el límite especificado para carbonatos (4.0 %  $\text{CO}_2$  máximo). La roca de Túnez sobrepasa ampliamente el límite de cloruros (0.035% Cl máximo).

Es conveniente recalcar que las especificaciones de la tabla 4.4 no son definitivas ya que fueron fijadas basándose en criterios más bien comerciales que técnicos y que mucho depende del tipo de agitación existente, en el caso de carbonatos, o de los materiales de construcción en el caso de cloruros, para que se puedan aceptar contenidos mayores.

Con el fin de comparar sobre una misma base las composiciones de ambas rocas, en la tabla 6.1 se presentan las relaciones - impurezas/ $P_2O_5$  y  $SiO_2/F$ . De esta tabla se desprende que el - contenido relativo de calcio es mayor para la roca de Túnez. Lo mismo sucede con las demás impurezas, con excepción del - flúor, en que las relaciones son equivalentes. La relación -  $SiO_2/F$  es sensiblemente mayor para la roca de Túnez.

Comparando con las relaciones especificadas en la tabla 4.4, se aprecia que la relación  $CaO/P_2O_5$  está fuera del límite superior (1.6) para Túnez, mientras que, para Marruecos, está - casi justamente en dicho límite. Las relaciones  $MgO/P_2O_5$  y -  $Na_2O/P_2O_5$  se hallan fuera de los límites superiores (0.010 y 0.017) para ambas rocas y la relación  $SiO_2/F$  está por debajo del límite inferior (0.791 ). A continuación se hace un aná- lisis detallado de los posibles efectos debidos a las diferen- cias.

### Fósforo

La roca de Túnez tiene un contenido menor (30.03 % $P_2O_5$  contra 31.62% para Marruecos). Se encuentra en el límite mínimo para que su utilización en la producción de ácido fosfórico sea atractiva. Contenidos menores harían incosteable el uso de - la roca por el aumento en los costos de producción y transpor- te.

### Calcio

El contenido absoluto de calcio es menor para la roca de Tú--

Tabla 6.1 Relación de impurezas/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de las rocas de Marruecos y Túnez.

Relación	Roca	
	Marruecos	Túnez
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.5968	1.6414
SO <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0623	0.0956
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0070	0.0080
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0101	0.0120
F/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1252	0.1252
SiO <sub>2</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0585	0.0816
MgO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0215	0.0230
Na <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0345	0.0496
K <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0028	0.0033
Cl/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0010	0.0034
C/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0041	0.0063
CO <sub>2</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.1910	0.2301
SiO <sub>2</sub> /F	0.4672	0.6516

Fuente: Tabla 5.1

nez; sin embargo, si se observa la relación  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ , la roca tunecina presenta un valor mayor ( 1.6414 contra 1.5968 de la roca de Marruecos ). Esto ocasionará un mayor consumo de ácido sulfúrico durante el ataque de esta roca, incrementando los costos por este concepto. El valor de la roca de Túnez es ligeramente superior al 1.61 que se considera como límite máximo económico.

#### Hierro, aluminio, magnesio, sodio y potasio

Los contenidos de hierro y aluminio (  $\text{R}_2\text{O}_3$  ) son equivalentes para ambas rocas y están dentro de los límites recomendados. Lo mismo sucede con la relación  $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ . El contenido de magnesio también es equivalente para ambas rocas y las relaciones  $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$  están por encima del valor recomendado, aunque esto no ha ocasionado problemas al procesar la roca de Marruecos. En el caso del sodio, ambas relaciones están fuera de lo especificado y la de Túnez es sensiblemente mayor, lo que podría provocar una mayor cantidad de incrustaciones en las líneas.

#### Carbonatos y materia orgánica

El contenido de carbonatos es, en ambos casos, superior al 4 % considerado como aceptable ( 6.04 % para Marruecos y 6.91 % para Túnez ). Esto puede elevar el consumo de ácido sulfúrico y aumentar la formación de espuma; lo que, aunado al mayor contenido de materia orgánica que presenta la roca de Túnez, puede incrementar los requerimientos de antiespumante. La materia

orgánica puede, también, impartir un color oscuro indeseable al producto, sobre todo, si se emplea esta roca en la producción de ácido grado técnico.

### Flúor, sílice y cloruros

El contenido de flúor está dentro del especificado. Si se analiza la relación  $SiO_2/F$ , se observa que, en ambos materiales, se halla por debajo de la considerada segura ( 0.791 ) para - inhibir el efecto corrosivo del flúor, indicando que la sílice contenida no es suficiente. Aunque, a pesar de que la roca de Marruecos tiene una relación más baja, se ha utilizado sin problemas graves de corrosión. Los cloruros muestran una gran diferencia ( 0.102 % Cl para la roca de Túnez y 0.032 % Cl para la de Marruecos ). Lo anterior podría significar una mayor corrosividad de la roca de Túnez, lo cual dependería, en gran parte, de la resistencia de los materiales de que estén hechos los equipos en una planta específica.

En resumen, se puede decir, con base en las composiciones químicas de ambas rocas, que no existe ningún impedimento de peso para la utilización de la roca fosfórica de Túnez en las plantas en que se ha venido utilizando roca de Marruecos, a reserva de evaluar la corrosividad que puede verse incrementada por el alto contenido de cloruros.

EVALUACION EN PLANTA PILOTO

### Dosificaciones de materias primas

El control de las dosificaciones de materias primas, durante el tiempo que dura una corrida, es de gran importancia y debe llevarse a cabo de la manera más precisa posible. Especial énfasis debe hacerse en los casos de roca fosfórica y ácido sulfúrico, ya que de ello dependerá la formación de cristales de yeso con características adecuadas para la filtración.

Haciendo un análisis de las dosificaciones reales de cada corrida ( tabla 5.4 ), se puede observar que, en todos los casos, la dosificación de la roca fosfórica fue la que tuvo mayor precisión, siguiéndole la del ácido sulfúrico y finalmente la del ácido de recicló. Comparando los datos de la tabla 5.4 con las dosificaciones teóricas de la tabla 5.3, se aprecia claramente que, para la roca fosfórica y el ácido sulfúrico, los valores obtenidos concuerdan con los calculados; en tanto que, en el caso del ácido de recicló, es donde se tienen mayores desviaciones.

Para confirmar lo anterior, se realizó una prueba de hipótesis para cada una de las dosificaciones reales, comparándola con la teórica correspondiente, por medio de la distribución t de Student. La hipótesis fue la siguiente:

$$H_0 : \bar{X} = \mu_0$$

$$H_1 : \bar{X} \neq \mu_0$$

La estadística de prueba ( t ) se calcula con la expresión:

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_0}{s / \sqrt{n}} ; \quad \nu = n - 1$$

Donde:

$H_0$  es la hipótesis nula o la que se desea probar

$H_1$  es la hipótesis alternativa

$\mu_0$  es la dosificación teórica

$\bar{X}$  es la media aritmética de las dosificaciones reales

$s$  es la desviación estándar de las dosificaciones reales

$n$  es el número de datos con que se calculó  $\bar{X}$

$\nu$  es el número de grados de libertad de la prueba

Los criterios de rechazo son los siguientes:

se rechaza  $H_0$  si

$$i) \quad t > t_{\alpha/2, \nu}$$

$$ii) \quad t < -t_{\alpha/2, \nu}$$

Donde:

$\alpha$  es el nivel de significancia de la prueba

$t_{\alpha/2, \nu}$  es el valor de tablas para la estadística de prueba

Los valores de  $t$  calculados, así como los obtenidos de tablas se presentan en la tabla 6.2. Se puede observar que las dosi



Tabla 6.2 Valores de la t de Student obtenidos comparando las dosificaciones reales con las teóricas

Corrida	roca fosfórica		ácido sulfúrico		ácido de reciclo		t de Tablas ( $\alpha= 0.05$ )
	t	$\nu$	t	$\nu$	t	$\nu$	
M6	0	68	- 1.165	68	-6.569 <sup>a</sup>	68	2.000
M8	0	117	0.283	117	-4.876 <sup>a</sup>	117	1.980
T6	0	58	-0.335	58	2.953 <sup>a</sup>	58	2.000
T8	0	27	1.114	27	3.758 <sup>a</sup>	27	2.052
T6S	0	38	0.321	38	3.144 <sup>a</sup>	39	2.021

<sup>a</sup> Valor significativo al 95% de confianza ( $\alpha= 0.05$ )

$\nu$  Grados de libertad

$\alpha$  Nivel de significancia

ficaciones reales de roca fosfórica y ácido sulfúrico son equivalentes a las teóricas, mientras que las de ácido de reciclaje difieren estadísticamente con un 95 % de confianza ( $\alpha = 0.05$ ).

Respecto a los requerimientos de antiespumante, estos fueron del orden de 8 a 10 veces mayores que la dosificación recomendada, que es de 0.93 mg/g  $P_2O_5$ . Las dosificaciones reales, ordenadas en forma creciente, fueron:

T 8	M 8	T 6s	M 6	T 6
7.00	8.84	9.33	9.43	9.92

Puede apreciarse que los requerimientos de antiespumante disminuyen al aumentar el tiempo de residencia, lo cual resulta lógico ya que las dosificaciones de materias primas son menores. Es evidente que el valor obtenido en planta piloto no puede ser extrapolado a planta industrial; sin embargo, sí es posible establecer comparaciones entre varias rocas. En este caso, la roca de Túnez consumirá una menor cantidad de antiespumante con 8 h de tiempo de residencia, en tanto que, a 6 h, el consumo será menor para la roca de Marruecos.

#### Condiciones de operación.

El adecuado mantenimiento de las condiciones de operación, dentro de los límites recomendados, tanto en la sección de reacción, como en la de filtración, es otro factor de gran importancia para la obtención de productos de características adecuadas así como altas eficiencias de extracción de  $P_2O_5$ . Comparando las condiciones reales de operación ( tabla 5.6 )

con los límites establecidos en la tabla 5.5, se aprecia que la mayoría de los promedio obtenidos se encuentran dentro del ámbito recomendado, mientras que los pocos que están fuera de ese ámbito se hallan muy cerca de uno de los trámites. Esto indica que el control de las condiciones de operación fue el apropiado.

### Calidad de producto y subproducto

Las dos muestras de ácido, cuyas composiciones se presentan en la tabla 5.7, se obtuvieron con roca de Marruecos en una planta industrial y se utilizan como referencia para evaluar la calidad del ácido obtenido en la planta piloto. En la tabla 6.3, se presentan las relaciones impurezas/ $P_2O_5$  para ambas muestras. La variabilidad existente entre las dos muestras se puede deber, por un lado, a la variabilidad en la materia prima y, por otro, a las variaciones en las condiciones de operación durante su fabricación.

En la tabla 6.4 se muestran las relaciones impurezas/ $P_2O_5$  para los ácidos obtenidos en la planta piloto. Si se comparan las composiciones de los ácidos M6AF y M8AF (Tabla 5.8) con las de la tabla 5.7, se puede observar que los ácidos obtenidos en planta piloto con roca de Marruecos, se asemejan mucho a los de planta industrial, encontrándose dentro de la variabilidad de éstos; con excepción del hierro, que es ligeramente menor en planta piloto, y los cloruros, ligeramente más altos. Del análisis de las tablas 6.3 y 6.4, se confirma lo anterior.

Comparando las composiciones de los ácidos obtenidos con rocas

Tabla 6.3 Relación de impurezas/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de los ácidos obtenidos en planta industrial con roca de Marruecos.

Relación	Muestra	
	1	2
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0032	0.0071
SO <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0572	0.0270
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0083	0.0093
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0014	0.0054
F/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0217	0.0308
SiO <sub>2</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0012	0.0119
MgO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0196	0.0282
Na <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0036	0.0026
K <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0011	0.0013
Cl/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0004	0.0003
C/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-

Fuente: Tabla 5.7

Tabla 6.4 Relación de impurezas/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de los ácidos obtenidos en planta piloto con rocas de Túnez y Marruecos.

Relación	Marruecos		Túnez		
	M6AF	M8AF	T6AF	T8AF	T6SAF
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0072	0.0042	0.0054	0.0052	0.0102
SO <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0553	0.0544	0.0332	0.0292	0.0161
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0065	0.0069	0.0087	0.0092	0.0091
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0048	0.0042	0.0138	0.0138	0.0126
F/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0328	0.0339	0.0329	0.0390	0.0326
SiO <sub>2</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0171	0.0121	0.0161	0.0151	0.0154
MgO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0212	0.0215	0.0211	0.0210	0.0204
Na <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0027	0.0021	0.0044	0.0052	0.0053
K <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0014	0.0014	0.0007	0.0006	0.0007
Cl/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0007	0.0006	0.0015	0.0014	0.0014
C/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0006	0.0007	0.0010	0.0009	0.0014

Fuente: Tabla 5.8

de Marruecos y Túnez ( tabla 5.8 ), se puede ver que este último presenta contenidos mayores de hierro, aluminio, sodio, cloruros y materia orgánica y menores de sulfatos; mientras que los demás parámetros son del mismo orden para ambos ácidos. Las relaciones impurezas/ $P_2O_5$ , presentadas en la tabla 6.4, confirman la observación anterior.

En forma análoga a la del ácido, se pueden comparar las composiciones del fosfoyeso obtenido en planta industrial ( tabla 5.9 ) con las muestras M6Y y M8Y de planta piloto ( tabla 5.10 ). Las composiciones son muy similares, aunque los contenidos de fósforo total, fósforo soluble en agua y fósforo insoluble en citrato de amonio difieren indicando que las eficiencias de extracción pueden ser diferentes entre ambos niveles. Las relaciones presentadas en las tablas 6.5 y 6.6 muestran contenidos relativos mayores de flúor, magnesio y sodio para los fosfoyesos de planta piloto, al contrario de los cloruros, en los cuales los valores son menores para ese nivel.

Por otra parte, haciendo la comparación entre los fosfoyesos obtenidos en planta piloto con ambas rocas ( tablas 5.10 y - 6.6 ), se detectan contenidos mayores de  $P_2O_5$  total y soluble en agua, para Túnez, y menores de  $P_2O_5$  insoluble en citrato de amonio para esta misma roca.

### Velocidades de filtración

En la tabla 6.7, se presentan las velocidades de filtración obtenidas durante las corridas en planta piloto. La velocidad de filtración es menor para la roca de Túnez, lo que constituye una desventaja para esta roca pues disminuiría la capacidad

Tabla 6.5 Relación de impurezas/CaO del fosfoyeso obtenido en planta industrial con roca de Marruecos.

<u>Relación</u>	
SO <sub>3</sub> /CaO	1.4141
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> T/CaO	0.0914
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO	0.0004
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO	0.0022
F/CaO	0.0415
MgO/CaO	0.0008
Na <sub>2</sub> O/CaO	0.0077
K <sub>2</sub> O/CaO	0.0002
Cl/CaO	0.0402
C/CaO	0.00002

---

Fuente: Tabla 5.9

Tabla 6.6 Relación de impurezas/CaO del fosfoyeso obtenido en planta piloto con rocas de Túnez y Marruecos.

<u>Relación</u>	<u>Marruecos</u>		<u>Túnez</u>		
	<u>M6Y</u>	<u>M8Y</u>	<u>T6Y</u>	<u>T8Y</u>	<u>T6SY</u>
SO <sub>3</sub> /CaO	1.3723	1.3733	1.4277	1.3629	1.4067
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> T/CaO	0.0945	0.0399	0.1020	0.1240	0.1281
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO	0.0007	0.0004	0.0006	0.0008	0.0007
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO	0.0019	0.0017	0.0008	0.0012	0.0009
F/CaO	0.0660	0.0509	0.0432	0.0576	0.0496
MgO/CaO	0.0024	0.0011	0.0015	0.0023	0.0022
Na <sub>2</sub> O/CaO	0.0178	0.0155	0.0227	0.0337	0.0216
K <sub>2</sub> O/CaO	0.0004	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003
Cl/CaO	0.0285	0.0272	0.0289	0.0223	0.0320
C/CaO	0.00002	0.00004	0.00004	0.00005	0.00005

Fuente: Tabla 5.10



Tabla 6.7 Velocidades de filtración y eficiencias de extracción obtenidas en planta piloto con rocas de Marruecos y Túnez.

<u>Corrida</u>	<u>Velocidades de filtración (t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/d-m<sup>2</sup>)</u>	<u>Eficiencias de extracción, %</u>		
		<u>Reacción</u>	<u>Filtración</u>	<u>Global</u>
M6	6.11	96.56	96.66	93.21
M8	7.65	97.22	96.41	93.64
T6	6.10	90.40	92.85	83.26
T8	3.32	87.03	92.74	79.77
T6S	4.69	86.06	92.92	78.98

del filtro. Se observa que para Marruecos, la velocidad de filtración aumenta al aumentar el tiempo de residencia, no así para Túnez en que la mayor velocidad se obtuvo a 6 h.

### Eficiencias de extracción

También en la tabla 6.7 se presentan las eficiencias de extracción obtenidas durante las corridas en planta piloto. La eficiencia de extracción de  $P_2O_5$  se calcula con la expresión:

$$\text{Eficiencia} = 100 - \% P_2O_5 \text{ perdido}$$

Las pérdidas de  $P_2O_5$  se determinan como sigue:

$$\% P_2O_5 \text{ perdido} = \frac{(\% \text{ CaO en la roca})(\% P_2O_5 \text{ en el fosfoyeso})}{(\% \text{ CaO en el fosfoyeso})(\% P_2O_5 \text{ en la roca})}$$

Se distinguen dos eficiencias de extracción:

- Eficiencia de reacción, que se calcula a partir del  $P_2O_5$  insoluble en agua, el cual representa el  $P_2O_5$  que pasa al fosfoyeso sin reaccionar.

- Eficiencia de filtración, calculada a partir del  $P_2O_5$  soluble en agua y representa el ácido fosfórico que queda retenido en el fosfoyeso.

Las eficiencias de extracción son, en todos los casos, menores para la roca de Túnez que para la de Marruecos. Esto concuerda con las velocidades de filtración más bajas para Túnez. En

el caso de Marruecos, se ve que prácticamente no hay efecto del tiempo de residencia en las eficiencias. En cambio para la roca de Túnez se observa un valor más alto en la eficiencia de reacción con tiempo de 6 h y condiciones estándar.

#### Consumo real de ácido sulfúrico

Los consumos de ácido sulfúrico calculados a partir de la dosificación de roca fosfórica, la dosificación promedio de ácido fosfórico y la eficiencia de reacción correspondientes, en  $\text{g H}_2\text{SO}_4$  100 %/g  $\text{P}_2\text{O}_5$  producido ) son:

M6	M8	T6	T8	T6s
2.73	2.82	3.03	3.28	3.40

Comparando estos valores con los que se utilizaron para los balances de masa teóricos del Capítulo 5 ( 2.824 para la roca de Marruecos y 3.003 para la de Túnez ), y que fueron calculados basándose en las composiciones de la roca, se ve que concuerdan en forma satisfactoria. Se confirma un consumo mayor para la roca de Túnez. En relación al tiempo de residencia, al aumentar éste, el consumo de ácido también aumenta, con la excepción de la subcorrida con condiciones de SIAPE, cuyo consumo fue el mayor.

#### Balances de masa

Con todos los datos anteriores: composiciones de materias pri

mas y productos, dosificaciones, consumos de ácido sulfúrico y eficiencias; se realizaron los balances de masa presentados en las tablas 6.8 a 6.12, tomando como base 1 tonelada de  $P_2O_5$  producido.

Se requieren 3.4 toneladas de roca de Marruecos para producir 1 tonelada de  $P_2O_5$  y se obtienen alrededor de 5.4 toneladas de fosfoyeso; de la roca de Túnez, en cambio se necesitan, para producir la misma cantidad de  $P_2O_5$ , entre 4 y 4.3 toneladas, produciéndose de 6.4 a 6.75 toneladas de fosfoyeso. Esto representa una desventaja para la roca de Túnez ya que los costos de transporte y de producción por tonelada de  $P_2O_5$  se incrementarían.

### Velocidades de corrosión

En la tabla 6.13 se clasifican los materiales de construcción de acuerdo con las velocidades de corrosión que se presentan en la tabla 5.11 y los criterios establecidos en la tabla 4.5. Se puede ver que todos los materiales tuvieron un comportamiento adecuado que va desde " Satisfactorio " hasta " Excelente ".

En la figura 6.1, se presenta una gráfica comparativa de las velocidades de corrosión determinadas con ambas rocas. En esta figura es posible observar que todos los materiales, con excepción del " Uranus B6 ", sufrieron una mayor corrosión con la roca de Marruecos, que con la de Túnez, indicando que los mayores contenidos de flúor y cloruros, que tiene esta última, no influyen de manera importante en la corrosividad del medio reaccionante.

mas y productos, dosificaciones, consumos de ácido sulfúrico y eficiencias; se realizaron los balances de masa presentados en las tablas 6.8 a 6.12, tomando como base 1 tonelada de  $P_2O_5$  producido.

Se requieren 3.4 toneladas de roca de Marruecos para producir 1 tonelada de  $P_2O_5$  y se obtienen alrededor de 5.4 toneladas de fosfoyeso; de la roca de Túnez, en cambio se necesitan, para producir la misma cantidad de  $P_2O_5$ , entre 4 y 4.3 toneladas, - produciéndose de 6.4 a 6.75 toneladas de fosfoyeso. Esto re - presenta una desventaja para la roca de Túnez ya que los cos - tos de transporte y de producción por tonelada de  $P_2O_5$  se in - crementarían.

### Velocidades de corrosión

En la tabla 6.13 se clasifican los materiales de construcción - de acuerdo con las velocidades de corrosión que se presentan - en la tabla 5.11 y los criterios establecidos en la tabla 4.5. Se puede ver que todos los materiales tuvieron un comportamien - to adecuado que va desde " Satisfactorio " hasta " Excelente ".

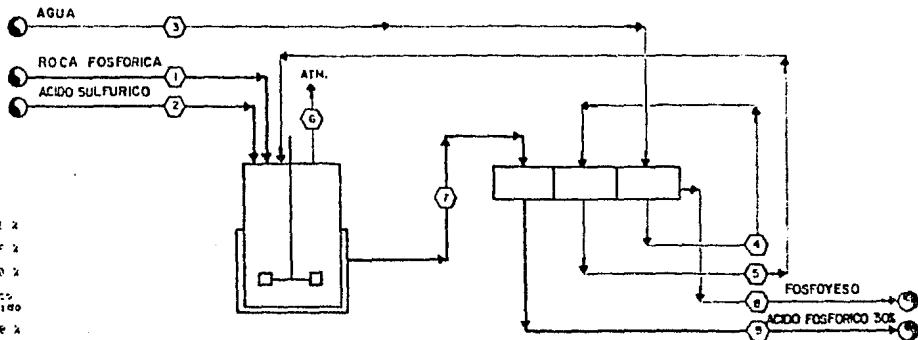
En la figura 6.1, se presenta una gráfica comparativa de las - velocidades de corrosión determinadas con ambas rocas. En esta figura es posible observar que todos los materiales, con excep - ción del " Uranus B6 ", sufrieron una mayor corrosión con la - roca de Marruecos, que con la de Túnez, indicando que los ma - yores contenidos de flúor y cloruros, que tiene esta última, - no influyen de manera importante en la corrosividad del medio reaccionante.

EJEMPLO DE CÁLCULO

1000 kg de P2O5 producido

DATOS

Existencia Global 93.21 %  
 Existencia de reacción 96.56 %  
 Líquidos suspendidos agua 38.0 %  
 Consumo real de ácido sulfúrico  
 2.73 H2SO4 100% P2O5 producido  
 Concentración H2SO4 98.6 %



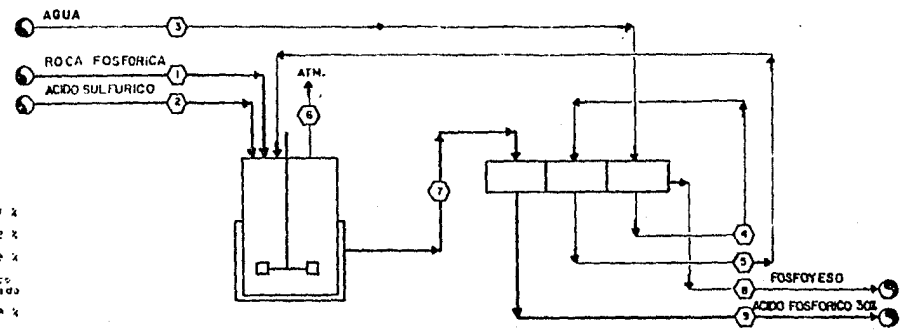
REACCION

FILTRACION

CORRIENTE NUMERO	ROCA FOSFORICA			AC. SULFURICO			AGUA PROCESO			ACIDO DEBIL		ACIDO MEDIO		AGUA EVAPORADA		MAGNA		FOSFOSFEO		ACIDO FILTRADO	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
CONCEPTO	Po	%	Ko	%	Ko	%	Po	%	Ke	%	Ke	%	Ke	%	Ke	%	Po	%	Po	%	
P2O5	1672.8	31.40	---	---	---	---	248.59	5.00	1452.2	17.20	---	---	2525.0	10.44	72.85	1.35	1000	29.30	---	---	
CaO	1713.1	58.14	---	---	---	---	1.78	0.04	18.67	0.13	---	---	1723.8	12.59	1786.9	21.53	7.17	0.21	---	---	
F	134.29	3.93	---	---	---	---	0.15	0.16	40.76	0.53	-11.03	-1.21	184.06	1.42	112.54	2.04	32.76	0.96	---	---	
CO2	205.08	6.00	---	---	---	---	---	---	---	---	205.08	22.32	---	---	---	---	---	---	---	---	
SiO2	62.67	1.84	---	---	---	---	4.24	0.09	25.39	0.30	-5.01	-0.64	94.07	0.69	51.62	0.95	17.04	0.50	---	---	
SO3	16.97	1.36	2328.5	90.00	---	---	13.74	0.29	82.29	0.20	---	---	2377.8	17.36	3240.2	41.48	15.29	1.02	---	---	
Fe2O3	7.52	0.22	---	---	---	---	1.61	0.03	3.65	0.11	---	---	17.17	0.13	1.83	0.02	6.48	0.19	---	---	
Al2O3	18.93	0.32	---	---	---	---	1.19	0.02	7.11	0.03	---	---	18.04	0.13	6.16	0.11	4.79	0.14	---	---	
H2O	27.23	0.68	---	---	---	---	5.26	0.11	31.49	0.37	---	---	54.72	0.46	2.67	0.04	21.16	0.62	---	---	
C	4.44	0.13	---	---	---	---	0.17	0.00	1.02	0.01	---	---	5.46	0.04	3.76	0.07	0.63	0.02	---	---	
H2O combinada	187.29	3.14	531.48	18.00	---	---	98.32	1.90	574.67	6.84	---	---	2017.5	14.73	1921.9	10.29	485.00	11.88	---	---	
H2O libre	23.99	0.62	55.71	2.00	1531.5	100.00	4591.2	92.34	6170.5	73.42	717.51	78.82	4705.1	34.34	203.24	1.36	1678.1	54.22	---	---	
Otros	41.95	1.23	---	---	---	---	1.36	0.02	4.26	0.05	---	---	48.03	0.36	36.43	0.67	4.81	0.14	---	---	
Corr. por O2	-57.33	-1.66	---	---	---	---	-4.7	-0.07	-20.73	-0.25	4.54	0.51	-82.96	-0.68	-47.87	-0.66	-13.96	-0.41	---	---	
TOTAL	3416.7	100.00	2795.7	100.00	2531.5	100.00	4572.4	100.00	6494.4	100.00	216.31	100.00	15626	100.00	5416.5	100.00	3413.0	100.00	---	---	

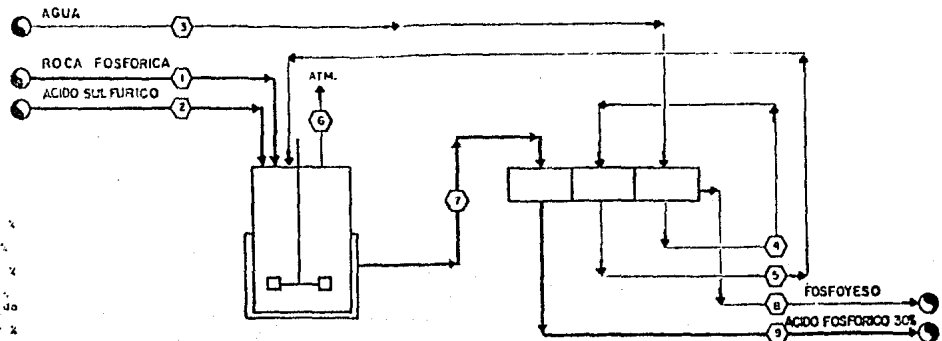
Tabla 6.A Balances de masa de la producción de ácido fosfórico en planta piloto con roca de Marruecos. Sucesión A16

BASE DE CALCULO  
 1800 t/a de P2O5 producido  
 DATOS  
 Eficiencia global 57.64 %  
 Eficiencia de reaccion 97.22 %  
 Solidos suspendidos agua 38.8 %  
 Consumo real de acido sulfurico 1.32 t/t2O4 100% P2O5 producido  
 Concentracion H2SO4 98.8 %



CONCEPTO	ROCA FOSFORICA		AC SULFURICO		AGUA PROCESO		ACIDO DEBIL		ACIDO MEDIO		ACUA EVAPORADA		MAGNA		FOSFOYESO		ACIDO FILTRADO	
	CORRIENTE NUMERO		CORRIENTE NUMERO		CORRIENTE NUMERO		CORRIENTE NUMERO		CORRIENTE NUMERO		CORRIENTE NUMERO		CORRIENTE NUMERO		CORRIENTE NUMERO		CORRIENTE NUMERO	
	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%
P2O5	1067.3	31.40	---	---	---	---	256.95	5.00	1430.4	16.96	---	---	2510.3	10.12	67.92	1.26	1080	20.86
CaO	1785.3	50.14	---	---	---	---	1.87	0.02	6.18	0.07	---	---	1711.5	12.31	1701.1	31.61	4.16	0.12
F	153.66	3.93	---	---	---	---	6.72	0.17	58.51	0.59	13.07	1.40	171.89	1.23	96.64	1.61	53.93	0.38
CO2	204.86	6.00	---	---	---	---	---	---	---	---	204.86	21.80	---	---	---	---	---	---
SiO2	62.58	1.84	---	---	---	---	3.11	0.06	10.84	0.21	6.90	0.74	73.72	0.53	43.56	0.61	12.12	0.35
SO3	66.66	1.96	2302.0	60.00	---	---	13.97	0.27	80.92	0.95	---	---	2449.6	17.62	2314.3	43.00	54.36	1.57
Fe2O3	7.49	0.22	---	---	---	---	1.78	0.03	10.31	0.12	---	---	17.79	0.13	0.56	0.01	5.33	0.10
Al2O3	10.81	0.32	---	---	---	---	1.25	0.02	7.22	0.08	---	---	18.10	0.13	6.84	0.11	4.65	0.14
MgO	23.13	0.68	---	---	---	---	5.52	0.11	31.96	0.37	---	---	55.08	0.40	1.66	0.03	21.47	0.62
C	4.42	0.13	---	---	---	---	0.19	0.00	1.03	0.01	---	---	5.45	0.04	3.73	0.07	0.69	0.02
H2O combinada	106.79	3.14	510.01	10.00	---	---	101.32	1.97	572.30	6.69	---	---	2066.1	14.07	1056.1	19.62	411.70	11.39
H2O libre	23.47	0.69	57.55	2.00	3490.4	100.00	4747.7	92.39	6336.4	74.10	714.21	76.57	4035.0	34.01	100.10	1.06	1922.7	55.53
Otros	41.22	1.21	---	---	---	---	1.88	0.02	7.26	0.08	---	---	46.76	0.34	37.03	0.69	4.13	0.12
Corr por O2	-56.53	-1.56	---	---	---	---	-3.71	-0.07	-21.49	-0.25	-5.51	-0.59	-72.53	-0.52	-16.57	-0.30	-14.45	-0.42
TOTAL	3401.0	100.00	2077.6	100.00	3490.4	100.00	5130.8	100.00	8552.4	100.00	932.75	100.00	17090	100.00	5301.6	100.00	3462.6	100.00

Tabla 8.0 Balance de masa de la producción de ácido fosfórico en planta piloto con roca de Marruecos. Subcorriente 118



BASE DE CALCULO

1000 kg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> producido

DATOS

- 
- Eficiencia global 83.26 %
- Eficiencia de reaccion 88.4 %
- Solidos suspendidos agua-30 %
- Concentro real de acido sulfurico 1.23 H2SO4 100% P2O5 producido
- Concentracion H2SO4 98 %

REACCION

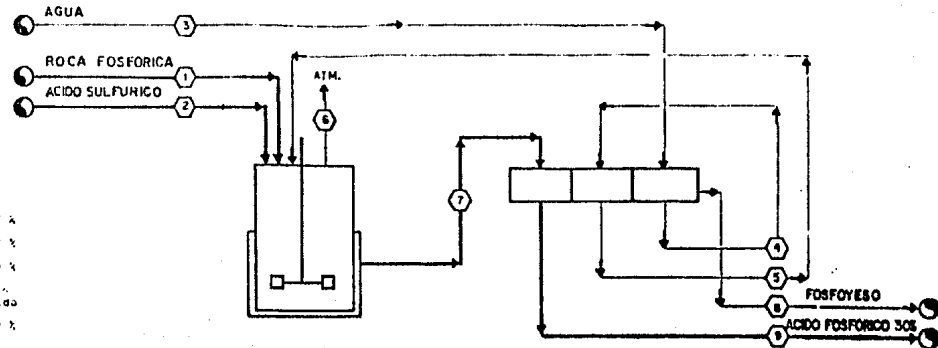
FILTRACION

CONCEPTO	ROCA FOSFORICA		AC. SULFURICO		AGUA PROCESO		ACIDO DEBIL		ACIDO MEDIO		AGUA EVAPORADA		MAGNA		FOSFOYESO		ACIDO FILTRADO	
	1		2		3		4		5		6		7		8		9	
	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%	Kg	%
P2O5	1201.1	29.60	---	---	---	---	263.19	5.00	1924.2	18.95	---	---	3125.2	19.17	201.06	1.15	1800	29.75
CaO	1971.2	48.98	---	---	---	---	1.41	0.03	18.75	0.11	---	---	1982.0	12.16	1965.8	70.79	5.37	0.16
F	150.13	3.70	---	---	---	---	0.66	0.16	65.83	0.65	32.31	1.22	183.97	1.17	34.92	1.33	32.91	0.26
CO2	276.32	6.81	---	---	---	---	---	---	---	---	276.32	27.58	---	---	---	---	---	---
SiO2	97.79	2.41	---	---	---	---	4.24	0.80	32.34	0.32	17.03	1.70	113.16	0.69	64.64	1.01	16.12	0.48
SO3	114.83	2.83	2473.4	98.00	---	---	0.75	0.17	66.50	0.65	---	---	2655.1	16.29	2555.0	48.02	33.24	0.39
F+2O3	3.74	0.24	---	---	---	---	2.30	0.94	17.46	0.17	---	---	27.29	0.17	1.01	0.02	9.73	0.26
Al2O3	14.20	0.35	---	---	---	---	3.62	0.87	27.54	0.27	---	---	41.87	0.26	0.43	0.01	13.77	0.41
H2O	27.59	0.68	---	---	---	---	5.57	0.11	42.32	0.42	---	---	70.11	0.43	6.44	0.10	21.16	0.63
C	7.71	0.19	---	---	---	---	0.27	0.01	2.02	0.02	---	---	8.73	0.05	6.79	0.10	1.01	0.03
H2O combinada	23.13	0.57	356.58	10.00	---	---	102.63	1.95	791.19	7.48	---	---	2251.6	14.43	1182.5	18.52	339.26	11.73
H2O libre	50.43	1.44	61.04	2.00	3595.0	100.00	4964.7	92.42	7179.3	71.22	609.00	61.89	5637.1	34.59	129.05	2.97	1423.5	54.62
Otros	169.65	4.18	---	---	---	---	1.86	0.03	14.13	0.14	---	---	183.02	1.12	182.57	2.55	6.19	0.20
Corr. por O2	-64.15	-1.59	---	---	---	---	-3.73	-0.07	-34.03	-0.33	-13.60	-1.36	-79.01	-0.46	-36.32	-0.57	-14.16	-0.42
TOTAL	4857.6	100.00	3891.0	100.00	3595.0	100.00	5238.3	100.00	10154.1	100.00	1081.9	100.00	16702.1	100.00	6384.6	100.00	3750.0	100.00

Tabla 6.10 Balance de masa de la producción de ácido fosfórico en planta piloto con tecnología FAMES, Subcorriente T4

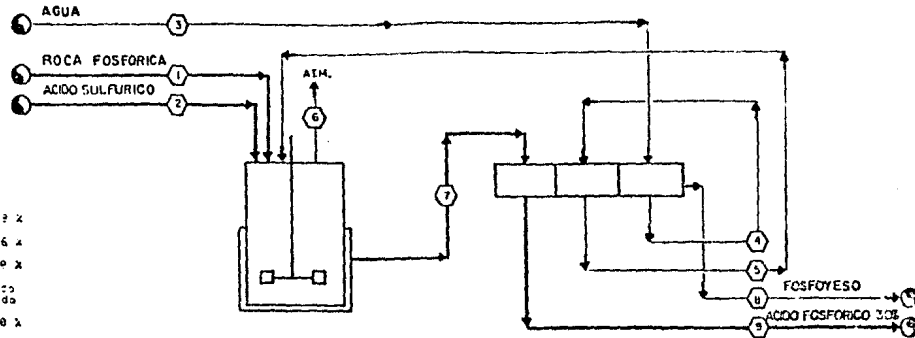


BASE DE CALCULO  
 1000 kg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> producido  
 DATOS  
 Eficiencia térmica. 75.77 %  
 Eficiencia de reacción. 87.82 %  
 Solidez suspendida máxima 35.0 %  
 Consumo rel. de ácido sulfúrico  
 1.38 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100% / P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> producido  
 Concentración H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98.0 %



CORRIENTE NUMERO	ROCA FOSFORICA				AC. SULFURICO				AGUA PROCESO				ACIDO DEBIL				ACIDO MEDIO				AGUA EVAPORADA				MAGNA				FOSFOYESO				ACIDO FILTRADO			
	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16					
	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%						
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1253.6	29.60	---	---	---	---	269.43	5.08	2243.8	20.00	---	---	3497.4	19.84	253.60	3.89	1900	30.52	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
CaO	2957.4	49.59	---	---	---	---	1.41	0.03	12.29	0.11	---	---	2869.7	11.74	2052.2	31.44	5.24	0.16	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
F	156.70	3.70	---	---	---	---	18.51	0.19	91.39	0.81	-0.44	-0.04	248.17	1.41	118.14	1.81	38.99	1.19	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---					
CO <sub>2</sub>	288.41	6.81	---	---	---	---	---	---	---	---	---	288.41	24.50	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
SiO <sub>2</sub>	102.07	2.41	---	---	---	---	4.86	0.08	35.33	0.31	-0.23	-0.02	137.49	0.78	87.22	1.34	15.07	0.46	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
SO <sub>3</sub>	119.85	2.83	2677.5	80.00	---	---	7.86	0.15	68.35	0.61	---	---	2865.4	16.26	2768.2	42.41	29.16	0.89	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.16	0.24	---	---	---	---	2.47	0.05	21.58	0.19	---	---	31.58	0.18	0.99	0.02	5.17	0.26	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.82	0.35	---	---	---	---	3.71	0.07	32.25	0.29	---	---	46.95	0.27	1.04	0.02	13.76	0.42	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
H <sub>2</sub> O	28.80	0.68	---	---	---	---	5.65	0.16	49.15	0.44	---	---	77.76	0.44	7.83	0.12	20.97	0.64	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
C	8.85	0.19	---	---	---	---	0.26	0.00	2.38	0.02	---	---	18.34	0.06	7.86	0.11	0.98	0.03	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
H <sub>2</sub> O combinada	24.14	0.57	682.51	18.80	---	---	184.81	1.94	877.07	7.79	---	---	2543.9	14.44	1288.5	19.62	389.58	11.39	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
H <sub>2</sub> O libre	68.99	1.44	66.94	2.88	3399.1	100.00	4981.2	92.44	7858.5	69.64	889.38	73.34	6887.8	34.89	-169.6	-2.60	1763.8	53.88	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
Otros	177.87	4.18	---	---	---	---	1.77	0.04	15.36	0.14	---	---	192.37	1.11	178.52	2.61	7.54	0.22	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
Corr por O <sub>2</sub>	-66.96	-1.58	---	---	---	---	-4.52	-0.08	-39.27	-0.35	0.18	0.82	-186.3	-0.60	-58.35	-0.77	-16.79	-0.51	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
TOTAL	4235.1	100.00	3346.9	100.00	3399.1	100.00	5369.8	100.00	11219	100.00	1177.3	100.00	17624	100.00	6527.3	100.00	3276.5	100.00	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						

Tabla 6.11 Balance de masa de la producción de ácido fosfórico en planta piloto con roca de Túnez. Subcorrida 7B



BASE DE CALCULO  
 -----  
 1000 kg de P2O5 producido  
 DATOS  
 -----  
 Eficiencia total 79.92 %  
 Eficiencia de reaccion 86.06 %  
 Solidos suspendidos en agua 39.0 %  
 Consumo real de acido sulfurico  
 1.4 H2SO4 100% / P2O5 producido  
 Concentracion H2SO4 98.0 %

REACCION

FILTRACION

CONCEPTO	ROCA FOSFORICA		AC. SULFURICO		AGUA PROCESO		ACIDO DEBIL		ACIDO MEDIO		AGUA EVAPORADA		MAGRA		FOSFOYESO		ACIDO FILTRADO	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
P2O5	1266.1	29.68	---	---	---	---	277.08	5.00	2550.0	19.70	---	---	3816.2	19.44	266.14	3.94	1608	28.50
CaO	2079.0	48.58	---	---	---	---	2.82	0.85	26.06	0.21	---	---	2104.9	10.72	2047.8	70.61	10.12	0.29
F	158.27	3.70	---	---	---	---	9.04	0.16	66.14	0.67	22.95	2.20	221.45	1.13	192.68	1.52	32.63	0.33
CO2	291.30	6.81	---	---	---	---	---	---	---	---	291.30	27.96	---	---	---	---	---	---
SiO2	183.02	4.41	---	---	---	---	4.28	0.08	48.75	0.31	12.10	1.16	131.74	0.67	75.55	1.12	15.44	0.44
SO3	121.45	2.83	2775.5	60.00	---	---	4.47	0.09	42.61	0.33	---	---	2739.1	14.97	2980.4	42.64	16.14	0.46
Fe2O3	10.27	0.24	---	---	---	---	2.53	0.05	24.08	0.19	---	---	34.55	0.17	1.14	0.02	3.12	0.26
Al2O3	14.57	0.35	---	---	---	---	3.50	0.06	33.34	0.26	---	---	48.31	0.25	2.34	0.03	11.63	0.36
MnO	57.49	0.68	---	---	---	---	5.64	0.10	53.72	0.42	---	---	92.81	0.42	8.74	0.13	29.25	0.56
C	8.13	0.19	---	---	---	---	0.39	0.01	3.70	0.03	---	---	11.43	0.06	6.72	0.10	1.40	0.04
H2O combinada	24.58	0.57	624.55	18.00	---	---	107.41	1.94	989.14	7.64	---	---	2814.3	14.33	1330.4	19.69	417.12	11.69
H2O libre	61.60	1.44	49.39	2.00	3559.2	100.00	5126.7	92.51	9189.9	70.39	725.23	69.61	7135.6	37.30	-115.2	-1.70	1520.4	56.44
Otros	177.84	4.16	---	---	---	---	2.04	0.04	21.71	0.17	---	---	199.41	1.01	170.49	2.52	37	0.21
Corr. por 32	-66.84	-1.50	---	---	---	---	-3.85	-0.07	-37.08	-0.29	-9.67	-0.93	-94.49	-0.43	-42.32	-0.64	-14.06	-0.40
TOTAL	4277.5	100.00	3449.4	100.00	3259.2	100.00	5541.1	100.00	12742.1	100.00	1011.9	100.00	19632.1	100.00	6795.4	100.00	3598.6	100.00

Tabla 8.12 Balance de masa de la producción de ácido fosfórico en planta piloto con roca de Túnez. Subcarilla T6-5

Tabla 6.13 Clasificación de los materiales evaluados de -  
acuerdo con su resistencia a la corrosión.

Material	Roca	
	Marruecos	Túnez
Carpenter 20	B	B
Hastelloy G	E	E
Jessop 700	B	E
PH-55A	B	B
Uranus B 6	B	S

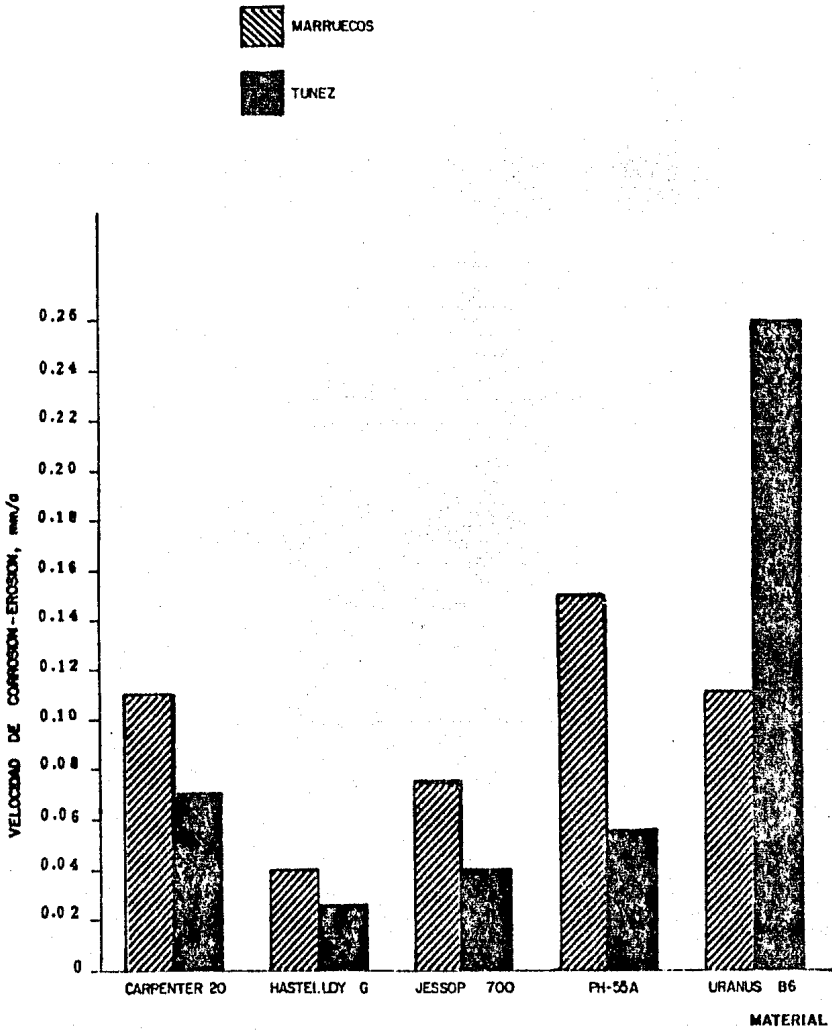


FIGURA 6.1.- Velocidades de corrosión-erosión (mm/a) para diversas aleaciones. Pruebas en Plantas Piloto de ácido fosfórico con rocas de Marruecos y Túnez.

## 7 CONCLUSIONES

1.- Es recomendable realizar una evaluación en planta piloto para las rocas destinadas a la producción de ácido fosfórico, como una etapa intermedia entre la evaluación con base en su composición y las pruebas en planta. Las ventajas de utilizar esta etapa son:

- Se corrobora la información obtenida del análisis químico de la roca
- Se obtiene, de una manera, sencilla, económica y segura, información que, de otra forma, sólo podría obtenerse mediante pruebas en planta.

2.- La información que se obtiene en las corridas en planta piloto ( eficiencias de extracción, consumos de ácido sulfúrico, calidad de productos ) es equivalente a la obtenida en planta; con excepción del consumo de antiespumante, debido probablemente a diferencias existentes en las características de la agitación. Sin embargo, es posible establecer comparaciones cualitativas entre los requerimientos de antiespumante de varias rocas.

3.- De acuerdo con la evaluación de la roca de Túnez, con base en su composición química y en planta piloto, utilizando como referencia roca de Marruecos, se considera que puede ser utilizada para la producción de ácido fosfórico en la planta

que procesa actualmente roca de Marruecos. Para confirmar - esto, así como para establecer las condiciones óptimas de operación, es necesario realizar una prueba en planta.

4.- De la evaluación de la roca de Túnez con base en su composición, se deduce que el menor contenido de fósforo y mayor contenido relativo de impurezas, en comparación con la roca de Marruecos, pueden ocasionar una menor capacidad de producción, un mayor consumo de ácido sulfúrico, requerimientos mayores de antiespumante, debido a una mayor formación de espuma, así - como incremento en los problemas de corrosión.

5.- De la evaluación en planta piloto, se confirma un mayor consumo de ácido sulfúrico para la roca de Túnez. En cambio, respecto al consumo de antiespumante y a las velocidades de - corrosión, los resultados fueron similares en ambas rocas; lo mismo se puede decir de la calidad de los ácidos y fosfoyesos obtenidos. En cuanto a las velocidades de filtración, la roca de Túnez presenta características más pobres, ocasionando también menores eficiencias de extracción.

8 BIBLIOGRAFIA

- 1 Lehr, J.R., and Mc. Clellan, G.H. Phosphate Rocks: Important Factors in their Economic and Technical Evaluation. CENTO Symposium on the Mining and Beneficiation of Fertilizers Minerals. pp 194-242. November 19-24, 1973.
- 2 Boy, O.V.M. y Nájera, E.A. Evaluación de Roca Fosfórica. Trabajo Expuesto en la XIX Convención Nacional del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. México, 1979.
- 3 Cardoso J.B. Phosphate Mining and Beneficiation Techniques. Prepared for Presentation During the Fertimex Training Program. October. 1979.
- 4 Chien, S.H., and Mc. Clellan, G.H. Variation of the Apatite Composition in Phosphate Rock and its Relationship to Rock's Chemical Reactivity and Agronomic Effectiveness. Kuala Lumpur, Malaysia. August, 1977.
- 5 Van Wazer, J.R. Phosphorus and its Compounds. Vol. I. -- Interscience Pub. Inc. New York, 1961. pp. 479-491.
- 6 Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 15. Interscience Pub. Inc. New York, 1961. pp. 234-235.
- 7 Slack, A.V. Editor. Phosphoric Acid. Vol. I. Marcel Dekker. Part I. pp. 91-212, 405-442.

- 8 Hignett, T.P. Research and Development in the Fertilizers Industry. Prepared for Presentation During the Fertimex - Training Program. October, 1979.
- 9 Scott, W.C., Patterson, G.G., and Hodge, C.A. Status of Modern Wet Process Phosphoric Acid Technology. Fertilizer - Solution Magazine. March-April, 1974.
- 10 New Process for the Production of Phosphatic Fertilizers Using Hydrochloric Acid. Fertilizer Industries Series. Monograph No. 5. United Nations. New York, 1969.
- 11 Manual de Control Químico de la Planta de Acido Fosfórico Rehabilitada de la Unidad Minatitlán. Fertilizantes Mexicanos, S.A. 1978.
- 12 Unidad Industrial Coatzacoalcos. Fertilizantes Mexicanos, S.A. 1978. Anexo 5.
- 13 Unidad Industrial Minatitlán. Fertilizantes Mexicanos, S.A. 1978. Anexo 2.
- 14 Unidad Industrial Pajaritos. Fertilizantes Mexicanos, S.A. 1978. Anexo 3.
- 15 Becker, P., and Gauron, M. From Bench Scale and Pilot Plant to Industrial Applications. Proceedings of the 31st. - - Annual Meeting of Fertilizer Industry Round Table. 1981.



- 16 Leyshon, D.W., and Lutz, W.A. Continuous Pilot Plant for the Manufacture of Phosphoric Acid. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 53. No. 9 September, 1961 pp. 717-720.
- 17 Nájera, E.A. Planta piloto Fertimex para Evaluación de Concentrados de Roca Fosfórica Destinada a la Fabricación de Fertilizantes. Mesa Redonda sobre el Uso e Investigación de la Roca Fosfórica. México, 1979.
- 18 Varsanyi, and Peng, P.H. Bench Scale Phosphoric Acid Unit. IFDC., Fertilizer Technology Division. February, 1974. Progress Report.
- 19 ASTM 279-63. Standard Method of Total Immersion Corrosion Test of Stainless Steels. American Society for Testing and Materials. 1970.
- 20 Manual de Procedimientos. Fertilizantes Mexicanos, S.A.
- 21 Methods Used and Adopted by the Association of Florida Phosphate Chemists. 6th. Ed. Bartow Florida, 1980.
- 22 Analytical Methods for Flame Spectroscopy. Varian Techtron, Australia, 1972.
- 23 Mc. Clellan, G.H., and Hignett, T.P. World Phosphate Deposits. Prepared for Presentation During the Fertimex Training Program. October, 1979.
- 24 Obregón, P.A. Analisis Industrial de Menas de Fósforo. Instituto de Geología, UNAM.

- 25 México - Phosphate Rock Producer of the Future. Phosphorus and Potassium. No. 109. September - October, 1980. pp. 20-21, 24.
- 26 Boy, O.V.M. Metodología de Análisis y Criterios de Interpretación de Resultados de la Evaluación de Concentrados de Roca Fosfórica para Uso en la Fabricación de los Fertilizantes. Mesa Redonda sobre el Uso e Investigación de la Roca Fosfórica. México, 1979.
- 27 Norma Oficial Mexicana NOM-Y-244-1984. Productos para Uso Agrícola - Fertilizantes - Roca Fosfórica. Dirección General de Normas. México, 1984.
- 28 Corrosion Resistance of Hastelloy Alloy. CABOT Corporation 1980. p. 5.
- 29 Boy, O.V.M. y Berumen, H.H. Determinación del Consumo de Acido en Rocas para la Fabricación de Acido Fosfórico. Informe A 523/77/321. Departamento de Experimentación, Guano mex. 1977.