

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE QUIMICA**



**FABRICACION DEL ACIDO  
FLUORHIDRICO ANHIDRO HF**

**T E S I S**

Que para obtener el título de

**INGENIERO QUIMICO**

Presentan

**MARTINIANO HERNANDEZ RODRIGUEZ**

**BENJAMIN ORTIZ OSORIO**

MEXICO, D. F.

1977



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

Tesis 1977  
M- [REDACTED] 213  
KCHA \_\_\_\_\_  
PROC \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_



QUÍMICA

JURADO

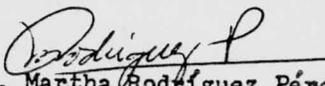
PRESIDENTE	Prof. Othón Canales Valverde
VOCAL	Profa. Alicia Benítez de Altamirano
SECRETARIO	Profa. Martha Rodríguez Pérez
1er. SUPLENTE	Prof. Emilio Barragán Hernández
2o. SUPLENTE	Prof. Carlos Romo Medrano

LUGAR DONDE DE DESARROLLO EL TEMA:

Facultad de Química de La Universidad Nacional Autónoma de  
México. U . N . A . M .

SUSTENTANTES:	Martiniano Hernández Rodríguez
	Benjamin Ortíz Osorio

DIRECTOR DEL TEMA:

  
Profa. Martha Rodríguez Pérez

CON CARIÑO A MIS PADRES

Por la orientación y noble apoyo  
que me han dado siempre.

CON RESPETO A MIS HERMANOS

Por sus consejos y ayuda.

A NUESTROS MAESTROS

Por su guía, por su colaboración,  
y por sus valiosas enseñanzas.

AGRADECEMOS:

Al ING. BALTAZAR CORDERO  
Su sincera colaboración  
para la realización de  
la presente tesis.

## I N D I C E

	PAGINAS
1.- INTRODUCCION .....	1
2.- MATERIAS PRIMAS .....	4
2.1).- GEOLOGIA GENERAL DE LA FLUORITA .....	4
2.2).- MINERALOGIA .....	4
2.3).- LEY DEL MINERAL .....	5
2.4).- RESERVAS .....	5
2.5).- EXPLOTACION Y TRATAMIENTO .....	6
2.6).- GRADOS Y PRODUCCION .....	7
2.7).- COSTOS Y TARIFAS .....	11
2.8).- TRANSPORTE .....	13
2.9).- PRINCIPALES DISTRITOS .....	15
2.10).- ACIDO SULFURICO .....	32
3.- PROPIEDADES DEL ACIDO FLUORHIDRICO .....	33
3.1).- PROPIEDADES FISICAS .....	34
3.2).- PROPIEDADES QUIMICAS .....	39
4.- USOS DEL ACIDO FLUORHIDRICO .....	41
5.- MERCADO DEL ACIDO FLUORHIDRICO .....	43
6.- DESCRIPCION DE LA PLANTA .....	45
7.- FABRICACION DEL ACIDO FLUORHIDRICO .....	54
7.1).- DESCRIPCION DEL PROCESO DE FABRICACION DEL ACI DO FLUORHIDRICO .....	54
7.2).- NECESIDADES PARA LA FABRICACION DEL ACIDO FLUORHIDRICO .....	66
7.3).- ANALISIS DEL ACIDO FLUORHIDRICO ANHIDRO .....	67
7.4).- SISTEMAS DE MANEJO .....	67

## I N D I C E

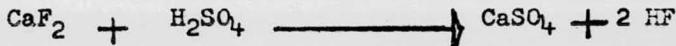
	PAGINAS
8.- OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES .....	69
8.1).- REFERENTE AL FLUORURO DE CALCIO .....	69
8.2).- REFERENTE AL ACIDO SULFURICO .....	72
8.3).- REFERENTE AL ACIDO FLUORHIDRICO .....	73
9.- BIBLIOGRAFIA .....	75

I N T R O D U C C I O N

ACIDO FLUORHIDRICO ( HF )

El fluoruro de hidrógeno HF, llamado ácido fluorhídrico ó hidrofluórico cuando esta en solución acuosa, de peso molecular, 20.01 - es él único compuesto binario de hidrógeno y fluór, fué descubierto por Margraff en 1768.

En 1771 lo preparó Scheele tratando espato de fluór (fluoruro de calcio, CaF<sub>2</sub>), con ácido sulfúrico concentrado.



Esta reacción continúa siendo la base de toda la producción industrial actual del fluoruro de hidrógeno.

El fluoruro de hidrógeno existe como un monómero alrededor de - 88 °C a presión atmosférica. A bajas temperaturas como polímero, - consistiendo de 2 a 6 moléculas, probablemente existen en forma de una cadena en zig - zag, actualmente se sabe que, aún como vapor se encuentran moléculas de H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>.

→ El ácido fluorhídrico HF, es un fuerte agente deshidratante conocido, es un gas ó líquido incoloro.

Es muy soluble en agua con desprendimiento de mucho calor y vapor en contacto con la atmósfera; es soluble levemente solo en hidrocarburos como benceno ú octano.

La producción de ácido fluorhídrico anhidro, para la producción de gasolina para aviones, por medio de alquilación selectiva del fluoruro, alcanzó su mayor grado durante La II Guerra Mundial, y luego de un breve descenso al término de ésta, volvió a incrementar se. Es la fuente de fluór para la fabricación de casi todos los compuestos orgánicos de fluór. Es igualmente usado como catalizador en la producción de freones y de fluorocarburos, es la materia prima para la producción de fluór ó de fluoruros metálicos.

Despues de las investigaciones de Scheele en 1771 en las que se caracterizó con incertidumbre él fluoruro de hidrógeno. Thenard y Gay Lussac en (1809) prepararon una solución acuosa muy concentrada. En 1813, Davy empezó a estudiar la electrólisis de fluoruro de hidrógeno, Fremy en 1856, preparó por primera vez él ácido fluorhídrico anhidro calentando fluoruro ácido de potasio, seco y puro. En 1869, Gore estudió la conductividad del fluoruro de hidrógeno puro. Moissan en 1900, haciendo sus observaciones con líquido de gran pureza, halló que él fluoruro de potasio se disolvía en ácido fluorhídrico anhidro para formar una solución conductora y preparó fluór por electrólisis de dicha solución.

Antes de 1826, en los E.U.A. se fabricó ácido fluorhídrico acuoso diluido, pero él anhidro se produjo por primera vez en cantidad comercial en 1931; en ese año, un fabricante produjo 500 toneladas y lo despachó en carros tanques, para la fabricación de fluoruros orgánicos.

El ácido hidrofiorhídrico es una solución acúosa de ácido, en -  
a relación aproximada de 38.2 % en peso, y hierve a 112.2 °C.

Las soluciones acúosas del ácido fluorhídrico se comportan rela-  
vamente como ácidos débiles.

MATERIAS PRIMAS : FLUORURO DE CALCIO (  $\text{CaF}_2$  ), ESPATO DE FLUOR O FLUORITA.

#### GEOLOGIA GENERAL DE LA FLUORITA:

Más de las dos terceras partes de los depósitos se encuentran en calizas del Cretácico inferior; los otros están ubicados principalmente en Lutitas ó Rocas Volcánicas que sobreyacen a la caliza anterior, ó cerca de los intrusivos riolíticos terciarios.

La forma en que se presentan los yacimientos incluyen, mantos, vetas con fuentes echados de alto grado, chimeneas, cuerpos cónicos, cuerpos tubulares e irregulares de reemplazamiento, así como llenados de dolinas y cavidades de brecha de colapso. Los depósitos de manto generalmente son más pequeños, pero contienen mineral de grado más alto que las vetas, chimeneas y cuerpos cónicos; con abundantes en varias áreas de calizas distribuidas a gran distancia entre sí, en el norte y el sur de COAHUILA.

#### MINERALOGIA:

El espato de fluór es un material compuesto principalmente del fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). En los depósitos predominan la FLUORITA, CALCITA Y EL CUARZO O CALCEDONIA. La textura, el tamaño de los granos y el color de la fluorita varían con mucha frecuencia. En algunos depósitos el contenido de calcita aumenta con la profundidad; en otros, disminuye bajo una zona de caliche superficial. La mayoría de los tipos de mineral contienen pequeñas cantidades de BARITA, CELESTITA, YESO, AZUFRE NATIVO, PIRITA, ESFARLITA, GALENA, CALCOPIRITA, CINABRICO, OXIDOS DE FIERRO U OXIDOS DE MANGANESO.

En los yacimientos de Aguachile, distrito de Pico Etéreo al No--  
oeste de Coahuila, Levinson y Mc. Anulty, en 1962 reportaron BER--  
RANDITA,  $Be_4(OH)_2Si_2O_7$ .

#### LEY DEL MINERAL:

Aunque no fué posible obtener datos exactos con respecto a la --  
ley del mineral de la mayoría de los yacimientos visitados en Méxi--  
o, se le estimó un porcentaje aproximadamente de 65 % de  $CaF_2$ , él  
cual parece superar él grado del mineral que se observa en los depó--  
sitos de E.U.A. No obstante la variación en la Ley; de menos de 40  
más de 90 % de  $CaF_2$ , es similar en los dos países. El contenido -  
de sílice del mineral generalmente es menor de 10 % y en ocasiones  
menor del 1 %; algunos yacimientos contienen más de 30 % de calcita  
de alta calidad de fluorita que exportan algunos distritos de la Re--  
pública Mexicana, se consigue a base de pepenar él mineral en las -  
minas y molinos.

#### RESERVAS:

La reserva de fluorita en los ditritos visitados se estiman en -  
cerca de 5 millones de toneladas positivas probables y 10 millones  
de toneladas posibles con un promedio de 65 % de  $CaF_2$ . Las reservas  
de fluorita no se han calculado sistematicamente, y las estimacio--  
nes anteriores estan basadas en observaciones hechas por él Consejo  
Nacional de los Recursos Naturales no Renovables CNERNA e informacio--  
nes suministradas por las compañías mineras. Los depósitos que inte--  
gran estas reservas fluctúan entre magnitudes de menos de 10, 000 ó  
más de 1, 000 000 de toneladas.

Los 45 000 000 de toneladas de colas que se han acumulado en la planta de flotación de minerales de zinc, plomo, y cobre, cerca de Arral, Chih. , proveen una reserva potencial adicional de aproximadamente de 5 000 000 de toneladas de fluorita grado ácido. Es indudable que en México se encuentran otras fuentes de abastecimiento, especialmente en Coahuila y San Luis Potosí; los sitios más favorables para explorar son las áreas circundantes a los depósitos principales, otras estructuras mineralizadas dentro de los distritos conocidos y muchos lugares de México en donde están en contacto calizas cretácicas y rocas ígneas silíceas.

#### EXPLORACION Y TRATAMIENTO:

El sistema de rebajes abiertos, el de corte de relleno, salón y pilar y el tumba de bancos en la explotación a cielo abierto, son los principales métodos para la explotación de la FLUORITA en México. Algunas de las minas más grandes están altamente mecanizadas, sin embargo, en la mayoría de los depósitos no se usan técnicas modernas y los mineros hacen la extracción a mano y el acarreo sobre sus espaldas, únicamente del mineral de alta ley que esté en vetas gruesas ó presente facilidad de laboreo. En uno de los mantos se extrae con ganancia de mineral de alta ley que esté en cuerpos tan delgados que apenas alcanzan 10 cm. de espesor. En el Distrito Encantada Buenavista, Coah. , los trabajos se efectúan principalmente por medio de socavones que no se extienden más allá de 100 m. de la bocamina. El agua para la mina se tiene que llevar a la mayoría de los distritos, ya que casi todas las minas obligan a llevar el mineral a molinos situados a distancias que alcanzan longitudes tales como 250 Km.

Veinte compañías controlan las minas visitadas, catorce de ellas están afiliadas con compañías norteamericanas, tres son enteramente mexicanas, dos están afiliadas a compañías canadienses y una es española. En los Distritos estudiados se dijo que aproximadamente 800 hombres tenían empleo en las minas.

Se visitaron once plantas de fluorita, las cuales empleaban alrededor de 75 hombres.

#### GRADOS Y PRODUCCION DE FLUORITA (CaF<sub>2</sub>):

Las especificaciones físicas y químicas de los 4 grados de fluorita se pueden resumir de la siguiente manera:

#### 1.- FLUORITA GRADO METALURGICO:

La fluorita necesaria en la producción del acero debe reunir principalmente las especificaciones basadas en el U.S. General Services Administration, 1957 Defense Materials Service, National Stockpile Specification, Metallurgical - grade Fluorspar.

#### 2.- ESPECIFICACIONES QUIMICAS

	Porcentaje en Peso (Base Seca)	
	GRADO "A"	GRADO "B"
Máximo de fluoruro de calcio		
F <sub>2</sub> efectivo ***	70.00	60.00
Máximo de azufre, S como		
fluoruro ó libre	0.30	0.30
Máximo de plomo, Pb	0.50	0.50

\*\*\* El porcentaje efectivo del fluoruro de calcio se calcula deduciendo 2.5 % del fluoruro de calcio por cada 1 % del contenido de sílice.

b).- ESPECIFICACIONES FISICAS

Toda fluorita debe pasar la criba de 3.8 cm. de separación ó --- 1 1/2 pulgadas, y menos de 15 % en peso debe pasar la malla número 46 ( 1.19 mm. de separación ) norma de E.U.A. Los finos de la fluorita son indeseables en la manufactura del acero porque se pierden en el tiro de aire de los hornos ó flotan en la superficie en vez de mezclarse con el fundido.

En vista de éstas limitaciones, para la cantidad de finos, la fluorita de grado metalúrgico generalmente experimenta una molienda inferior a la de los otros grados; además, la cantidad de mineral en bruto que se utiliza para la producción de fluorita de grado metalúrgico, ya sea en jigs ó por medio pesado, es mayor que la empleada en la elaboración de los grados ácido y cerámico por flotación.

1o.- FLUORITA DE GRADO ACIDO:

La fluorita que se considera adecuada para la elaboración de compuestos químicos y criolita artificial tiene como base las condiciones especificadas en U.S. General Services Administration, 1952. - Emergency Procurement Service National Stockpile Specification, Acid Grade Fluorspar.

b).- ESPECIFICACIONES QUIMICAS PARA ACIDO FLUORHIDRICO HF:

	Porcentaje en Peso (Base Seca)
Mínimo de fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ )	97.00 (ver nota 1)
Máximo de sílice ( $\text{SiO}_2$ )	1.50 (ver nota 1)
Máximo de azufre (libre ó como sulfuro)	0.03
Máximo de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ )	<u>1.25</u>
Total	99.78

NOTA 1: El contenido de  $\text{CaF}_2$  puede llegar a un mínimo de 95 % en caso de que el  $\text{CaF}_2$  aprovechable no sea menor del 91 %. Este último se calcula deduciendo el 4 % de  $\text{CaF}_2$  por cada 1 % de sílice contenido, siendo proporcionales las fracciones.

c).- ESPECIFICACIONES FISICAS PARA ACIDO FLUORHIDRICO HF:

Toda la fluorita de grado ácido debe estar en forma de terrones, concentrados ó finos secos. Los finos secos deben tener una humedad menor de 1 % .

d).- FLUORITA GRADO CRIOLITA:

	Porcentaje en Peso (Base Seca)
Mínimo de fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ )	97.00
Máximo de sílice ( $\text{SiO}_2$ )	1.10
Máximo de azufre (libre ó como sulfuro)	0.03

Máximo de óxido de fierro ( $Fe_2O_3$ )	0.25
Máximo de plomo (Pb)	0.20
Máximo de zinc (Zn)	<u>0.20</u>
Total	98 .78

4o.- FLUORITA GRADO CERAMICO:

La fluorita de grado cerámico, requerida por las industrias del vidrio y el esmalte, no tienen especificaciones fijas; y generalmente es un producto de grano fino, de composición intermedia a la de los otros tres grados. La mayoría de la fluorita de grado cerámico contiene:

fluoruro de calcio ( $CaF_2$ )	De 92 a 96 %
dióxido de silicio ( $SiO_2$ )	Menos del 3 %
-carbonato de calcio ( $CaCO_3$ )	2 %
trióxido de fierro ( $Fe_2O_3$ )	0.12 %

[ COSTOS Y TARIFAS PARA LA FLUORITA ]

El salario diario de minero fluctúa alrededor de 7 pesos ( 0.56 dólares E.U.A. ) los productores dijeron que los trabajadores a contrato sacaban más de 30 pesos ( 2.40 dólares E.U.A. ). En muchos estritos ésta cantidad incluye los costos de laboreo en barrena---ón, dinamita, pepenado y transporte sobre la espalda a la superficie; la producción por hombre - día varía de menos de 1 tonelada a más de tres toneladas de fluorita. Los informes acerca de costos de explosivos y otros implementos no se pudieron conseguir. Los camiones reciben 15 pesos ( 1.20 dólares de E.U.A. ) diarios en su destino, en otro, el acarreo de la mina a la planta, por más de 150 pesos, importa 75 pesos ( 6 dólares ) por tonelada de concentrados. De San Luis a 100 pesos ( 4 a 8 dólares ) por tonelada importa el secado del concentrado de flotación.

De acuerdo con Gillson ( 1960 ) el fléte de Múzquiz ó Nueva Rosita, Coah., y también de San Luis Potosí a Rio Verde, S.L.P., el acarreo a Brownsville, Matamoros, importa aproximadamente 37.5 pesos ( 3 dólares ) por tonelada. De San Luis Potosí a Tampico fluctúa alrededor de 18.75 pesos ( 1.5 dólares ) la tonelada.

Los precios de fluorita mexicana en la frontera internacional se refieren a los que eran de 312.50 a 350 pesos ( 25 a 28 dólares ) por tonelada corta del producto de grado metalúrgico con un porcentaje efectivo aproximado de 70 % de  $\text{CaF}_2$ , los concentrados húmedos de grado ácido cuestan de 375 a 437.5 pesos ( 30 a 35 dólares ) la tonelada.

Las cantidades anteriores incluyen los impuestos de exportación mexicanos, los cuáles varían de 15 a 18.75 pesos ( 1.20 a 1.50 dólares ) por tonelada de fluorita de grado metalúrgico y aproximadamente 25 pesos ( dólares ) por tonelada de fluorita grado ácido.

Las tarifas de importación en E.U.A. son de 93.75 pesos ( 7.50 - dólares ) por tonelada corta para fluorita con menos de 97 % de  $\text{CaF}_2$  y de 23.4375 pesos ( 1.875 dólares ) para fluorita con más de 97 % de  $\text{CaF}_2$ .

## TRANSPORTE DE LA FLUORITA

El transporte de la fluorita desde las minas a las plantas es -  
problemático, pero está mejorando a medida que se construyen nue--  
s caminos. Algunos lugares como en él distrito Paila - San Marcos  
Coahuila, él mineral se baja de las pendientes escarpadas de las -  
montañas a lomo de burro. El mineral se acarrea en camiones desde -  
la mayoría de los distritos sobre caminos escabrosos, con poco ó na  
de grava y a través de un relieve que varía de 150 a 600 metros.  
Los ferrocarriles transportan mineral a la planta de flotación de -  
Reynolds Metals Co. , en Eagle Pass, Texas.

Viajar por los caminos de las minas es lento, aventurado y a ve-  
ces imposible; por ejemplo, a la mina del Refugio se llegó desde -  
Pico Verde, S.L.P., después de haber conducido sobre un camino esca-  
broso de 70 Km. que cruzaba corriente y arroyos en múltiples ocasio-  
nes. Se dijo que éste camino fué intransitable para él acarreo de -  
mineral durante los cinco meses de lluvias. Los caminos que condu--  
cen él mineral de Pico Etéreo, en él norte de Coahuila, a través -  
del Rio Bravo, no pueden ser vadeados en ocasiones, particularmente  
durante agosto, septiembre y octubre, época de lluvias.

La mayoría de los concentrados de fluorita llegan a E.U.A direc-  
tamente por ferrocarril desde las plantas, también cruzan la fronte-  
ra en varios lugares de Texas y Arizona ó se embarcan en Tampico; -  
los fletes descargan la fluorita en varios puertos a lo largo del -  
Golfo de México, la costa del Atlántico a los grandes Lagos, por la  
ruta marítima de San Lorenzo.

La mayoría de los concentrados que llegan a Brownsville, T exas, - al otro lado de Matamoros, se embarcan en lanchones a punto tan lejano como Chicago y Pittsburgh.

Los concentrados de grado ácido que produce la nueva planta de la Dow Chemical Co., en él norte de Coahuila, son transportados 110 Kilometros en cam on hasta él ferrocarril de Marathon, Texas; los que elabora la nueva planta de flotación de la San Luis Mining Co. and Aluminium Limited of Canada, en Sonora se embarcan por ferrocarril a través de Douglas, Arizona.

PRINCIPALES DISTRITOS DE FLUORITA (  $\text{CaF}_2$  )  
LOCALIZADOS EN LA REPUBLICA MEXICANA.

.- CHIHUAHUA:

1.- Distrito de Parral.- Comprende los denuncios de La Luna, La Perla, La Perlita, El Puerto y La Locomotora, localizados en una zona poco abrupta.

Las vetas de Parral forman uno de los principales yacimientos de fluorita de la región, situado cerca de la vía del ferrocarril. Las vetas se trabajaron sólo durante un año a partir de 1944.

El sistema de vetas de éste yacimiento sigue una amplia zona de fracturas en rocas sedimentarias del Jurásico, adyacentes y más o menos paralelas a un dique riolítico. Parte de las vetas contienen fluorita mezclada con sílice y parte mezclada con calcita y poca sílice. Se cree posible que la calcita formó originalmente las vetas y fué reemplazada después por la fluorita y sílice ya que algunos lugares se encuentran masas grandes de calcita no alterada.

Las vetas no presentan continuidad alguna en su contenido de fluorita.

Los trabajos de mayor envergadura han sido hechos en las minas La Perla y La Locomotora, en donde se han seguido las vetas hasta 175 y 245 cm., respectivamente.

2.- Distrito de Jiménez.- Las principales minas de donde se ha obtenido mejor producción son las de Pedernales y El Chilicote. La primera se trabajó desde 1923 hasta 1943 y en la segunda desde 1929. En la mina de Pedernales la fluorita se encuentra asociada con yeso, formando cuerpos irregulares en caliza. Una cantidad conside-

rable de fluorita aparece en las zonas de contacto de dos diques riolíticos que siguen la misma zona estructural; se encuentran, además, azufre nativo y cinabrio acompañando a la fluorita.

La fluorita es de baja Ley en su mayor parte, pero apropiada para fundente por tener bajo contenido de sílice.

La naturaleza irregular del depósito hace que no pueda darse una estimación de sus reservas.

La mina de Chilicote se encuentra aproximadamente a 1 Km. hacia el noroeste de Pedernal.

La fluorita se encuentra en calizas, finamente granulada y mezclada con calcita, por lo que es necesario la separación cuidadosa antes de someterla a tratamiento.

3.- Distrito de Aldama.- La única mina en el distrito es La Tripartita, localizada a 7 Km. de Aldama ( estación de ferrocarril Chihuahua - Ojinaga ).

La fluorita forma vetas bien definidas de 20 a 40 cm. de ancho, a lo alto de una falla riolítica.

4.- Distrito de Agua Nueva.- En las cercanías del poblado de Agua Nueva, situado a 14 Km., al NE de la estación del ferrocarril Chihuahua- El Paso, denominada El Mocho, se localizan cuatro minas que producen pequeñas cantidades de fluorita.

La mineralización se presenta en las vetas que varían en amplitud desde 5 cm. hasta 2 m. encajonadas por riolita, la cuál es la roca predominante de la región. La fluorita se encuentra mezclada con calcita, cuarzo y aún con la misma roca encajonante.

5.- Distrito de Candelaria.- La mina de Candelaria se localiza a 3 Km. al Poniente de Parral sobre el camino a Belleza.

Un sistema de vetas paralelas forma el depósito, constituido por fluorita y cuarzo mezclado en roca riolítica.

Aproximadamente 1 Km. al sur de esta mina, existen varias vetas como de 10 a 20 cm. de potencia. Ninguna explotación se ha hecho de ellas.

6.- Distrito de Escalón.- La estación de Escalón se localiza a 6 Km. al sureste de Jiménez y casi en los límites entre los estados de Chihuahua y Durango. Dentro de esta región se ubican seis minas productoras de fluorita, todas ellas en riolita, acusando leyes variables y contenidos diversos de sílice. La producción de estas minas se vendió a la Fundidora de Fierro y Acero de Monterrey.

Las minas se conocen en la región por los nombres de; Isidro Castillo, Tijera, Fundidora, Piedras Blancas, Abel Fernández y Cinco siglos.

#### .- COAHUILA:

1.- Región Norte.- La región de Buenavista y La Encantada se localizan al noroeste de la ciudad de Múzquiz, extendiéndose hasta los límites con los Estados Unidos de Norteamérica; comprende una zona mineralizada de 30 Km. de largo con rumbo N - S, y 15 Km. considerados transversalmente a esta dirección.

En general, la aridez del terreno, la escasez de buenas vías de comunicación, el precio bajo del mineral y además la presencia escasa de las zonas mineralizadas, restaron interés para la explotación.

-tación de los yacimientos; poco después, con la mejora del mercado y la magnitud probable de los depósitos, muy pronto se les consideró de mayor importancia.

El terreno más abrupto se observa al sur de Buenavista y se debe a las rocas margosas que se levantan sobre la plataforma calcárea, formando cadenas y cerros pequeños. Parte de la irregularidad del relieve es debida también a los anticlinales y sinclinales muy abiertos que en ocasiones, se encuentran interrumpidos, localmente, por pliegues más cerrados.

Las rocas predominantes en ésta área son de origen sedimentario marino, las cuáles sufren un cambio rápido en la sedimentación, oscilando desde calizas bastante puras, fosilíferas y gruesamente estratificadas del Cretácico Medio, hasta margas y calizas margosas apizarradas del Cretácico Superior.

Las rocas ígneas se encuentran representadas por cuellos volcánicos de riolita intrusiva, acompañados por efusiones escalonadas de lava que cubren las calizas y un disquestrato constituido por basalto andesítico, que metaformoséa a los sedimentos del Pilote de La Encantada.

La fluorita se localiza a lo largo de un horizonte geológico bien definido en los sedimentos marinos y pertenece ó forma parte de un sólo depósito de gran extensión, que sigue invariablemente el contacto entre las calizas basales y las margas sobrepuestas.

La potencia, así como los valores del mineral, son bastante variables, pero en casos frecuentes el mejor mineral se presenta en forma de lentes y bolsas más ó menos extensas a lo largo del manto mineralizado.

Considerando que la fluorita se originó principalmente a costa -

de la caliza, aparece pués, como un producto de substitución, y es aquí donde se encuentra más potente y con mejores valores, siendo acompañada en su parte inferior por cantidades variables de calcita recristalizada y finamente entremezclada.

Resultaría imposible dar datos aún aproximados acerca de la reserva del mineral comerciable; sin embargo, tomando la región en conjunto y teniendo en cuenta la enorme extensión de sus yacimientos, las reservas parecen ser bastante considerables y depender enteramente del desarrollo futuro, condiciones económicas y trabajos de explotación.

2.- Región Norte Central.- Con la base de doce días de estudio, se encontró que los depósitos de fluorita en la parte norte central del estado de Coahuila se extiende principalmente al norte poniente desde Múzquiz hasta Boquillas. Actualmente las cinco áreas más importantes conocidas, son ; La Encantada, Boquillas, El Tule, San Manuel y La Mariposa.

Los mejores depósitos se encuentran en la base de la lutita Del Rio; otros pequeños bolsones de mineral se encuentran 50 metros abajo de la caliza Aurora subyacente. Los canales de solución parecen haberse formado en la parte superior de la caliza Aurora; las soluciones que contenían el fluór siguieron posteriormente estos canales muy irregulares y depositaron fluorita bajo condiciones favorables. El espató de fluór de la más alta ley consiste en cristales visibles de fluorita, pero la mayor parte de la producción procede de bolsones de mineral de baja ley, en donde la arcilla fué reemplazada por fluorita y en parte reemplazó a la caliza subyacente.

La producción inicial principió alrededor de 1947 en La Mariposa y San Manuel. El descubrimiento de depósitos mayores en La Encantada inició una búsqueda acelerada, que dió resultado positivo ya que se descubrieron los depósitos de Boquillas y El Tule y probablemente conducirá al descubrimiento de otras grandes áreas de mineral de alta Ley, en un futuro no lejano.

La producción actual asciende aproximadamente a 7, 000 toneladas de mineral de grado metalúrgico, por mes. Debido a la naturaleza irregular de los yacimientos estudiados, no ha sido fácil hasta ahora estimar el tonelaje del mineral positivo disponible pero todo indica que su expectativa es favorable para suponer la existencia de mineral, de grado comercialmente explotable, en cantidades muy importantes.

La falta completa de carreteras transitables en todo tiempo, es el principal obstáculo para un incremento en la producción actual. Futuros estudios de ingeniería y geológicos ayudaran a resolver la mayor parte de los problemas con que se encuentran los mineros y darán por resultado el descubrimiento y desarrollo de otros grandes depósitos.

3.- Región Nor-occidental.- Los depósitos de fluorita comprendidos en ésta parte del estado de Coahuila, han sido descubiertos recientemente y a causa del gran interés que despertaron en la región se juzgó conveniente llevar a cabo un reconocimiento del área para apreciar su importancia. El trabajo de campo se hizo de acuerdo con el programa de cooperación existente entre el Instituto Nacional pa

ra la Investigación de los Recursos Minerales de México y el Servicio Geológico Norteamericano.

El área visitada corresponde a la región noroccidental del estado de Coahuila, comprendida entre los 101 ° 00 y 103 °.00 'de longitud poniente de Greenwich y entre los 28 °. 00' y 29 °. 30' de latitud norte. Sin embargo, la anchura de la faja mineralizadora sólo se aproxima a los 80 Kilómetros, siguiendo la dirección norte - poniente a partir de Múzquiz, hacia a la frontera con los E.U.A.

En la región se presenta una serie de cadenas montañosas debidas a plegamientos de las rocas sedimentarias que producen topografía bastante irregular. Las montañas más elevadas están constituidas por cuerpos intrusivos, los que se hacen notables al sur de la Hacienda de La Encantada.

Los ríos Sabinas y Boquillas forman las corrientes fluviales más importantes de ésta parte del estado de Coahuila, siendo ambos tributarios del Río Bravo.

Las vías de comunicación que llegan hasta los depósitos son bastante malas y solo transitables en tiempo de secas. Parten de Múzquiz, Nueva Rosita y Boquillas.

Rocas sedimentarias, en su mayoría calizas y lutitas, cubren gran parte del área, habiéndose hecho el estudio de éstas en el Cañón de la Alameda considerándose a todas ellas del Cretácico.

Las rocas intrusivas comprenden riolitas y andesitas. El Pilote de La Encantada es andesítico; se encuentra en éste lugar un dique probablemente aplítico, de 2 m. de espesor.

Al oriente de la sierra de Santa Rosa se observaron largas corrientes basálticas que se extienden hacia el noroeste.

Las rocas sedimentarias se presentan poco alteradas por las in-

-trusiones riolíticas.

La fluorita se encontró en casi todos los lugares, precisamente en la parte superior de la formación Aurora, cubierta por la del Río  $\bar{y}$ , en algunos casos, por la Buda. Sin embargo en ciertas ocasiones la mineralización se presenta rellenando fracturas pequeñas en las calizas.

Es muy posible que éstos depósitos hayan sido originados por reemplazamientos en la caliza, formados por soluciones termominerales provenientes del mismo magma que formó los cuerpos intrusivos.

El mineral extraído contiene valores muy variables, siendo su principal impureza la calcita; los trabajos de exploración y explotación que se siguen son muy rudimentarios.

A pesar del reconocimiento tan breve que se hizo de ésta área fue posible apreciar que se trata de yacimientos de gran magnitud y que sería muy conveniente hacer él estudio detallado de los mismos.

### C).- DURANGO:

1.- Distrito de Santa Librada ( Bermejillo ).- Los yacimientos de fluorita de grado ácido en ésta área se consideran las más importantes de la República y se localizan sobre él cerro del Rosario. El distrito se sitúa aproximadamente 35 Km al suroeste de Bermejillo.

Las rocas donde se encuentra la fluorita son calizas del Cretácico Superior, con rumbo N 20 ° oeste y echado de 20 ° al suroeste.

La fluorita se presenta en forma de vetas rellenando posiblemente fracturas ó bien siguiendo él echado de las capas de la caliza; en algunos lugares parece que la fluorita reemplazó a la caliza. En los cuerpos son irregulares, lo que dificulta algunas veces su ex-

-plotación. La fluorita de éstos depósitos es de alta Ley, cristali  
na de grano grueso, color gris claro semejando parafina.

Para los trabajos de explotación se siguen métodos rudimentarios  
a mano, pero a pesar de ésto la producción del Distrito ha sido bas  
tante considerable.

2.- Distrito de la Colorada.- Se localiza al noroeste de la ciu  
dad de Durango y aproximadamente 50 Km. al sur de Rosario.

Los depósitos más importantes del distrito son los de la Colora  
da y la Colquida.

Rocas volcánicas de edad terciaria predominan en la región alo--  
jándose en ellas algunas vetas de fluorita, acompañadas, en casos -  
como los de la Colorada, de cinabrio y mercurio nativo.

La roca encajonante en la Colquida está formada por conglomerado  
rojo.

Se supone que todas las vetas se formaron por relleno de fractu  
ras producidas por fallamiento, conteniendo mayor cantidad de mi  
neral costeable la veta de la Colquida. La cantidad de sílice al--  
canza hasta 5 %, distribuído en la veta, lo cuál dificulta seria--  
mente su separación.

Como consecuencia de las dificultades para su explotación y --  
transporte de material hasta él lugar de embarque, la producción ha  
sido sumamente reducida.

3.- Distrito de Coneto.- Se localiza 38 Km. al noreste de Guati  
mapé en las cercanías de un lago artificial. Los depósitos estan a--  
sociados a un gran dique, posiblemente riolítico, que se extiende -  
por varios Kilómetros con rumbo norte 25 ° oeste y echado al suroes  
te, y a una falla de rumbo norte 40 ° oeste con echado al suroeste.

El principal depósito se encuentra en la intersección de la falla con el dique, alcanzando la longitud de 75 m. y la potencia de 3 a 5 m.

La fluorita en ocasiones es limpia y a veces de color blanco y crema, encontrándose principalmente entre los fragmentos de brecha andesítica o bien reemplazando a éstos; el mejor mineral se ha encontrado en fracturas y cavidades existentes en las paredes de la andesita. Algo de arcilla roja se presenta en las paredes de la roca encajonante, debido al intemperismo de la misma.

La naturaleza porosa del mineral facilita su explotación, usando barrenación a mano y explosivos de poca potencia.

En el año de 1945 se consideró que existían aproximadamente 13,000 tons. de mineral en el cuerpo principal, notándose además que este cuerpo, al profundizar, mejora la calidad.

4.- Distrito de El Rodeo.- Se ubica 16 Km. al poniente del pueblo de el Rodeo.

Varias minas se localizan en esta área, entre las que se citan las siguientes: Llanito de la Palma, Portezuelo del Encino, Puerto de los Corrales, Cerrito del Peñón, Rincón de San Nicolas, Las Goteras, Cardenchento y El Tigre.

Las rocas dominantes son riolitas y tobas riolíticas, andesita y algunos diques riolíticos.

Las vetas tienen dimensiones variables, conteniendo pequeñas cantidades de cuarzo y arcilla.

En la época en que se estudiaron las posibilidades de las minas (1942), se estimó que 325 toneladas de grado ácido y 350 toneladas de grado metalúrgico mensual serían factibles de extraerse.

5.- Distrito de Poanas ( Villa Unión ).- La mina se encuentra a 10 Km. al noreste de Villa Unión y a 26 Km. de Poanas.

La veta está formada por brecha alojada en rocas sedimentarias - constituidas por capas delgadas de pedernal y arenisca y grano grueso.

En la zona mineralizada la fluorita alcanza de 1 a 10 cm. de potencia y se encuentra acompañada de cinabrio y azufre nativo.

#### D).- GUERRERO:

1.- Distrito de Taxco.- Se sitúa aproximadamente 10 Km. al noreste de la ciudad de Taxco.

Dos minas principales La Azul y El Gavilán, se observan en una zona de fallamiento de 3 Km. de longitud y rumbo norte - sur, de menor importancia y en la misma zona se encuentran las minas Xochicalco, La Fluorita, El Rosario y Conejera ( prospecto ). En la vecindad de ésta zona mineralizada se localizan las minas de La Guadalupeana, Trinidad, Izote y Acuitlapan.

La principal vía de comunicación la constituye la carretera México - Acapulco, de la cual se desprenden caminos pavimentados ó bien de terracerías a los diferentes puntos de la región. El punto de embarque para el mineral se encuentra en la estación de ferrocarril - México - Balsas, denominada puente de Ixtla.

Las rocas de la región están representadas por esquistos, calizas cretácicas intercaladas con lutita, areniscas de color rojizo y conglomerado rojo de edad miocena; probablemente de la misma edad - se encuentran algunas rocas volcánicas como riolitas rojizas, intercaladas con tobas y aglomerados. Las rocas más antiguas son los es-

-quistos y el terreno de aluvión forma los depósitos más jóvenes, probablemente del Pleistoceno y Reciente.

Las principales estructuras están formadas por fallas de rumbo norte - sur y un sistema de fallas de rumbo este - oeste y noroeste sureste.

Los depósitos de fluorita se encuentran donde los sedimentos jóvenes y las riolitas han sido falladas, poniéndolas en contacto con las calizas; en La Azul y El Gavilán la roca es brecha ó bien conglomerado arenoso, como en Xochicalco; en otros lugares ( La Fluorita, Rosario, Trinidad y Acuitlapan ) la mineralización se encuentra en calizas.

La fluorita se encuentra maciza, de grano fino, de color blanco, gris claro a gris oscuro y pardo; siempre se acompaña de sílice de separar; a veces la fluorita se encuentra en forma de "boleos".

Existen varias teorías acerca de los yacimientos, siendo más aceptado ó probable el tipo de reemplazamiento.

Las propiedades del mineral se facilitan para extraerlo con picos y máquinas barrenadoras.

Reservas aproximadas: La Azul 230, 000 toneladas

El Gavilán, 7, 600 toneladas

Xochicalco, 2, 300 toneladas.

El resto de los depósitos contienen reservas pequeñas.

## E).- MEXICO:

1.- Región de Zacualpan.- El depósito de fluorita estudiado se encuentra localizada en el extremo suroeste del estado de México y al norte del estado de Guerrero. Está situado a unos 23 Km. por carretera, al noroeste del poblado de Zacualpan, el cuál está a su

vez comunicado con las estaciones ferroviarias de Toluca y Puente de Ixtla, por medio de caminos en mal estado, con desarrollo de 128 y 96 Kilometros, respectivamente.

Las rocas asociadas a éste yacimiento son, por su origen, ígneas metamórficas y sedimentarias. Las rocas sedimentarias son probablemente del Mesozóico y aparecen representadas por calizas y lutitas, las que están intensamente plegadas y metamorfoseadas por acciones tectónicas. Las rocas ígneas probablemente del Cenozóico, son representadas por intrusivos de sienita augítica, andesitas, basaltos y sus equivalentes piroclásticos. Como producto del metamorfismo de los sedimentos, se presentan esquistos sericíticos.

El depósito debe su origen al rellenamiento de fracturas, originadas como consecuencia directa de la actividad magmática, que probablemente durante el Terciario tuvo lugar en el distrito. El depósito que nos ocupa ocurre rellenando una falla, inversa y que representa buenos afloramientos de fluorita por unos 2 ó 3 Kilómetros. - El depósito muestra estructura eminentemente lenticular.

La mineralización del depósito es un extremo simple. Consiste esencialmente de fluorita, con cantidades variables de impurezas. La calidad del mineral a tumbe de veta es aproximadamente de 60 a 65 % de  $\text{CaF}_2$  ; 3 a 6 %  $\text{BaSO}_4$  ; 12 a 15 % de  $\text{SiO}_2$  y de 2 a 3 % de  $\text{CaCO}_3$  ; el resto está constituido por fragmentos de brecha, arcillas y óxidos de fierro.

En la actualidad hay muy poco mineral positivo, pero debido a la estructura y mineralización del depósito, se considera con muy buenas posibilidades económicas.

F).- ZACATECAS:

1.- Distrito de Frío.- Se localiza en las cercanías del poblado de Frío, estación de ferrocarril situado 10 Km. al sureste de la población de Sombrerete.

Se observan en la región del tipo sedimentario; contándose entre ellas calizas, lutitas y limonita, de edad cretácica.

La principal zona mineralizada está formada por una falla curvada de rumbo medio norte  $70^{\circ}$  este; además, existe una segunda zona probable de dirección ligeramente norte - sur. Mineral de buena calidad ha sido encontrado fuera de la zona fallada; éste caso se presenta en San Miguel.

La mina de mayor desarrollo hasta él momento es la de La Josefina, cuya veta sigue él rumbo norte  $55^{\circ}$  y  $72^{\circ}$  este, encajonada en lutitas, la fluorita es de color blanco, gris y pardo, algunas veces verduzca, grado variable de fino a grueso; algo de sílice y calcita acompañan a la mena.

Las reservas de La Josefina se calculan en 22, 000 toneladas de mineral.

Los yacimientos de Chirivel ascienden a 60, 000 toneladas de mineral de baja Ley ( 60 a 75 % de  $\text{CaF}_2$  )

En los siguientes estados sólo se conocen las localidades donde existen ó pueden existir depósitos de menor importancia.

G).- OTRAS LOCALIDADES:

AGUASCALIENTES: Minas de No Pensada, Distrito de Ocampo.

BAJA CALIFORNIA: Sierra de San Pedro Mártir.

GUANAJUATO: La Estancia, Rancho de Arpeos, Distrito de la Luz, -  
Rancho de Comanjilla, Silao. Además otros sitios de menor importan-  
cia como la Sierra de Santa Rosa, Mineral de Guanajuato, Mina de -  
Bismuto, Mineral de Calvillo.

HIDALGO: Lado derecho del Río Moctezuma, municipio de Zimapán.

JALISCO: Cantón de Ahualulco y Mineral de Hostotipaquillo.

PUEBLA: Distrito de Tetela, Mineral y municipio de Tetela del --  
Oro.

QUERETARO: Distrito de Cadereyta de Méndez, municipio y Mineral  
de él Doctor.

SAN LUIS POTOSI: Monte Realejo, cerca de Guadalcázar; Rancho Sa-  
lado, Distrito de Catorce; Cerro de la Piedra de Molino, Hacienda -  
de San Pedro; Distrito de Santa María del Río, municipalidad de Re-  
yes; Arroyo de las Papas, distrito de Tacanhuitz.

SONORA: Distrito de Agua Prieta, situado 24 Km. al sureste del -  
poblado del mismo nombre .

La roca predominante está representada por capas de arenisca cre-  
tácica, intercaladas con lutita, las vetas tienen de 1 a 3 m. de es-  
pesor; junto con éstas se presentan cantidades pequeñas de calcita,  
cuarzo y yeso.

Distrito de Cuchuto.- La fluorita extraída de éste distrito proviene de la mina La Esmeralda, situada 12.50 Kilómetros al noreste de Cuchuto.

Un sistema de vetas forman la zona mineralizada, cubriendo la región, rocas compuestas por lava de color gris.

La fluorita es blanca, verduzca y cristalina.

DEPOSITO DE FLUORITA (  $\text{CaF}_2$  )





INDICE DE UNA PARTE DE MEXICO MOSTRANDO LOS SITIOS MINEROS DE  $CoFe$  Y PLANTAS DE BENEFICIO

ACIDO SULFURICO ( H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> )

Por lo que se refiere a la otra materia prima aparte de la fluorita, que es el ácido sulfúrico, para la fabricación de ácido fluorhídrico, éste deberá poseer una concentración, que oscile entre un 99.7 % a un 99.8 %, no más ni menos. El ácido sulfúrico es elaborado también en la planta de HF, partiendo de azufre, en estado natál, que procede de los estados de San Luis Potosí, Veracruz y Tamaulipas, que a su vez es transportado a granel en carros-pipa hasta la planta para ahí ser procesado, el proceso que se sigue es el siguiente:

El azufre ( S ) que llega a la planta, primero pasa a un quemador de azufre, donde es quemado en presencia de aire, originándose el dióxido de azufre ( SO<sub>2</sub> ), que pasa a un convertidor de dióxido de azufre, de cinco pasos donde se convierte en trióxido de azufre ( SO<sub>3</sub> ). Una parte de éste trióxido de azufre es almacenado en un tanque salchicha, y otra parte pasará a las cámaras de contacto por las cuáles está fluyendo agua fría constantemente, para ayudar a disminuir la temperatura del trióxido de azufre gaseoso al llegar a las cámaras de contacto y así evitar la corrosión en los ductos de las cámaras de contacto. La formación del ácido sulfúrico se logra en el momento en que el trióxido de azufre llega a las cámaras de contacto y reacciona con el agua fría circulante, en dichas cámaras.

El ácido sulfúrico formado llega alcanzar concentraciones muy altas, por ejemplo hasta de un 108 %.

Los vapores de ácido sulfúrico desalojados son absorbidos en un absorbedor de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## PROPIEDADES DEL ACIDO FLUORHIDRICO ( HF )

Es un gas ó un líquido incoloro que forma soluciones incoloras con agua en cualesquiera proporciones. El ácido fluorhídrico líquido, así como sus soluciones aproximadamente hasta de 70 % de ácido fluorhídrico, humean abundantemente; los vapores son muy corrosivos y peligrosos si se inhalan. Las soluciones que contienen menor proporción de ácido son poco fumantes. Sin embargo es necesario manejar con sumo cuidado todas las soluciones de ácido fluorhídrico --pués si se ponen en contacto con la piel producen quemaduras intensas que cicatrizan lentamente, y la inhalación de sus vapores pueden ocasionar la muerte. Ello no obstante son rápidos y seguros el despacho y el manejo de ácido fluorhídrico en gran cantidad.

En cuanto a lo que respecta al ácido fluorhídrico anhídrido es un gas licuado a presión, muy corrosivo, incoloro y fumante. A presión atmosférica se presenta en estado gaseoso el cual se vuelve blanco al entrar en contacto con la humedad ambiental, es muy árido y soluble en agua, es altamente peligroso como ya se dijo, por lo que respecta a su manipulación, produciendo quemaduras en la piel que no se curan fácilmente, requiriendo para su curación la aplicación de inyecciones subcutáneas de GLUTAMATO DE SODIO PARA SU NEUTRALIZACIÓN, además de copiosos lavados con agua aplicándose también soluciones superficiales de sales cuaternarias de amonio; en los ojos produce fácilmente la ceguera é inhalado aún en cantidades pequeñas produce EDEMA PULMONAR (tumefacción de la piel, producida por infiltración de Humor que constituyen las ampollas en el tejido celular).

Para su manejo seguro y adecuado, el ácido fluorhídrico anhidro y las soluciones acuosas de 60 a 70 % en cantidades grandes se utilizan en carros tanques y apegándose a técnicas especiales.

Una propiedad del ácido fluorhídrico que desde muy al principio atrajo la atención es la de atacar rápidamente al vidrio, reacción que produce tetrafluoruro de silicio ( $\text{SiF}_4$ ) gaseoso, entre otras sustancias. De aquí nació el empleo de soluciones que contienen ácido fluorhídrico para grabar el vidrio. Hoy se usa gran cantidad de ácido fluorhídrico en la fabricación de fluoruros, tales como el aluminio ( $\text{Al}$ ) y la criolita sintética ( para producir aluminio metálico), fluoruro de sodio ( usado como insecticida ), bifluoruro de sodio  $\text{Na}_2\text{F}_2$  ( para productos de lavandería ), multitud de otros fluoruros metálicos y muchos otros productos inorgánicos de flúor, como fluoroboratos y el ácido fluorosulfónico en la preparación de fluoruros metálicos para la purificación y la producción subsecuente de algunos metales, como uranio y el tantalio.

#### PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL FLUORURO DE HIDROGENO

##### PROPIEDADES FISICAS:

Las propiedades físicas del fluoruro de hidrógeno son semejantes a las de los otros haluros de hidrógeno, esto se puede ver en la comparación de la siguiente serie, en que el punto de ebullición anormalmente alto indica una diferencia de constitución:

PUNTOS DE FUSION Y DE EBULLICION

HALUROS DE HIDROGENO

EN GRADOS CELSIUS O CENTIGRADOS

	<u>HF</u>	<u>HCl</u>	<u>HBr</u>	<u>HI</u>
Punto de Fusión en °C .....	-83.0	-114.0	-87.0	-52.
Punto de Ebullición en °C .....	19.4	- 85.0	-66.0	-36.

La densidad del fluoruro de hidrógeno gaseoso indica que su peso molecular es mucho mayor que el correspondiente a la fórmula sencilla HF; en las densidades de los demás haluros de hidrógeno concuerdan bastante bien con los valores correspondientes a las fórmulas unimoleculares. Por consiguiente el ácido fluorhídrico está polimerizado. En estado líquido también las moléculas de ácido fluorhídrico están asociadas probablemente en forma de hexámero. En fase gaseosa existen polímeros en forma de cadena cíclica y abierta en equilibrio con moléculas de ácido fluorhídrico; éste equilibrio varía según la temperatura y la presión.

El peso molecular aparente del fluoruro de hidrógeno en equilibrio con el líquido es aproximadamente de 86.00 a -35 °C y de 67.00 a 10 °C.

Fórmula .....	HF
Peso Molecular .....	20.01
Punto de Fusión .....	-83.0°C
Punto de Ebullición .....	19.4°C
Peso Específico .....	0.988
Solubilidad en agua (de 0°C a 19.4°C) .....	ES INFINITA

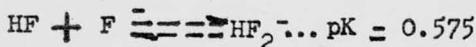
Capacidad Calorífica (Condiciones Estandar) .....	0.35 <u>Kcal.</u> Kg. °C
Viscosidad (a 0°C) .....	0.26 Centipoise. -ces.
Índice de Refracción .....	1.1574 a (5893 Å, 25°C)
Conductividad Eléctrica (a 0°C) .....	1.6 x 10 <sup>-6</sup> <u>mhe</u> cm.
Conductividad Eléctrica Específica .....	4.0 x 10 <sup>-4</sup> Ohmios <sup>-1</sup> / cm.
Temperatura Crítica .....	188°C ó 461°K
Presión Crítica .....	65.9 Kg./ cm <sup>2</sup>
Densidad Crítica .....	0.29 g/ cm <sup>3</sup>
Densidad (Líquido a 25°C) .....	0.9576 g/ml.
Densidad (Vapor saturado a 25°C) .....	3.553 g/l
Tensión Superficial en el Punto de Ebullición .....	8.6 Dina/cm <sup>2</sup>
Presión de Vapor a 25°C .....	17.8 Psia.
Calor de Fusión .....	1094.0 <u>caloría</u> mol
Calor de Vaporización .....	7460.0 <u>caloría</u> mol
Calor de Vaporización a 19.4°C .....	97.5 <u>caloría</u> g
Calor Específico, Cp. ( <u>para HF GAS a 25°C</u> ) .....	0.348 cal./g
Calor Específico, Cp. ( <u>para HF LIQUIDO a -10°C</u> ) ..	0.81 cal./g
Calor Específico, Cp. ( <u>para HF LIQUIDO a 0°C</u> ) ....	0.85 cal./g

Calor de Formación del HF LIQUIDO a 18°C ..... 71 Kcal./20 g. -  
20 gramos es el peso molecular del HF.

La Constante de Disociación de 20 a 25 °C para la reacción HF:



Para la reacción:



Calor de Disociación ( HF )<sub>6</sub>  $\rightleftharpoons$  6 HF .... 40.8 Kcal./ 20 g  
Calor de Disolución ..... 4.56 Kcal./20 g  
del HF LIQUIDO a 17 °C en 400 moles de agua.

Calor de Disolución ..... 11.56 Kcal./20 g  
del HF GASEOSO a 25°C en 400 moles de agua.

Constante Dieléctrica ..... 83.6 a 0°C  
Solubilidad a 5 °C ( % en peso ) ..... 2.54 en Benceno  
..... 1.80 en Tolueno  
..... 1.12 en Meta y Or  
to-Xileno  
..... 0.27 en Tetralina

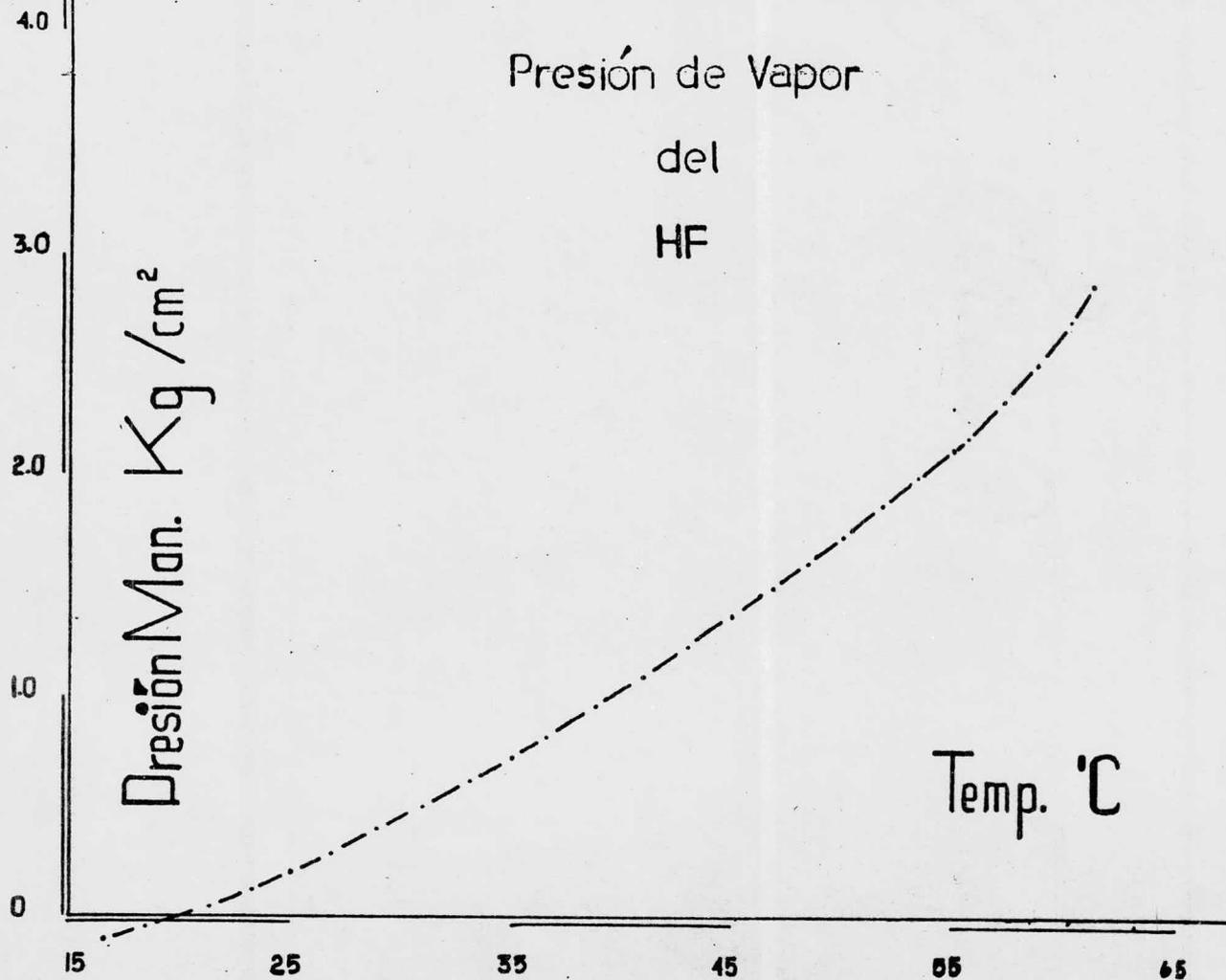


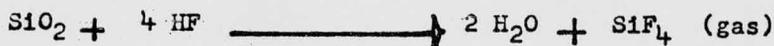
FIG. 3

## PROPIEDADES QUÍMICAS:

Es interesante que, como los demás haluros de hidrógeno, el fluoruro de hidrógeno forma con agua una mezcla de punto de ebullición constante, cuya composición es de 38.2 % en peso de HF y el punto de ebullición es 112.2 °C

Las propiedades del fluoruro de hidrógeno son similares a las de los demás haluros de hidrógeno, por cuanto la solución acuosa del fluoruro de hidrógeno tiene reacciones ácidas normales con metales que están por arriba del hidrógeno en la serie electroquímica así como con los óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales para formar sales. Si bien el ácido fluorhídrico es un compuesto de gran actividad química, en realidad es un ácido bastante DEBIL. En solución acuosa es comparable con el ácido acético (  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$  ), pues tiene constante de ionización aproximadamente de  $7.4 \times 10^{-4}$ . Las soluciones acuosas de los fluoruros alcalinos son fuertemente alcalinas por hidrólisis.

El ácido fluorhídrico se distingue de los demás ácidos en su propiedad de disolver la sílice y el ácido silícico, reacción que se aprovecha para grabar en vidrio, y en el laboratorio para descubrir fluór ó ácido silícico y para descomponer silicatos, la reacción se puede representar de la siguiente manera:



La velocidad de ésta reacción depende de la naturaleza y la finura del material silíceo, así como de la temperatura. Otra reacción notable del ácido fluorhídrico es su ataque contra el trióxido de

boro para formar ácido hidroxifluobórico y fluobórico.

Es característica la propiedad que tiene el ácido fluorhídrico - de formar complejos estables con fluoruros metálicos, ejemplos:  $\text{AgF} \cdot \text{HF}$ ;  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ;  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  y  $\text{KF} \cdot 2 \text{HF}$ . El ácido fluorhídrico - forma tres hidratos que se separan en estado sólido cuando se enfrían soluciones acuosas a menos de sus respectivos puntos de congelación, de la siguiente manera:

INTERVALO DE CONCENTRACION FRACCION MOLAR DE HF	INTERVALO DE CONGELACION EN $^{\circ}\text{K}$	HIDRATO ( FASE SOLIDA )
0.276 - 0.685	202.9 - 197.9	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$
0.685 - 0.776	197.9 - 171.7	$\text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{HF}$
0.776 - 0.883	171.7 - 162.2	$\text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{HF}$

El ácido fluorhídrico es un agente deshidratante muy activo, pero no deshidrata a los alcoholes primarios a temperaturas ordinarias ni tampoco deshidrata la acetona tan rápidamente como el ácido sulfúrico a la misma temperatura.

USOS DEL ÁCIDO FLUORHIDRICO (HF)

A continuación se mencionan algunos de los usos de ácido fluorhídrico (HF) :

- 1).- Para el grabado del vidrio debido a su particular propiedad de atacar la sílice con formación de tetrafluoruro de silicio, el cuál es muy volátil.
- 2).- En la fabricación de gases refrigerantes y propelentes.
- 3).- En la elaboración del fluoruro de aluminio.
- 4).- En la fabricación de productos fluorados, tales como el fluoruro de sodio y bifluoruro de amonio.
- 5).- En la manufactura del fluoruro de uranio.
- 6).- En la obtención de carbones para alumbrado a partir de antracita.

En los seis usos anteriores se utiliza fluoruro de hidrógeno y del siete al trece se utiliza como ácido fluorhídrico.

- 7).- Se usa como catalizador de alquilación para la obtención de gasolina para aviones de hélice.
- 8).- Para la fabricación del dodecibenceno, el cuál es materia prima base para la elaboración de detergentes.
- 9).- Puede ser usado como fluorurante directo en los sistemas de tratamiento de aguas potables.
- 10).- En la fabricación electrolítica del fluor elemental el cuál haciéndolo reaccionar con azufre elemental dá SF<sub>6</sub> gas con excelentes propiedades dieléctricas.

- 11).- En la obtención de peróxido de hidrógeno a partir de peróxido de sodio.
- 12).- En la obtención de gasolinas de alto octano él HF se usa como catalizador.
- 13).- El HF mezclado con bifluoruro de amonio se usa en la fabricación de pantallas de televisión; en la purificación de arena sílica por flotación, en la acidificación de pozos petroleros. El HF acuoso al 70 % se usa principalmente en él deslustrado de los bulbos de los focos incandescentes.

MERCADO

Hasta 1975 éste producto era de importación puésto que en nues-  
tro país no se producía.

Las importaciones efectuadas con anterioridad reportan que so-  
lo Petróleos Mexicanos (PEMEX) y CIDSA eran los únicos importado-  
res, correspondiéndole a PEMEX un 80 % del total de las importa-  
ciones.

Los países de procedencia del producto eran :

- 1).- Estados Unidos de Norteamérica con clave de importación -  
249 en la Secretaría de Industria y Comercio.
- 2).- Alemania Occidental con clave de importación 023 en la Se-  
cretaría de Industria y Comercio.
- 3).- Italia con clave de importación 386 en la Secretaría de -  
Industria y Comercio.

El orden presentado es él correspondiente al de importancia. -  
A continuación se describen las importaciones realizadas por -  
éstas dos empresas a partir del año de 1970 al año de 1974.

<u>PAIS</u>	<u>FRACCION</u>	<u>PESO BRUTO</u>	<u>VALOR</u>	<u>CANTIDAD</u>	<u>PERIODO</u>
023	2813-A001	538	125457	538	ENE-DIC- 1974
249	" "	159832	1485948	159827	" " "
249	" "	160370	1611405	160365	" " "
023	" "	4	33	4	ENE-JUN- 1973
023	" "	219	4801	219	" " "
249	" "	14933	112942	14933	ENE-DIC- 1973

<u>PAIS</u>	<u>FRACCION</u>	<u>PESO BRUTO</u>	<u>VALOR</u>	<u>CANTIDAD</u>	<u>PERIODO</u>
249	2813-A001	15154	117743	15152	ENE-DIC--- 1973
023	" "	51	857	51	ENE-DIC 1972
249	" "	34270	74509	34270	" "
249	" "	34321	75366	34321	" "
023	" "	114	1740	114	ENE-DIC 1971
249	" "	1458	14954	1458	" "
249	" "	1572	16694	1572	" "
249	" "	32198	44483	32198	ENE-DIC 1970
386	" "	32198	44557	32198	" "

Actualmente, la planta QUIMICA FLUOR, S.A. fabrica el ácido -- fluorhídrico anhídoro con una producción total de 70,000 Toneladas anuales, de la cuál sólo el 5 % lo vende a PEMEX y a CIDSA, el - 95 % restante es enviado a los E. U. A., específicamente a Bronws ville y Corpus Cristhi, Texas.

Esta exportación se debe a que la planta Química Fluór, S.A. - en Matamoros, Tamaulipas se instaló con el propósito de abastecer la gran demanda que de ácido fluorhídrico anhídoro, tiene a nivel mundial la planta de ácido fluorhídrico de Houston, Texas.

Nota : LOS VALORES ESTAN EXPRESADOS EN PESOS Y LAS CANTIDADES DE PESO EN KILOGRAMOS.

## DESCRIPCION DE LA PLANTA

El proceso de fabricación es de régimen continuo (ver diagrama 1 y 2 respectivamente), y utilizando únicamente materias primas nacionales, siendo éstas: el espato de flúor y el ácido sulfúrico

El espato de flúor debe de alcanzar un 97 % mínimo de pureza y poseer cierta granulometría muy fina para así poder fluír por gravedad, debiendo estar exento de azufre, sílice, carbonatos y humedad.

El ácido sulfúrico debe tener una concentración de 99.7 a 99.8 % .

El espato de flúor se carga con montacargas y transportadores de gusano del carro tolva en que se recibe, para que de ésta manera llegue al sistema de fluidización neumática, mediante el cual es enviado a un silo elevado para su almacenamiento y posteriormente ser enviado al reactor.

El ácido sulfúrico se bombea hasta tanques de almacenamiento desde la planta productora, para después enviarlo al reactor.

Ahora bien, el espato de flúor y el ácido sulfúrico son alimentados al reactor simultáneamente, estando éste provisto de una chaqueta externa de calefacción de 60 cm. de asbesto de espesor, por la cuál circulan gases de combustión y en el cuál se efectúa la reacción química produciéndose el fluoruro de hidrógeno caliente obteniéndose como subproducto el sulfato de calcio anhidro.

El sulfato de calcio generado en la reacción es extraído del reactor mediante un gusano transportador que lo envía a una fosa de residuos.

El fluoruro de hidrógeno gaseoso sale del reactor pasando a través de un filtro primario empacado con anillos de carbón en donde es detenido el espato de fluór, el sulfato de calcio y parcialmente la niebla de ácido sulfúrico, que fueron arrastrados por los gases, produciéndose así simultáneamente un reflujo interno mediante el cuál regresan estos compuestos al reactor; de aquí continúan a un refrigerador de tipo tubular, el cuál está enfriado por agua y en el que se condensa otra porción de niebla de ácido sulfúrico arrastrada produciéndose también disminución de temperatura de los gases, para después pasar al filtro secundario en donde se da una última rectificación a la pureza del gas por sólidos y neblina de ácido sulfúrico.

Del filtro secundario pasan los gases a un condensador el cuál también es de tipo tubular, utilizándose en éste caso salmuera a baja temperatura como medio de enfriamiento lo que permite su condensación y sobre-enfriamiento del HF líquido, pasando por último éste a los tanques de almacenamiento que están provistos con un serpentín de salmuera, con lo cuál se mantiene el HF a baja presión ( ver Fig. 3 Curva de presión de vapor contra temperatura ).

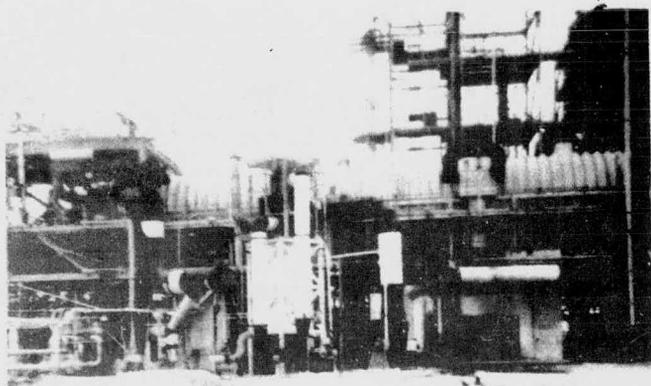
El HF que no logró condensar pasa a dos torres, siendo la primera un absorbedor de ácido sulfúrico el cuál actúa como solvente parcial del HF no condensado. El ácido sulfúrico con el HF absor-

-bido es enviado al tanque de alimentación para que de ahí pase -  
al reactor.

El fluoruro de hidrógeno que no pudo ser absorbido por él ácido sulfúrico es enviado a una torre absorbidora acuosa en donde - él HF remanente es absorbido en agua, la cuál posteriormente es - enviada a la fosa de residuos.

Finalmente mediante un eyector neumático se mantiene bajo vacío todo él sistema. Los residuos ácidos recogidos en la fosa son neutralizados mediante una lechada de cal, desechando dicho residuo a una laguna de sedimentación.

VISTA LATERAL DEL REACTOR PARA  
LA OBTENCION DE ACIDO FLUORHIDRICO



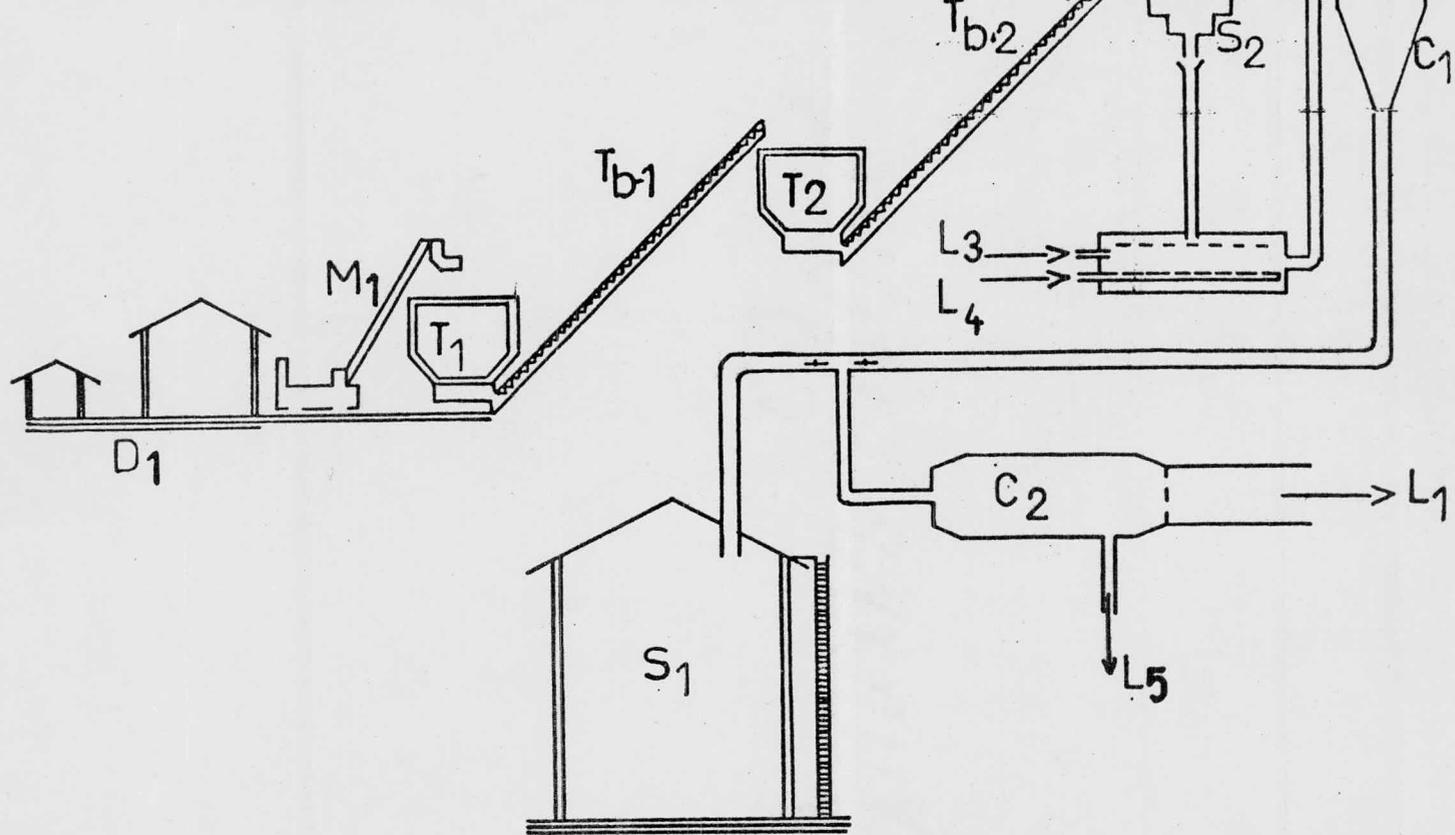
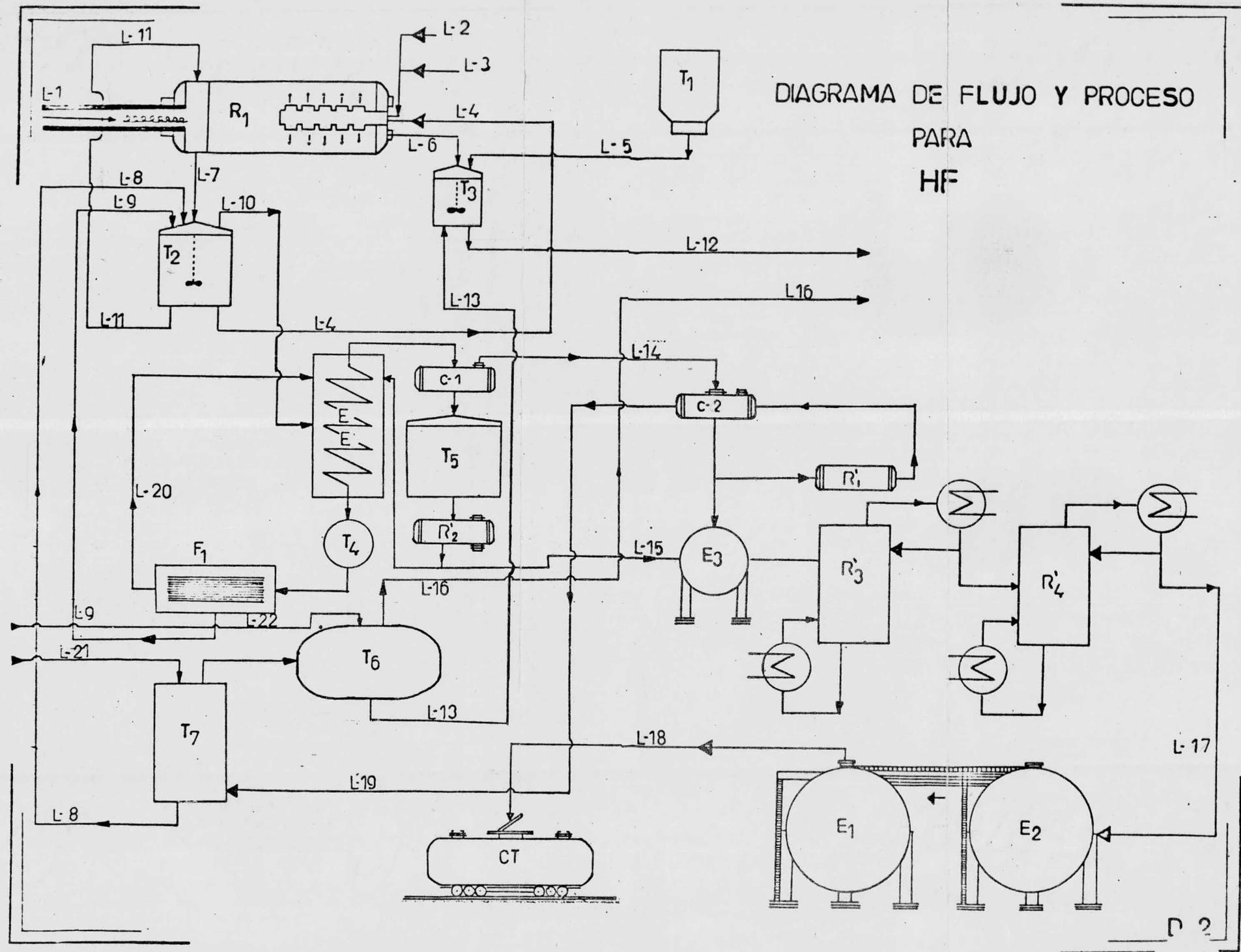


Diagrama de Proceso de la Fluorita

EXPLICACION DE LA SIMBOLOGIA UTILIZADA EN EL DIAGRAMA DE LA  
FLUORITA (  $\text{CaF}_2$  )

- $D_1$  .... Depósito de fluorita (  $\text{CaF}_2$  ).  
De 15 a 16 carros de FF.CC. diarios.
- $M_1$  .... Montacargas. Utilizados para llevar la fluorita desde el  
depósito (  $D_1$  ) hasta la tolva (  $T_1$  ).
- $T_1$  .... Tolva primaria acoplada a un molino rotatorio.
- $T_2$  .... Tolva secundaria acoplada a un molino rotatorio.
- $T_{b1}$  ... Transportador de banda primario.
- $T_{b2}$  ... Transportador de banda secundario.
- $S_1$  .... Silo de fluorita seca.
- $S_2$  .... Selector de fluorita bajo el principio de un tamizador.
- $C_1$  .... Ciclón separador.
- $C_2$  .... Criba rotatoria separadora de basura.
- $C_3$  .... Quemador de fluorita, desprende de la fluorita toda la -  
humedad presente.
- $L_1$  .... Fluorita seca y pura, para alimentarse al reactor.
- $L_2$  .... Salida de gases de combustión.
- $L_3$  .... Alimentación de aire al quemador.
- $L_4$  .... Alimentación de gas propano al quemador.
- $L_5$  .... Salida de basura desprendida de la fluorita.



EXPLICACION DE LA SIMBOLOGIA USADA EN EL DIAGRAMA DE FLUJO  
Y PROCESO PARA EL HF

R<sub>1</sub> .... REACTOR

Especificaciones:

Tubular de flujo continuo y endotérmico

Longitud (L) : 100 ft. = 33 m.

Diámetro (D) : 5 ft. = 1.5 m.

Giratorio, con 5 R.P.M.

Forrado con una chaqueta de asbesto de 60 cm. de espesor.

Con agitador de platino en forma de lanceta, con espreas  
y boquillas de oro.

Material de construcción: ALLOY - 20

Condiciones de operación:

Presión de operación ( P ) : - 2 pulgadas de agua

Temperatura mínima de operación ( T<sub>min.</sub> ) : 100°C = 373°K

Temperatura máxima de operación ( T<sub>max.</sub> ) : 250°C = 523°K

Carga de fluorita seca a operación ( C ) : 20 Ton./hr.

Vapor de P. A. S. y D. A. S. ( Planta de Acido Sulfúrico  
y Acido Sulfúrico Diluído ); SO<sub>3</sub> de P. A. S. mayor de --  
100 %. Con exceso de SO<sub>3</sub> para mantener la proporción equi  
valente en él reactor.

Reacción tipo endotérmica continua.

Tiempo de reacción: de 30 a 60 minutos ordinariamente.

C-1 ... Condensador primario.

C-2 ... Condensador secundario.

E-1 ... Esfera de almacén 1.

- E-2 ... Esfera de almacén 2, ambas con serpentín condensador, -  
Diámetro ( D ) = 30 m.
- E-E ... Enfriador por espreas.
- F-1 ... Filtro de carbón, retiene: azufre, fluorita, sulfato de -  
calcio y ácido sulfúrico.
- R'-1 ... Refrigerante de HF primario.
- R'-2 ... Refrigerante de HF secundario.
- R'-3 ... Torre de refinamiento primario de HF.
- R'-4 ... Torre de refinamiento secundario de HF.
- T<sub>1</sub> .... Tanque con lechada de cal para neutralización.
- T<sub>2</sub> .... Tanque de ácido sulfúrico diluido ( D. S. A. ).
- T<sub>3</sub> .... Tanque neutralizador.
- T<sub>4</sub> .... Tanque de bombeo.
- T<sub>5</sub> .... Tanque de crudos.
- T<sub>6</sub> .... Tanque de agitación, en él que se efectúa un lavado de --  
subproductos para evitar contaminaciones atmosféricas.
- T<sub>7</sub> .... Torre de absorción.
- L<sub>1</sub> .... Alimentación de fluorita seca ( 20 Ton./Hr. )
- L<sub>2</sub> .... Alimentación de vapor de la planta de ácido sulfúrico, -  
( P. A. S. ), concentración mayor a 100 %.
- L<sub>3</sub> .... Alimentación de SO<sub>3</sub> de la planta de ácido sulfúrico, --  
( P. A. S. ), concentración mayor a 100 %.
- L<sub>4</sub> .... HF gaseoso de regreso al reactor.
- L<sub>5</sub> .... Lechada de cal Ca(OH)<sub>2</sub> , para neutralización.
- L<sub>6</sub> .... Salida de CaSO<sub>4</sub> y HF del reactor.
- L<sub>7</sub> .... HF gaseoso del reactor.

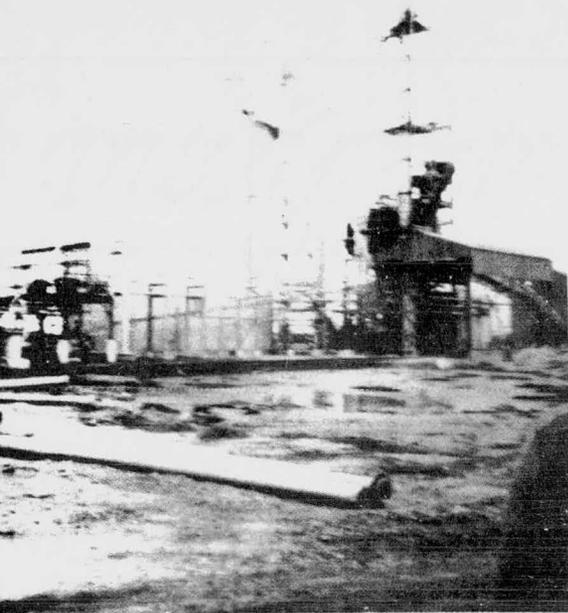
- L<sub>8</sub> .... A la planta de ácido sulfúrico diluido ( A. D. A. S. ).
- L<sub>9</sub> .... H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y SO<sub>3</sub> de los filtros.
- L<sub>10</sub> ... HF gaseoso.
- L<sub>11</sub> ... Acido sulfúrico diluido, ( D. S. A. )
- L<sub>12</sub> ... Sulfato de calcio ácido y agua a los depósitos de sedimentación.
- L<sub>13</sub> ... CaSO<sub>4</sub>
- L<sub>14</sub> ... HF condensado.
- L<sub>15</sub> ... HF líquido.
- L<sub>16</sub> ... Chimenea, gases a la atmósfera ( O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ).
- L<sub>17</sub> ... HF líquido, concentración mayor a 99.9 % ( PUHO ).
- L<sub>18</sub> ... HF anhidro a los carros tanques de FF.CC.
- L<sub>19</sub> ... HF gaseoso.
- L<sub>20</sub> ... Alimentación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 99.9 % de la planta de ácido sulfúrico ( P. A. S. )
- L<sub>21</sub> ... Alimentación de agua para lavado de sub-productos.
- CT .... Carro tanque para HF anhidro.

Capacidad del carro tanque de FF.CC. :

Peso Neto = 78, 000 Kg. ó 171,600 lb.

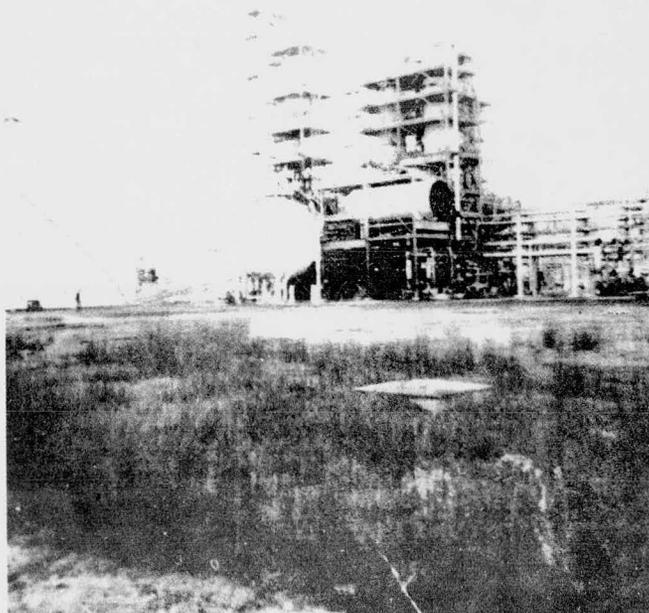
Material de tuberías, accesorios y demas equipo :

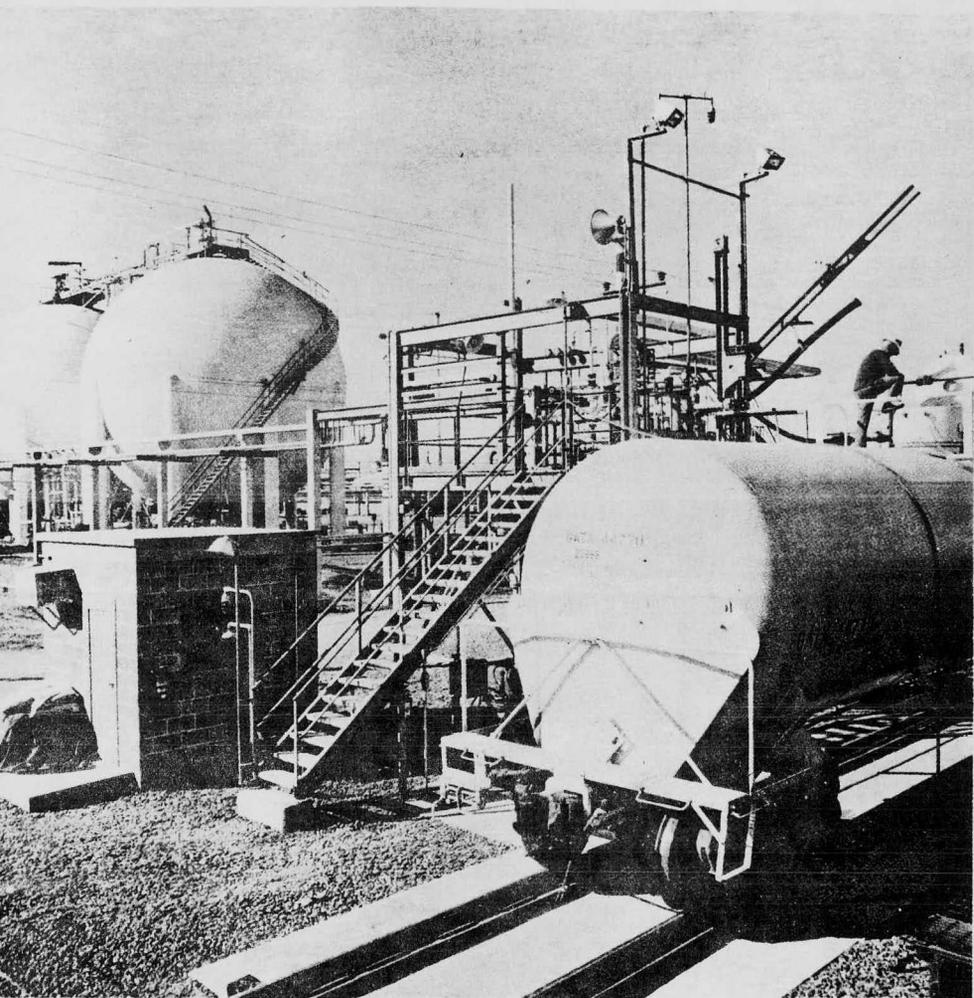
INCOLOY - 825



SILO DE FLUORITA  
SILO DE FLUORITA SECA  
(Ca F<sub>2</sub>)

EMODOR DE PROPANO  
PARA FLUORITA





ALMACENADO, ENVASADO, Y TRANSPORTE DE ACIDO FLUORHIDRICO  
(HF) ANHIDRO.

## FABRICACION

### DESCRIPCION DEL PROCESO DE FABRICACION DEL ACIDO FLUORHIDRICO

Aunque se han propuesto muchos métodos para fabricar fluoruro de hidrógeno, casi toda la producción del mismo procede de la reacción de espato de fluór y ácido sulfúrico:



En la fabricación de fluoruro de hidrógeno se ha usado ácido sulfúrico de 93 % juzgando a que cuánto más diluído es él ácido ( dentro del intervalo de 93 a 98 % ) tanto más líquida es la masa de reacción durante la mezclado inicial y tanto más fácil es la liberación de los valores de fluór del espato de fluór.

Hay dos factores importantes que contrarrestan ésta ventaja:

- 1.- El ácido sulfúrico diluído es mucho más corrosivo para él generador con él fluoruro de hidrógeno.
- 2.- Mayor cantidad de agua sale del generador de fluoruro de hidrógeno gaseoso, lo que acaso sea indispensable.

De ahí que en la práctica moderna se haya aceptado él ácido sulfúrico de 96 % como mínima concentración conveniente. El ácido sulfúrico de 98 % reduce la cantidad de agua introducida en él generador y acaso correa menos los materiales de construcción; pero la presión de vapor del ácido sulfúrico que aumenta rapidamente -

con la concentración de más de 98 % es de tal grado que salen cantidades excesivas de ácido sulfúrico del generador con él HF gaseoso, con lo cuál no solo se reduce la cantidad disponible para reaccionar con él espato de fluór, sino que tambien se contamina todo él HF producido ó parte de él, lo que depende del sistema de separación. Ademas aumenta la formación de ácido fluorosulfónico, que tambien tiene presión de vapor apreciable con lo cuál se reduce él ácido sulfúrico en la masa de reacción y se contamina él producto con aquel ácido.

El espato de fluór y fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) ó fluoruro de calcio debe alcanzar un 97 % de pureza y poseer cierta granulometría, muy fina para así poder fluír por gravedad, debiendo estar casi exento de azufre, sílice, carbonatos y humedad. El espato de fluór (fluorita), que hoy es la fuente más importante de fluór, es fluoruro de calcio que en su forma pura contiene:

48.7 % ..... Fluór

51.3 % ..... Calcio

De ordinario se presenta acompañado de cantidades variables de calcita y cuarzo y cantidades menores de esfalerita, galena, pirita y calcopirita. Como para fabricar HF se requiere espato de fluór tan puro como sea posible, es de suma importancia la separación de éstas impurezas. El espato de fluór para grado ácido es él más puro que se produce.

#### GRANULOMETRIA Y MALLEO DEL ESPATO DE FLUOR O FLUORITA ( $\text{CaF}_2$ )

El espato de fluór para producción de HF es un producto de flo tación en polvo muy fino cuyo análisis de cernido típico es él siguiente:

1 % queda sobre él tamiz # 100 ( de 100 hilos de pulgada )				
12 % queda sobre él tamiz # 200	"	200	"	"
30 % queda sobre él tamiz # 250	"	250	"	"
12 % queda sobre él tamiz # 325	"	325	"	"
45 % pasa por él tamiz # 325	"	325	"	"

Este análisis contiene entre 97.5 y 98.0 % de  $\text{CaF}_2$ ; 1.0 % máximo de  $\text{SiO}_2$ ; 0.05 % máximo de S.

El otro componente principal es él carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ )

La posibilidad de que la reacción:



continúe hasta grado máximo en operación industrial depende de la finura del espato de fluór, la concentración del ácido sulfúrico, la temperatura de la reacción ó él tiempo que se deja transcurrir para que llegue a su término la reacción y él grado en que se mezcla él ácido y él espato.

En general siendo constantes las demás condiciones, cuanto más fino es él espato de fluór, más fácil es la liberación de valores de fluór del espato, y en consecuencia, tanto mayor es él rendimiento. El espato de fluór de tamaño de tamices arriba indicado - se usa directamente para la elaboración de fluoruro de hidrógeno con buen rendimiento.

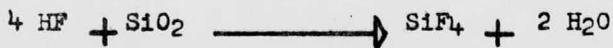
La razón entre él ácido sulfúrico y él espato de fluór introdu

-cidos en él generador de HF, rara vez es la razón estequiométrica exacta, pues según sea él costo relativo del espato de fluór y él ácido sulfúrico, se usa leve exceso del uno ó del otro.

En la práctica norteamericana, como él costo del espato de --fluór es aproximadamente 3.5 veces más que él ácido sulfúrico, pa--ra que sea económica la operación es indispensable él desprendi--miento máximo de fluór del espato y está justificado él uso de 5 a 10 % de exceso de ácido sulfúrico. Sin embargo, se ha de recono--cer que demasiado exceso de ácido sulfúrico origina la producción de un residuo de sulfato de calcio que tiende a ser muy fumante, a menos que se expulse él ácido sulfúrico del generador junto con él HF por medio de altas temperaturas de generación.

La reacción entre él fluoruro de calcio y él ácido sulfúrico --es endotérmica y, por tanto, es necesario suministrar calor para que la reacción llegue a su término en un tiempo razonable. Para lograr que se desprenda más de 98 % de fluór del espato, él tiempo de reacción es ordinariamente de 30 a 60 minutos a temperatura de 200 a 250°C, y él fluoruro de hidrógeno sale sale del genera--dor a temperatura de 100 a 150°C. Por supuesto se prefieren las --temperaturas mínimas de operación a que pueda obtenerse, para así tener buen rendimiento, a efecto de reducir cuanto sea posible la corrosión del generador.

Ademas de la reacción principal se efectúan otras en él genera--dor, de las cuales la más importante es la de la sílice del espato de fluór:



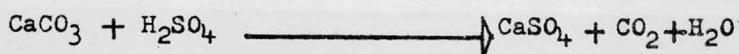
Puesto que la reacción es casi estequiométricamente completa -

se consume 1 1/3 gramos de ácido fluorhídrico por gramo de sílice que contiene él espato de flúor.

Esto entraña una merma de HF, pues él tetrafluoruro de sílice es de poco valor en comparación con él ácido fluorhídrico. Además si se recoge éste último en solución acuosa, la reacción origina una merma más de ácido fluorhídrico:



La reacción del carbonato de calcio en él generador resulta -- en un consumo improductivo de ácido sulfúrico:



De ésta manera se obtiene un gas que diluye él ácido fluorhídrico que sale del generador y que acaso origine dificultad por -- la formación excesiva de espuma en él generador.

Las reacciones provocadas por él azufre que se halla en él espato de flúor originan sulfuro de hidrógeno ó dióxido de azufre -- en él producto ácido, lo cuál es indispensable.

Otro resultado puede ser él depósito de azufre elemental en -- las tuberías de gas que salen del generador y que a la postre ocasiona su oclusión.

El primer equipo para generar ácido fluorhídrico fué simplemente una marmita ó retorta de plomo en que se calentaba una mezcla de ácido sulfúrico y espato de flúor hasta que se expulsaba la ma

por parte de fluoruro de hidrógeno, que era absorbido para formar una solución acuosa débil en recipientes de plomo. Luego se retiraba la retorta y se desintegraba y se sacaba la torta de sulfato de calcio antes de introducir una nueva partida.

El perfeccionamiento mecánico de los equipos generadores ha seguido un curso normal y lógico; se añadieron agitadores para conservar el sulfato de calcio en forma granulada a efecto de que fuera más completo el desprendimiento de fluoruro de hidrógeno y más fácil vaciar el generador. Se emplearon hierro colado y acero para construir los generadores con objeto de que se pudieran aplicar temperaturas mayores. Se construyeron generadores de mayor tamaño para obtener más producción.

Luego se construyeron generadores semicontinuos, en los cuales obtuvieron oleajes de gas generado al añadir nuevas partidas de espato de flúor y ácido a la mezcla que ya estaba en reacción. Intermitentemente se extraía el residuo de sulfato de calcio.

Estos adelantos culminaron en la construcción de dos tipos de generadores que hoy se usan comúnmente. Ambos se alimentan de modo continuo y automático con espato de flúor y ácido sulfúrico, y el fluoruro de hidrógeno que se genera se extrae continuamente lo mismo que el residuo de sulfato de calcio.

El primero de éstos tipos consta de un largo reactor fijo que tiene una sección transversal en forma de U y contiene un eje central que se extiende en toda la longitud y está provisto de espigas ó paletas mezcladoras y transportadoras.

El espato y el ácido se introducen continuamente a través de la cubierta de un extremo, y la masa de reacción se mezcla y se transporta al extremo contrario, de donde se expulsa por medio de un transportador helicoidal u otro mecanismo que no permita el escape de gas. El reactor está encerrado en una armadura refractaria que permite la aplicación de calor mediante la circulación de los productos de la combustión. En el reactor se mantiene una presión que va desde 25 a 50 mm de agua, hasta -2 pulgadas de agua para evitar la mezcla de aire con el fluoruro de hidrógeno, el cual suele salir por un tubo de acero que atraviesa la cubierta.

La salida de fluoruro de hidrógeno, puede estar situada en cualquier punto del reactor, pero es preferible que esté cerca del extremo de la alimentación, que es el punto de reacción máxima. El reactor se construyó de hierro colado o acero colado y las paletas mezcladoras son de alguna aleación de cromo y níquel rica en cromo, como la aleación 20. Estos reactores se construyeron hasta de 18 m, o más y tienen capacidad para 225 y 450 Kg. de espato de flúor.

El segundo tipo de reactor consta de un vaso cilíndrico horizontal de acero que gira sobre muñones a razón de 3 a 5 r. p. m., como un secador giratorio. El diámetro puede ser hasta de 1.80m y la longitud por lo general no pasa de 33 m. Los hornos de este tipo de la empresa I.G. FARBENINDUSTRIE, eran de 1.17 m. de diámetro interno por 9 m. de largo y tenían capacidad aproximadamente para 900 Kg. de espato por hora. El casco de acero y las planchas terminales eran aproximadamente de 28 mm de grueso; se usaba un -

orro interior reemplazable de acero, aproximadamente de 20 mm de espesor. El espató se introducía por medio de un transportador helicoidal axial en un extremo, y se añadía continuamente el ácido sulfúrico por el eje hueco del transportador. El residuo y el HF eran descargados axialmente en la extremidad opuesta en una campana fija provista de cierres mecánicos para impedir que entrara aire al reactor.

El ácido sulfúrico y el espató de flúor que originan el HF y que salía por las tuberías de acero que había en la parte superior de la campana, y el residuo de sulfato de calcio se sacaba por medio de un fuerte transportador helicoidal que lo llevaba a un tanque de lodo acuoso de donde se bombeaba a la cañería de desechos. Todo, excepto el engranaje de propulsión y los anillos de montaje, estaba incluido en un casco de revestimiento refractario. El reactor se calentaba con quemadores de gas exteriores, distribuidos en toda la longitud del horno. Estas unidades tienen capacidad para 8 a 10 toneladas por día de ácido fluorhídrico de 98% y son similares a los reactores de éste tipo que se usan en los E.U.A.

Como el fluoruro de hidrógeno que sale del generador contiene cantidades apreciables de ácido sulfúrico, tetrafluoruro de silicio y vapor de agua, fueron necesarios procedimientos para separar éstas impurezas a efecto de satisfacer las especificaciones del ácido fluorhídrico anhidro.

El procedimiento de de J. C. Lawrence, es característico de -

los que se inventaron como consecuencia de éstos requisitos más exactos.

En éste procedimiento se pasa fluoruro de hidrógeno, procedente de un reactor de agitación mecánica, por una torre con relleno para separar la mayor parte posible del ácido sulfúrico que acompaña al gas. Luego se enfría el gas y se condensa parcialmente en un refrigerador de tipo de trombón rociado por fuera con agua. El condensado que sale de ésta unidad contiene de 60 a 80 % de fluoruro de hidrógeno y entre 2 y 5 % de ácido sulfúrico; el resto es principalmente agua y de ordinario hay algo de ácido fluorosilícico. La temperatura de ésta operación de condensación hace que el gas de salida sea virtualmente ácido fluorhídrico anhídrico, que se recoge mediante la refrigeración y la condensación a 20 °C. El gas de respiradero procedente del condensador a baja temperatura es principalmente tetrafluoruro de silicio y ácido fluorhídrico - en cantidades casi estequiométricas para la formación de ácido fluorosilícico cuando se absorbe el gas de respiradero en agua de una torre de relleno, el ácido que se recoge en el refrigerador - condensador de trombón puede ser destilado en una torre con relleno ó en una torre ordinaria de bandejas construída de cobre. Si se gradúa debidamente la temperatura, sale por arriba ácido fluorhídrico anhídrico y queda un fondo de la concentración que se desee hasta aproximadamente 38 % en peso de ácido fluorhídrico.

La operación de separar fluoruro de hidrógeno de los gases -- que salen del reactor, la cuál antes era intermitente, se ha convertido en una operación continua.

Puesto que el ácido fluorhídrico es muy soluble en agua y tiene poca presión de vapor sobre soluciones diluidas, los primeros sistemas de separación constaban simplemente de bateas de plomo cubiertas que contenían agua solución ácida débil, en que eran absorbidos las fases al pasar sobre la superficie. Algún tiempo después se emplearon diversos diseños de torres de absorción, generalmente construídas de plomo. Los gases que iban a ser absorbidos pasaban sucesivamente por dos ó más torres y se usaban ventiladores cubiertos cubiertos de plomo para contrarrestar la resistencia a la corriente. Cada torre estaba prevista de un tanque de descarga en que se enfriaba el ácido y de donde se volvía a circular por la torre. El agua se introducía en la última torre de la serie. La acumulación de ácido en cada tanque de descarga hacía que refluiera hacia la torre precedente.

El ácido más fuerte que salía de la primera torre se mantenía normalmente en proporción de 60 % de ácido fluorhídrico, que era la concentración máxima que se despachaba en aquél entonces. La circulación de las soluciones de ácido en las torres se efectuaba por medio de elevadores de aire ó bombas construídas de plomo, caño de caucho vulcanizado ó carbón.

Al aumentar la demanda de ácido fluorhídrico anhídrido se inventaron sistemas en que se combinaban la absorción y la condensación, y los equipos para manejar ácido con 60 % ó más, de ácido fluorhídrico se fabricaron de acero. Con el uso de procedimientos de condensación se hizo cada vez más necesario evitar ó reducir -

cuanto fuese posible la presencia del aire en él fluoruro de hidrógeno, y se construyeron reactores apropiados.

Otra práctica ha sido el uso de una serie de condensadores verticales de acero, de casco y tubos, sucedida de absorbedores finales de agua revestidos por dentro de vulcanita para separar lo último del ácido fluorhídrico. Por ejemplo: en una planta de gas que sale del generador a 130 °C se reducía a 100 °C en los conductos de gas y era enfriado a 80 °C, en un refrigerador vertical de casco y tubos. En ésta unidad se condensaba muy poco fluoruro de hidrógeno, pero se separaba el polvo y algo de ácido sulfúrico. Luego se enfriaba el gas a - 30 °C en un segundo condensador tubular, en que se separaba entre 60 a 65 % del ácido fluorhídrico en forma de ácido de 75 a 86 % en 1 a 3 % de ácido fluorosilícico y 1 a 4 % de ácido sulfúrico. El gas se enfriaba hasta - 10 °C en un condensador y se obtenía de 10 a 15 % de ácido fluorhídrico en forma de ácido de 96 a 98 % que contenía 0.1 % de ácido sulfúrico y poco ó nada de ácido fluorosilícico. El 20 ó 25 % restante de ácido fluorhídrico se separaba en forma de ácido de 40 % que contiene de 6 a 10 % de ácido fluorosilícico y nada de ácido sulfúrico. El ácido procedente de los dos primeros condensadores se puede combinar y destilar para producir ácido fluorhídrico anhidro.

Se ha visto que muchas veces son engañosas las generalizaciones acerca de materiales de construcción cuando hay que manejar ácido fluorhídrico y sus soluciones acuosas, y se han de considerar como única guía fidedigna las pruebas de corrosión efectuadas

en el laboratorio. A pesar de esto se observado que algunos materiales fáciles de obtener son adecuados para ciertos casos específicos.

La existencia de impurezas, tales como los compuestos de azufre y el ácido fluorosilícico, y el grado de aireación la velocidad y la temperatura son consideraciones importantes. En la fabricación de ácido fluorhídrico hace mucho tiempo que se usan con buen éxito los generadores de acero, y las tuberías y demás partes que manejan los gases procedentes del generador pueden ser de acero si el fluoruro de hidrógeno que se condensa de estos gases contiene menos de 70 % de ácido fluorhídrico. Los ácidos más débiles deben ser manejados en materiales no ferrosos, tales como el carbón, plomo, bronce ó monel. El plomo es sensible al ácido fluorosilícico y no se puede usar cuando haya más de 2 ó 3 % de éste ácido. El monel es afectado desfavorablemente por la aireación y por los compuestos de azufre. El caucho natural y el neopreno son útiles para concentraciones de menos de 60 % de ácido fluorhídrico, y sobre todo de menos de 40 %. El cobre ha sido muy usual en la destilación de soluciones de ácido fluorhídrico anhidro. Las válvulas de acero con resguardo de monel son satisfactorias para el ácido fluorhídrico anhidro, y las válvulas de bronce con guarnición de monel son adecuadas para ácido fluorhídrico acuoso. Aunque gran variedad de materiales han tenido algún uso para la fabricación de juntas, el teflón ha sido sumamente satisfactorio, y las empaquetaduras de éste material para bombas y válvulas han surtido muy buen efecto.

En la TABLA II se veran las necesidades de materia prima, mano de obra y energía para producir ácido fluorhídrico.

TABLA II : NECESIDADES PARA LA FABRICACION DE ACIDO FLUORHIDRICO

Rendimiento, basado en $\text{CaF}_2$ .....	85 a 90 %
Rendimiento, basado en $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	75 a 85 %
Mano de obra para operaciones .....	11 a 16.5 <u>hombres-hr</u> tonelada
Mano de obra para reparaciones .....	11 a 16.5 <u>hombres-hr</u> tonelada
Electricidad .....	772 <u>Kilovatios-hora</u> tonelada
Combustible .....	1 804 500 <u>Kilocal.</u> tonelada
Agua .....	281 $\frac{\text{m}^3}{\text{tonelada}}$

## ANÁLISIS DEL ACIDO FLUORHIDRICO ANHIDRO ( HF )

El análisis típico del ácido fluorhídrico anhidro ( HF ) se presenta a continuación:

### ANÁLISIS QUÍMICO

ACIDO FLUORHIDRICO ( HF ) .....	99.0 a 99.3 %
DIOXIDO DE AZUFRE ( SO <sub>2</sub> ) .....	0.2 a 0.5 %
ACIDO FLUROSILICICO ( H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ) .....	0.05 a 0.1 %
ACIDO SULFURICO ( H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	0.05 a 0.1 %
AGUA ( H <sub>2</sub> O ) .....	0.08 a 0.12 %
RESIDUOS POR EVAPORACION .....	0.2 a 0.5 %

### ISTEMA DE MANEJO PARA EL ACIDO FLUORHIDRICO ANHIDRO ( HF )

Para manejar el ácido fluorhídrico anhidro se utilizan los siguientes medios:

- ).- Carros tanques con una capacidad de 37 toneladas.
- ).- Cilindros de 1 tonelada.
- ).- El HF acuoso al 70 % (otra presentación) se vende en tambores con forro interior de polietileno, con peso de 320 Kg.

El ácido fluorhídrico ultrapuro puede ser preparado por él pa de ácido fluorhídrico a través de un filtro de politetrafluoro tileno y cuando se congela en un tanque KEL - F, con nitrógeno -

líquido; cuando él ciclo se repite y él gas se introduce con agua conductiva en una botella de politetrafluoroetileno, resultando una solución de 50 %, solamente 0.002 ppm, de potasio (K) y de 0.000 08 ppm. de plomo (Pb).

OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES

FLUORURO DE CALCIO

El uso de la fluorita está aumentando en el mundo como materia prima básica en la expansión de las industrias, del acero, aluminio y fluoruros químicos industriales. En el futuro aumentará la demanda de fluorita de grado ácido, para la industria del aluminio, del fluoruro de hidrógeno y varias industrias químicas más.

El consumo de fluorita de grado ácido está creciendo en México, en éstos últimos años se han fabricado pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico a unos cuantos kilómetros al noreste de México, en Santa Clara, por FLUOR-MEX, un afiliado de Stauffer-Chemical Co. (Chemical and Engineering News, 1958 y 1959). La planta anterior clausuró, pero FLUOR-MEX está trabajando otra nueva y más grande, en la que se elaborará ácido fluorhídrico hidratado y anhídrido ( según R.M. Grogan, comunicación escrita, 1961 ). HALOCARBUIROS, S.A., propiedad de Stauffer Chemical Co., E.I. du Pont de Nemours, Co., y capitalistas mexicanos están construyendo una planta para elaborar productos de fluorocarbón en Santa Clara ( Chemical Week, 1960 ).

En 1960, La General Chemical Division, Allied Chemical Corporation, facilitó información técnica a Celulosa y Derivados de Monterrey, en 1961, para completar una planta elaboradora de ácido fluorhídrico é hidrocarburos fluorados par el consumo mexicano y el mercado latinoamericano ( Chemical and Engineering News, 1960 ).

La producción de fluorita de grado ácido en México está creciendo substancialmente debido a la instalación, en 1960, de dos nuevas plantas de flotación en Sonora- Coahuila, con una capacidad conjunta de 225 toneladas diarias.

La compañía minera Rio Colorado, filial de La General Chemical Division, Allied Chemical Corporation, está terminando la instalación de una planta de flotación nueva en Rio Verde, San Luis Potosí, con una capacidad de 200 toneladas diarias de mineral ( según C.T. Pierson, comunicación escrita, 1961 ).

La fluorita de grado ácido mexicana se ha estado adquiriendo cada vez en mayores cantidades por el Gobierno de Estados Unidos de Norteamérica, bajo los auspicios del programa de trueque del Departamento de Agricultura de E.U.A, en Coahuila; American Smelting and Refining Co., y Reynolds Metals, Co., en Eagle Pass, Texas, son las que efectúan el tratamiento de la fluorita citada.

Las reservas positivas probables y posibles de espato de fluór en los distritos visitados son suficientes para muchos años de producción. Si las explotaciones continúan es seguro que se encontraran nuevos yacimientos y se aumentará el área de los ya conocidos. La producción de fluorita de grado metalúrgico y de fluorita de grado ácido pepenada debe disminuir a medida que se agotan en los yacimientos las áreas con minerales de alta Ley. La de baja Ley se extrae para la producción de fluorita de grado ácido en las plantas de flotación.

Acausa del incremento en las necesidades de espato de fluór, especialmente en los E.U.A. , Canadá y México, la industria de

La fluorita mexicana se ha desarrollado enormemente y ha sido muy lucrativa durante los últimos ocho años.

Los métodos de explotación y tratamiento en los depósitos más grandes están adquiriendo eficiencia, y la industria continúa floreciendo aunque se enfrenta a mayores profundidades de extracción, disminuyendo en la Ley del mineral en muchos yacimientos, aumentando en los costos de laboreo, implementos y transporte, y a la gran competencia de España e Italia en los mercados estadounidenses de la costa del Este y los Grandes Lagos

ACIDO SULFURICO (  $H_2SO_4$  )

El ácido sulfúrico es otra de las materias primas fundamentales, para la elaboración del ácido fluorhídrico ( HF ), es un líquido oleoso, corrosivo e incoloro, que debe reunir ciertas características en su concentración para que pueda ser utilizado en la fabricación del ácido fluorhídrico.

El ácido sulfúrico siempre se ha considerado como el fundamento de la industria química inorgánica. El procedimiento que se utiliza para obtenerlo en la planta de ácido fluorhídrico, es el procedimiento de contacto, ya que es uno de los métodos más económicos para la obtención de ácido sulfúrico.

El procedimiento de contacto tuvo su origen en el registro de una patente, en 1831, por Peregrine Phillips.

La empresa Química Fluór aparte de producir ácido fluorhídrico también producirá ácido sulfúrico en una cantidad que no sobrepasa las 170, 000 toneladas por año, dicha producción será dividida en tres partes, un 50 % será para consumo propio de la planta, un 25 % será vendido a industrias químicas nacionales, y el 25 % restante será exportado al vecino país del norte.

Por otro lado el ácido sulfúrico producido en la planta de ácido fluorhídrico, es materia prima netamente mexicana, esto es de suma importancia, ya que al ser utilizadas materias primas nacionales nada más originan fuentes nuevas de trabajo y captación de divisas extranjeras al ser exportado.

ACIDO FLUORHIDRICO

El ácido fluorhídrico es un producto de suma importancia para la obtención de diversos compuestos químicos, a tal grado que la demanda de ácido fluorhídrico en México ha comenzado a crecer considerablemente viendose en la necesidad de la creación de una planta elaboradora de ácido fluorhídrico ( HF ), para satisfacer dicha demanda, la cuál se localiza en Las Rusias, Municipio de Matamoros, Tamaulipas y se denomina QUIMICA FLUOR S.A. de C.V., única en su ramo en nuestro país.

La empresa producirá, ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico, con un capital social que sobrepasa los 500 millones de pesos, para la construcción y operación de la planta fué suscrito por:

Minera Frisco, S.A. -----	33.00 %
E.I du Pont de Nemours and Co.--	33.00 %
Financiera Bancomer, S.A. -----	17.00 %
Comisión del Fomento Minero ----	17.00 %

Hoy en día nuestro país se enorgullece de decir que lo que hasta hace poco tiempo, quizá un año él ácido fluorhídrico era un producto de importación, él cuál con construcción de la planta Química Fluór, S.A. de C.V. se ha convertido de la noche a la mañana en un producto de exportación, y lo más importante es que se estan satisfaciendo las necesidades del país en cuanto se refieren al consumo de ácido fluorhídrico.

La producción de ácido fluorhídrico, será aproximadamente de 70, 000 toneladas por año y 170, 000 toneladas por año de ácido sulfúrico.

Y las exportaciones de la planta de producto terminado ascenderán a un costo de 320 millones de pesos anualmente.

Entre las muchas características que colocan a ésta nueva empresa a la vanguardia mundial en éste tipo de plantas, sobresale su operación " Cero Descarga de Contaminantes", lo cuál se consiguió mediante la inversión de aproximadamente 50 millones de pesos, en diversas clases de equipo destinado a ese fin.

Otra característica de esa moderna planta es la de haber abierto fuentes de trabajo, consumir materias primas nacionales y transformarlas en productos necesarios para la industria local ó para su exportación, con la beneficiosa captación de divisas extranjeras.

-\* B I B L I O G R A F I A \*-

1.- M. BARGALLO

Tratado de química inorgánica  
Editorial Porrúa, México, 1962

2.- J. JESUS PRADO, TESIS

La Fluorita  
Instituto Nacional para la Investigación de los  
Recursos Minerales - INIRM, 1960

3.- VAN ALSTINE E.R.

Investigación de los Principales Distritos de -  
Fluorita en México, Boletín No. 62  
Consejo de los Recursos Naturales no Renovables  
C.R.N.N.R.

4.- J.JESUS PRADO

La Fluorita, Boletín No. 1 - E  
Instituto Nacional para la Investigación de los  
Recursos Minerales, INIRM.

5.- E. DE LA R. GOMEZ

La Fluorita en 1973  
Memoria de la X Convención Nacional de la Asocia  
ción de Ingenieros en Minas y Metalurgicos Geólo-  
gos Mexicanos - 1973 - ( 529 ).

6.- F.L. DELGADO

La Fluorita

Asociación de Ingenieros en Minas Metalurgicos

Geólogos Mexicanos - 1964

7.- B.R. HERRERA

El aprovechamiento de los Recursos Mineros Mexicanos  
él Caso de la Fluorita.

8.- G. SCHULZE

Los yacimientos de la Fluorita de Buenavista y La Encantada  
Estado de Coahuila.

Boletín No. 33 INIRM

9.- D.I. MARTINEZ

Viabilidad de los Proyectos Mineros de Fluorita.

Memoria de la X Convención Nacional Asoc. Ing. Min. Metal.

Geol. Mex. - 1973 - 529, 541

10.- Jr. ARAUJO

Construcción de la Planta de Fluorita de la Minera

EL FRISCO, S.A.

San Francisco del Oro, Coah.

11.- G.M. MUÑOZ

Explotación de la Fluorita en él estado de Guanajuato.

12.- KIRK - OTHMER

Enciclopedias de Tecnología Química  
Tomo VIII, U.T.E.H.A.

13 SNELL - ETTRE

Encyclopedia of industrial chemical analysis  
Vol. - XIII

14.- REVISTA DEL INSTITUTO MEXICANO DE INGENIEROS QUIMICOS

IMIQ, Sep. - 1971

Fabricación del Acido Fluorhídrico Anhidro.

15.- Anuario Estadístico de Comercio Exterior de los

Estados Unidos Mexicanos

Acumulado - Comite - X , de Enero a Diciembre

Años, de 1970 a 1974, S.I.C.

16.- Anuario Estadístico de Comercio Exterior de los

Estados Unidos Mexicanos.

S.I.C. , Año de 1974