

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



ACIDO FOSFORICO



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

JOSE IGNACIO SAN JOSE ALCALDE

MEXICO, D. F.

DIC. DE 1969



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

JURADO QUE REVISÓ Y APROBÓ LA PRESENTE TESIS:

PRESIDENTE Ing. ENRIQUE RAFAEL TRUJANO

VOCAL Ing. ROLANDO MONTENAYOR ESTRADA

SECRETARIO Ing. LUIS VERGARA AMERSON

SITIO EN EL QUE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

Bibliotecas: de Monumento Mexicano, S.A., de la Universidad Iberoamericana, de la Torre de Ciencias de la U.N.A.M., de la Facultad de Química de la U.N.A.M. y Benjamín Franklin.



SUSTENTANTE:

JOSE IGNACIO SAN JOSE ALCALDE

ASESOR DEL TRABAJO:

Ing. ROLANDO MONTENAYOR ESTRADA

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MI NOVIA

CONTENIDO

CAPITULO I	INTRODUCCION	pag. 1
CAPITULO II	PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS	3
	Clasificación de fosfatos	4
	Acido ortofosfórico	5
	1.- Constitución	5
	2.- Punto de Congelación	10
	3.- Punto de Fusión	13
	4.- Punto de Ebullición	14
	5.- Densidad	16
	6.- Viscosidad	21
	7.- Índice de Refracción	22
	8.- Conductividad Eléctrica	23
	9.- Hidrólisis	26
	10.- Conductividad Térmica	28
	11.- Disociación en agua	28
	12.- Curvas de Titulación	30
	13.- Calor latente	32
	14.- Calor de Concentración	32
	15.- Calores de Formación	35
	16.- Propiedades Molares Parciales	35
	17.- Calor Específico	35
	18.- Voltaje Molar Parcial	37
	19.- Calor de Fusión	38
	20.- Calor de Neutralización	38
	21.- Velocidad de Difusión	38
	22.- Coeficiente de Expansión Cúbica	39
	23.- Datos Raman	39
	24.- Magnetismo Nuclear - Espectro de Resonancia	39
	25.- Espectro Infrarrojo	41
	26.- Datos Rayos X	41
	27.- Características Químicas	41
	Consideraciones Generales	41
	Cristalización	44
	Acidez Relativa	44
	Acido Pirofosfórico	45
	1.- Constitución	45
	2.- Punto de Congelación	46
	3.- Punto de Fusión	47
	4.- Punto de Ebullición	47
	5.- Índice de Refracción	47
	6.- Conductividad Eléctrica	48
	7.- Hidrólisis	48
	8.- Disociación en agua	48
	9.- Curvas de Titulación	49
	10.- Calor de Formación	49
	11.- Calor de Solución	49
	12.- Calor de Neutralización	50
	13.- Calor de Fusión	50
	14.- Características Químicas	50

Acido Tetrafluorico	pag. 51
1.- Color de Liberación	51
2.- Punto de Condensación	52
3.- Punto de Ebullición	52
4.- Índice de Refracción	53
5.- Conductividad Eléctrica	53
6.- Hidratación	54
7.- Calor de Hidratación	54
8.- Color de Formación	54
9.- Color de Sublimación	55
10.- Color de Neutralización	55
11.- Color de Transformación	55
12.- Características Químicas	55
Acidos Polifluoricos	56
Fructosidos Múltiples y Químicos	61
Yodación de los Acidos Condensados	62
Cloración de los Acidos Condensados	65

CAPITULO III

EFECTOS DE LA PURIFICACION	67
Eliminación de Impurezas	69
1.- Por reposo	69
2.- Eliminación de Alúmina por calentamiento	69
3.- Eliminación por calentamiento	70
4.- Separación Centrifuga	70
5.- Por Dializamiento Continuo	70
6.- Neutralización con bases fosfóricas	71
7.- Neutralización con un Alkali	71
8.- Adición de Sales de Potasio	72
9.- Empleo de Agentes Clarificantes que contienen Silicofluoruros	72
10.- Clarificación empleando Boro	73
11.- Empleo de Agentes Clarificantes y Flocculantes	74
12.- Eliminación del Ión Hierro empleando Ión Cloruro y Fosfato de Sodio	74
13.- Empleo de Agentes Clarificantes Orgánicos o Inorgánicos	75
14.- Agentes Clarificantes Anfílicos	76
15.- Empleo de Carbón Activado	77
16.- Proceso de Extracción con Solventes	78
17.- Eliminación de Fierro y Arsénico con Sulfuro de Hidrógeno	79
18.- Eliminación de Alúmina con Silicio	80
19.- Otros Métodos	80
Suspensión de Impurezas	
Inhibición de la Precipitación de las Impurezas	82
1.- Empleo de Azúcar	82
2.- Empleo de Acido Sulfúrico	83
3.- Empleo de Agentes Quelantes	83
4.- Empleo de Iones Fosfato	84
5.- Empleo de Derivados de Piridina	84
CORRECCION	86
Consideraciones Generales	86
Resultados de Pruebas	87

CAPITULO IV

Técnicas para evitar la Corrosión	pag. 91
1.- Empleo de Inhibidores	92
2.- Empleo de Abatidores de la Viscosidad y del Punto de Congelación	93

CAPITULO V

OXIDACION	
Consideraciones Generales	95
Otención en el Laboratorio	97
Otención en la Industria	97
1.- Obtención a partir de Fósforo elemental	97
2.- Acido Superfosfórico a partir de Fósforo elemental	102
3.- Acido Fosfórico de Vía Húmeda	103
Proceso al Dihidrato	108
antorias primas	109
contenido de P ₂ O ₅	112
formación de semihidrato	112
acidulación	112
a.- Sistema múltiple de tanques	114
b.- Sistema Durr-Cliver	115
c.- Un solo tanque Fisons	120
d.- Un solo tanque U.C.B.-St Gobain	122
e.- Un solo tanque Prayon	124
f.- Un solo tanque Chemical & Ind.	124
Enfriamiento	126
a.- Empleo de aire	127
b.- Empleo de vacío	129
Formación de Espuma	131
Filtración	133
a.- Filtro de Charolas Viajantes	134
b.- Filtro de Charolas Giratorias	136
c.- Filtro Horizontal Rotatorio	136
Proceso a la Anhídrita	139
Knoden y Grolbinski	139
Nordbergren	141
Foot	145
Devinea	147
Tennessee Valley Authority	150
Proceso al Semihidrato	151
Singmaster & Broyer	153
Nissan	155
Mitsubishi	157
Nipon Kokan	158
Foot	160
Conversión a Anhídrita	162
De Espuma de la TVA	163
Otros Procesos	166
Consideraciones Generales	166
Acidulación con Acido Clorhídrico	167
Israel Mining Industries	167
Dow Chemical Company	171
Acidulación con Acido Nítrico	171

CAPITULO VI	CONCENTRACION	pag. 181
	Consideraciones Generales	181
	A.- Separación a Vacío	182
	Proceso Convencional	182
	Proceso Struthers	182
	B.- Método de Contacto Directo	185
	Forma de Molécula Ascendente	185
	Concentrador de Vapor	187
	Condensación Ascendente	190
CAPITULO VII	ACIDO SULFUROSO	192
	Consideraciones Generales	192
	A.- Proceso de Oxidación Intermidida	199
	Proceso I.A.	199
	Proceso Collier Carbon & Chemical	202
	Mitsubishi y Wilson	205
	Occidental Agricultural Chemicals	205
	Armour	210
	B.- Proceso de Oxidación a Vacío	213
	Stauffer Chemical Co.	213
	Superior Sulmon	214
CAPITULO VIII	SUBIMOCULOS Y SU RECUPERACION	215
	Disponición o Recuperación del Yodo	215
	Conversión a Sulfato de Yodo	215
	Conversión a Flúor	219
	Proceso Giulini	219
	Proceso I.S.I.	219
	Recuperación de Sódic	220
	Consideraciones Generales	220
	Proceso Mérieux	223
	Proceso Swift Kerr Cliver	224
	Recuperación de Iodo	227
	Proceso International Minerals & Chemical	227
CAPITULO IX	IDENTIFICACION Y ANALISIS	232
	Métodos de análisis	234
	Determinación de Sódic	234
	Determinación de Hierro	237
	Determinación de Arsénico	239
	Determinación de Aluminio	241
	Determinación de Calcio	245
	Determinación de Magnesio	247
	Determinación de Silicio	249
	Determinación de Sódic	250
	Determinación de Plomo	253
	Determinación de Cloruros	255
	Determinación de Azufre	256
	Determinación de Nitratos	257
	Determinación de Sodio y Potasio	258
	Determinación de Metales Pesados	259
	Determinación de Fosfatos alcalinos	259
	Determinación de Ácidos Volátiles	259
	Determinación de Substancias Reductoras	259

INDUSTRIA

La primera producción comercial del ácido fosfórico de vía húmeda fue, probablemente, cerca de 1850, cuando se empleó como intermediario en la obtención del cloruro; en la situación actual el cloruro se emplea para obtener el ácido fosfórico, lo cual resulta en una interesante invención. También se empleó como intermediario en la obtención de bicarbonato de sodio. Pero no fue sino hasta 1870-72, en Alemania, cuando se empleó en la fabricación de fertilizantes.

Lytt y Fritch (1880) fueron los primeros en describir los procesos intermitentes empleados en la fabricación y concentración del ácido fosfórico de vía húmeda, en los cuales se empleó digestores de madera recubiertos con plomo y charolas de filtración de madera.

La fabricación y el uso de los filtros prensa se llevó a cabo entre los años de 1880 y 1915.

La concentración se efectuaba, en charolas de piedra o recipientes recubiertos con plomo, mediante calentamiento directo; posteriormente se empleó serpentines de plomo calentados con vapor.

Sin embargo, no fue sino hasta los años de 1915 o 1920 cuando el proceso se llevó a cabo en forma continua, con la aplicación de decantación a contracorriente. La obra de Kerr dio la primera en emplear agitación, introduciendo una corriente de aire en el sistema de reacción. Empleó espumaderas en los cuales utilizaba el lavado a contracorriente.

En esta fecha se logró mejorar la concentración del ácido que se obtenía en los procesos intermitentes y que no era superior al 15% de P_2O_5 . Las concentraciones que se alcanzaron fueron del orden de 22 a 25% de P_2O_5 .

Kohler, en el año de 1902, describió el uso de filtros Cliver con lavado a contracorriente y con recirculación de suspensión. Se alcanzaron concentraciones de 30 a 40% de P_2O_5 . Este tipo de planta se construyó en los años de 1915 al 30. Durante este último período se llevó a cabo un considerable trabajo para mejorar las etapas de digestión y filtración.

En el año de 1904, Schindler patentó un proceso (U.S.P. 1,667, 979) que involucraba la adición de la roca húmeda con ácido fosfórico. Su ventaja debida a que se evitan deficiencias en el equipo para molida seca. Se reconoció la ventaja de humedecer la roca fosfórica con ácido fosfórico antes del ataque con ácido sulfúrico.

En 1930 Sordani patentó un proceso (U.S.P. 1,776, 595) en donde controlando las condiciones de temperatura y concentración, se obtiene la precipitación del sulfato de calcio en la forma de hemihidrato, obteniendo un ácido fosfórico de 40 a 50% de P_2O_5 .

Por la misma fecha la obra de Kerr junto con Kiljanroth trabajaron sobre la precipitación del sulfato de calcio en la forma de hemihidrato y posteriormente la reacción directa para obtener ácido fosfórico de --

Determinación de Color APHA	pag. 259
Determinación de la Turbiedad	260
Determinación del Índice de Refracción	260
Determinación de la Densidad	260
Determinación de la Viscosidad	260

CAPITULO X

APLICACIONES	261
Cerámicas y Refractarios	261
Alimentos	261
Resistencia a la Flama y al Calor	262
Tratamiento de superficies Metálicas	263
Síntesis Orgánica y del Petróleo	267
Misceláneas	272
Fabricación de Fosfatos	272
Aplicaciones de los Fosfatos	273

CAPITULO XI

PROCEDIMIENTOS Y PRECAUCIONES PARA EL MANEJO Y ALMACENAMIENTO	275
Almacenamiento	275
Procedimiento de Carga y Descarga	277
Equipo de Protección Personal	281
Limpieza y Reparación de Equipo	281
Manejo de Residuos	282
Toxicidad y Cuidados	283

BIBLIOGRAFIA

284

INTRODUCCION

La primera producción comercial del ácido fosfórico de vía húmeda fue, probablemente, cerca de 1790-92, en que se empleó como intermediario en la obtención del fósforo; en la situación actual el fósforo no emplea - para obtener el ácido fosfórico, lo cual resultan en una interesante invención. También se empleó como intermediario en la obtención de bicarbonato de sodio. Pero no así sino hasta 1870-72, en Alemania, cuando se empleó - en la fabricación de fertilizantes.

Lytt y Vritch (1880) fueron los primeros en describir los procesos intermitentes empleados en la fabricación y concentración del ácido fosfórico de vía húmeda, en los cuales se usaban digestores de madera recubiertos con plomo y charolas de filtración de madera.

La fabricación y el uso de los filtros prensa se llevó a cabo entre los años de 1880 y 1915.

La concentración se efectuaba, en charolas de piedra o recipientes recubiertos con plomo, mediante calentamiento directo; posteriormente se empleó serpentines de plomo calentados con vapor.

Sin embargo, no fue sino hasta los años de 1915 a 1920 cuando el - proceso se llevó a cabo en forma continua, con la aplicación de decantación a contracorriente. La compañía Kerr fue la primera en emplear agitación, - introduciendo una corriente de aire en el sistema de reacción. Empleó espigadores en los cuales utilizaba el lavado a contracorriente.

En esta fecha se logró superar la concentración del ácido que se obtenía en los procesos intermitentes y que no era superior al 15% de P_2O_5 . - Las concentraciones que se alcanzaron fueron del orden de 22 a 25% de P_2O_5 .

Weber, en el año de 1932, describió el uso de filtros Oliver con la veda a contracorriente y con recirculación de suspensión. Se alcanzaron - concentraciones de 30 a 32% de P_2O_5 . Este tipo de planta se construyó en - los años de 1915 al 35. Durante este último período se llevó a cabo un considerable trabajo para mejorar las etapas de digestión y filtración.

En el año de 1923 Luchanbleikner patentó un proceso (U.S.P. 1,667, 549) que involucraba la molienda de la roca húmeda con ácido fosfórico. Fue ventajoso debido a que se tenían deficiencias en el equipo para molienda seca. Se reconoció la ventaja de humedecer la roca fosfórica con ácido fosfórico antes del ataque con ácido sulfúrico.

En 1930 Hordemeron patentó un proceso (U.S.P. 1, 776, 595) en donde, controlando las condiciones de temperatura y concentración, se obtuvo la - precipitación del sulfato de calcio en la forma de hemihidrato, obteniendo un ácido fosfórico de 40 a 50% de P_2O_5 .

Por la misma fecha la compañía Kerr junto con Liljenroth trabajaron sobre la precipitación del sulfato de calcio en la forma de semihidrato y posteriormente la reacción húmeda para obtener ácido fosfórico de -

40% de P_2O_5 y el dihidrato. Este proceso no fué de gran éxito comercial, sino hasta hace poco, pero se hizo patente la necesidad de controlar el contenido de $CaSO_4$ durante la cristalización.

Fue Weber, en el año de 1924, el que descubrió la forma de controlar el exceso de $CaSO_4$, por medio de la recirculación de la suspensión (U.S.P. 2, 029, 037). Obteniendo como resultado un control de la forma y tamaño de los cristales de sulfato de calcio que se formaban en la suspensión.

Howard, en 1926, patentó el uso de aire de enfriamiento en contacto con la suspensión para llevar a cabo el control de la temperatura (U.S.P. 2, 062, 833).

Aunque los intentos para producir un ácido fosfórico de concentración superior a 30 - 35% de P_2O_5 , no fueron alcanzados ni no hasta el año de 1950, cuando Legal, Tongue y Light en una patente asignada a la Division Chemical Corporation (U.S.P. 2, 604, 322) obtuvieron un ácido de 40 a 50% de P_2O_5 y un sulfato de calcio anhidro, sin necesidad de una etapa de concentración, manteniendo la temperatura de operación en un intervalo alto.

Quizá el desarrollo más significativo fueron las mejoras que se obtuvieron en la etapa de filtración, en los años de 1930 a 1960, con etapas múltiples de lavado a contracorriente, que reemplazaron a los filtros de tambor y a los decantadores. Se cuenta con una diversidad de tipos de filtros para diferentes necesidades.

A partir de 1930 se desarrolló la etapa de concentración en la cual se han obtenido ácidos que alcanzan una concentración de 90% de P_2O_5 . Los principales métodos de concentración, desarrollados durante este período, son la evaporación a vacío y la evaporación mediante combustión sucesiva (el iniciador fué la compañía Clark-Mahoning Co.).

Como se ha podido notar, la tendencia de la industria, debido al crecimiento de la industria de los fertilizantes, se ha enfocado hacia el desarrollo de mejoras al proceso para obtener un ácido fosfórico más barato y de mejor calidad. Sin embargo, hasta hace poco tiempo, se ha presentado una revolución sobre la obtención del ácido fosfórico. En ciertas publicaciones técnicas se dice a conocer dos nuevos procesos para la obtención del ácido fosfórico, los cuales se apartan del proceso tradicional para obtener un ácido fosfórico de pureza y concentración mayores. La diferencia de estos métodos, comparada con el proceso convencional, es que la acidulación de la roca fosfórica se lleva a cabo con ácido clorhídrico o nítrico, la separación del ácido fosfórico se hace por medio de extracción orgánica.

Estos últimos procesos son convenientes en lugares en donde el azufre cuesta más y en donde el ácido clorhídrico y el ácido nítrico se tienen como materias primas de un bajo costo, que pueden ser subproductos de otras plantas químicas.

En este trabajo se presenta un estudio bibliográfico exhaustivo sobre los diferentes procesos de obtención y por lo tanto sirve como base para los estudios que se quieren hacer sobre mejoras al proceso o como evaluación de los diferentes métodos en la selección del más práctico.

CAPÍTULO II

PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS

El ácido fosfórico que se obtiene comercialmente es el ácido ortofosfórico. Es el más fácil de preparar.

Existen cuatro clases de ácido fosfórico: Orto, Piro, Meta y Poli.

El primero en preparar el ácido fosfórico fue Robert Boyle, quien demostró que la acción del agua sobre los productos de la combustión del fósforo dan un líquido con propiedades ácidas.

Desde hace tiempo se conocen tres formas del ácido fosfórico; una de éstas fue preparada por Boyle y Largent, cuya sal de sodio daba un precipitado amarillo con el nitrato de plata; el segundo fue preparado por -- Clark, en 1827, por calentamiento del fosfato ordinario, la sal de sodio da un precipitado blanco con el nitrato de plata; el tercer tipo fue obtenido por Berzelius, por calcinación completa del ácido fosfórico, la sal de sodio da un precipitado blanco con el nitrato de plata y a diferencia de las otras dos formas muestra una solución acuosa de albúmina.

Posteriormente se encontró que la diferencia entre estos tipos de ácidos es su contenido de agua (Graham 1.33) definiéndose que la relación que existe es la siguiente: para el Orto, $3H_2O \cdot P_2O_5$; para el Piro, $2H_2O \cdot P_2O_5$ y para el Meta $H_2O \cdot P_2O_5$. Si mismo Graham también encontró que cuando los ácidos se saturaban con una base se obtenían tres series de fosfatos; una serie contenía un equivalente de la base por equivalente del anhídrido (fosfato primario), una segunda serie contenía dos equivalentes de la base por un equivalente del anhídrido (fosfato secundario) y la tercera serie contenía tres equivalentes de la base por uno de anhídrido (fosfato terciario).

Todos los fosfatos pueden ser representados estequiométricamente como una combinación de óxidos, así: Na_2HPO_4 puede escribirse $2Na_2O \cdot H_2O \cdot P_2O_5$ y $Na_2P_2O_7$ como $5Na_2O \cdot 3P_2O_5$. La relación (R) de los óxidos catiónicos (tales como Na_2O , CaO , etc., incluyendo al agua) a los óxidos aniónicos (como P_2O_5) determina el tipo de fosfato. Si la relación molecular de los óxidos catiónicos, por ejemplo $(Na_2O + H_2O + CaO + \dots) / P_2O_5$ es de tres, la sustancia es un ortofosfato. Si cae entre uno y dos, la sustancia es un polifosfato. Si la relación es exactamente dos, es un pirofosfato (dipolifosfato). Para una relación de exactamente uno, es un metafosfato. Si la relación cae entre uno y cero, la sustancia es un ultrafosfato. Todas estas relaciones aparecen en la tabla siguiente.

La fórmula de polifosfatos $M_n \cdot nH_2O \cdot (n-1)P_2O_5$, en donde M es un metal univalente, merece una atención. Para un valor de $n=0$ la fórmula representa el óxido del metal; si $n=1$ no tiene un ortofosfato. Para $n=2, 3, \dots$ representa un polifosfato normal, piro, tripoli, etc.. Cuando n empieza a ser muy grande la fórmula del polifosfato empíricamente llega a caer en los metafosfatos. Algunos autores prefieren llamar a las cadenas largas de polifosfatos pirofosfatos un lugar de metafosfatos agrupados. Sin embargo, para anillos con átomos de oxígeno y de fósforo alternados, la ng

-nomenclatura de los metafosfatos no admite dudas y la relación H_2O/P_2O_5 es igual con 1.

CLASIFICACION DE FOSFATOS

relación de ácidos, n'	Nombre	Fórmula general de la sal de agua normal	Estructura
0	pentóxido de fósforo	$(P_2O_5)_n$	moléculas de P_2O_5 ó estructuras continuas
entre 0 y 1	ultrafosfatos	$(xH_2O)_y P_2O_5$ para $0 < x < 1$	cadena interconectada y/o anillos
1	metafosfato	$Na_n(PO_3)_n$ $n = 3, 4, \dots$	anillos (o cadenas extremadamente largas)
entre 1 y 2	polifosfato	$Na_{n+1}P_nO_{3n+1}$ $n = 2, 3, 4, 5, \dots$	cadena
2	pirofosfato	$Na_4P_2O_7$	dos átomos de fósforo
entre 2 y 3	mezclas de piro y orto fosfatos	-	-

Estructuras simples

3	ortofosfatos	Na_3PO_4	un átomo de fósforo
3	ortofosfatos más óxidos de metales (incluyendo sales dobles y soluciones de sólidos)		

$$^1 (Na_2O + H_2O_{componente} + CaO + \dots) / P_2O_5$$

Los ultrafosfatos, los cuales caen entre el pentóxido de fósforo y los metafosfatos, son sustancias peculiares las cuales deben existir únicamente como sólidos ya que como P_2O_5 se descomponen en solución. Los ultrafosfatos amorfos pueden ser considerados como cadenas unidas transversalmente o anillos. La ligadura cruzada es afectada por el grupo PO_4 tetraedro, en el cual tres átomos de oxígeno están compartidos. Para cualquier ultrafosfato la fracción del tetraedro PO_4 el cual comparte de esta manera tres oxígenos está dado por $(H_2O - H_2O) / P_2O_5$. En el ultrafosfato amorfo las ligaduras cruzadas deben estar dispersas ocasionalmente a través de la estructura. Sin embargo, en los ultrafosfatos cristalinos ellos serán un modelo repetitivo. Un análisis matemático muestra que hay muchas series de ultrafosfatos repetitivos, cada uno de los cuales tiene una fórmula general, similar a la fórmula de polifosfato. Dado que los ultrafos

-datos han sido estudiados, únicamente pocas sustancias cristalizan fácilmente en el intervalo que hasta la fecha se ha considerado.

ACIDO ORTOFOSFÓRICO

1.- CONSTITUCIÓN

Los análisis del ácido fosfórico hechos por Peligot, Brandes, Berthelot y Joly corresponden con el hexahidrato. Mantsch, encontró que en una solución de ácido sulfúrico la depresión del punto de congelación para una solución de diferente concentración corresponde con los pesos moleculares de 54 a 78 y por lo tanto concluyó que el ácido ortofosfórico se encuentra fuertemente ionizado en este solvente. Por otro lado, de acuerdo a Giran, el punto de congelación en ácido nódico glacial muestra que el peso molecular del ácido ortofosfórico, en una solución recientemente preparada, corresponde con el requerido para $(H_2PO_4)_2$ pero aproxima rápidamente para el requerido de H_3PO_4 , debido a que las moléculas se depolimerizan al se dejan en reposo.

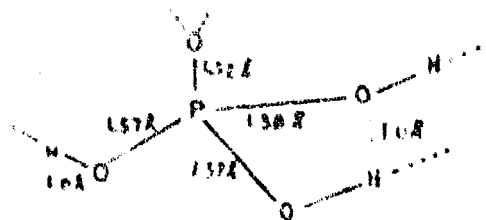
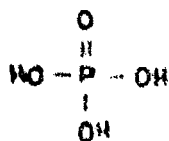
Fröschl midió los pesos moleculares determinados por la elevación del punto de ebullición para soluciones de diferente concentración, la curva resultante exhibe discontinuidades con H_3PO_4 de 7 a 13%. Para soluciones con 1 a 6.5% de H_3PO_4 , el peso molecular que se encontró fue de 137.2; con soluciones de 7 a 12% de H_3PO_4 , encontró 145.9; con soluciones de 14 a 27% de H_3PO_4 , encontró 115.7. El valor teórico para el H_3PO_4 es de 98.

Dalareff mostró que la densidad de vapor de los fosfatos de metilo y etilo concuerdan con los valores normales para H_3PO_4 . La fórmula estructural para el ácido depende del punto de vista que se adopte sobre la valencia del fósforo, trivalente o pentavalente. En el primer caso la fórmula estructural sería $HO-O-P(OH)_2$ y en el segundo $O=P(OH)_3$. La primera fórmula fue sugerida por Thompson para explicar el fenómeno térmico peculiar debido a la adición progresiva de hidróxido de sodio al ácido.

La hipótesis anterior es innecesaria ya que es más probable que -- con los tres hidrógenos uno ayude a los otros de tal forma que si se elimina uno la ligadura que mantiene a los otros dos se debilita.

Pascal dijo que la susceptibilidad magnética favorece la fórmula -- $PO(OH)_3$ para el ácido fosfórico.

Estudios de la estructura por difracción de rayos X se han llevado a cabo en el ácido ortofosfórico cristalino anhidro y en el hexahidrato; - en ambos casos se encontraron cuatro fórmulas-peso por unidad de celda del cristal que pertenece al sistema monoclinico. En el ácido anhidro, tres de los átomos de oxígeno del grupo PO_4 están unidos a átomos de hidrógeno, los cuales forman ligaduras con otros átomos de oxígeno de otros grupos PO_4 . Como podía ser esperado la distancia P - O hacia el oxígeno aislado (el cual por supuesto tiene ligaduras de hidrógeno) es más corta y por lo tanto tiene algo más de carácter π que las distancias P - O a los oxígenos hidroxílicos.



... *ligadura de hidrógeno*

En estos cristales los grupos PO_4 exhiben simetría trigonal ya que los tres ángulos en el vértice $\text{HO} - \text{P} - \text{OH}$ son iguales a $105-106^\circ$ y más chicos que los ángulos de $\text{HO} - \text{P} - \text{O}(\text{axial})$ que son iguales a 112° , dentro del error experimental. La ligadura entre el fósforo y el átomo de oxígeno axial es por lo tanto el eje de simetría del grupo PO_4 . Los mapas de densidad electrónica calculados por Furberg muestran que los átomos de fósforo y oxígeno comparten electrones, y que poco o nada de los electrones del fósforo pasan al oxígeno.

Las ligaduras de hidrógeno en el cristal mantienen los grupos PO_4 juntos en láminas paralelas al plano (001) , esto se muestra en proyección a continuación abajo del eje B del cristal. Las distancias internucleares entre los átomos de oxígeno e hidrógeno están dadas.

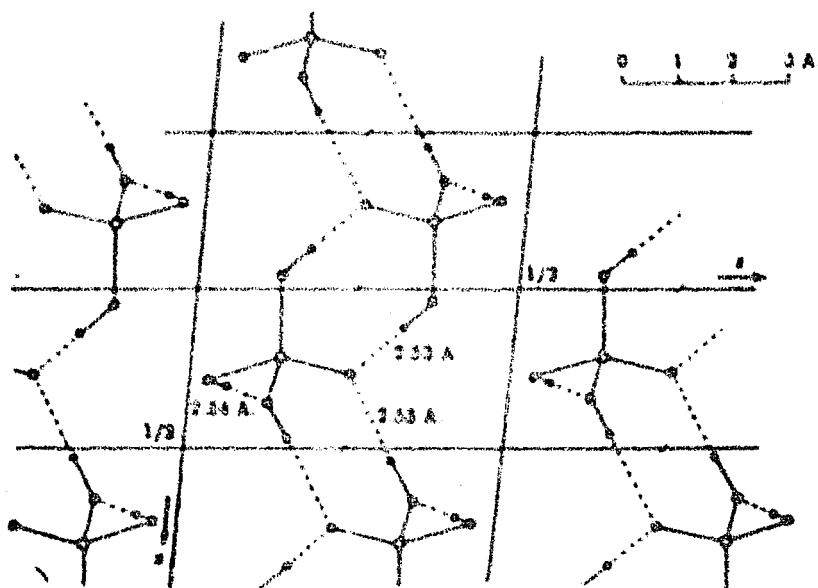
Un estudio de estructura con rayos X se ha llevado a cabo en ácido fosfórico líquido. Las curvas de distribución radial, las cuales se parecen mucho a las soluciones acuosas del ácido sulfúrico, indican que los iones fosfato consisten de grupos PO_4 tetraédricos. En una solución conteniendo 86% de H_3PO_4 los iones fosfato están unidos por ligaduras de hidrógeno, siendo la distancia $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ de 2.35 \AA si la distancia $\text{P} - \text{O}$ se toma como 1.56 \AA . La mayoría de las veces existe una ligadura de hidrógeno entre cualquiera de los iones PO_4 , pero hay indicaciones de que se presentan dobles y triples ligaduras en un menor grado. En soluciones más diluidas -- (54% de H_3PO_4) los iones fosfato están unidos por hidrógeno a la estructura de agua líquida en lugar de a otros iones fosfato. La distancia $\text{O} - \text{O}$ correspondiente al empaquetamiento de los iones fosfato, los cuales no se mantienen juntos por las ligaduras de hidrógeno, es de 3.2 \AA . Las curvas de distribución radial sobre las cuales están basadas estas distancias interatómicas fueron corregidas por absorción de rayos X para disminuir los errores sistemáticos los cuales causarían desviaciones pronunciadas.

La estructura del ácido ortofosfórico líquido ha sido estudiada -- por espectroscopía Raman. El ácido ortofosfórico, así como sus sales de metales alcalinos, exhibe un patrón Raman característico de cuatro líneas. Las frecuencias de estas cuatro líneas cambian muy poco cuando se va de H_3PO_4 al 100% a H_3PO_4 de 10%. Las cuatro frecuencias observadas corresponden a una vibración totalmente simétrica (especie Z) que se presenta alrededor de 900 cm^{-1} , una vibración doblemente degenerada (especie F) alrededor de 1050 cm^{-1} y alrededor de 500 cm^{-1} . Este espectro es consistente con una molécula de cinco átomos AX_4 de simetría tetraedro, T_d , debe agudarse que el espectro del ácido ortofosfórico concentrado no muestra la banda del grupo hidroxilo, la cual se encuentra generalmente en oxidácidos

concentrados tales como H_2SO_4 (algunos ácidos orgánicos como fórmico y acético, no muestran la banda hidroxilica). Sin embargo, la sustitución del deuterio por hidrógeno causa una disminución en la frecuencia lo cual indica que hay alguna participación de los átomos de hidrógeno o deuterio en las vibraciones del grupo PO_4 . Estos resultados han sido explicados por Simón y colaboradores como siendo debidos a ligaduras de hidrógeno que mantienen a los iones PO_4 vecinos juntos en una estructura macromolecular en el caso de ácidos concentrados.

En el caso de ácidos diluidos, el líquido entero se mantiene unido por las ligaduras de hidrógeno, pero como podría esperarse, las moléculas de agua están implicadas en la macroestructura. Esta explicación está de acuerdo con el hecho de que el espectro del ácido fosfórico no cambia con la adición de otros ácidos minerales (con excepción del ácido perclórico) y está también de acuerdo con las medidas del espectro sobre los haluros de ortofosforilo y los ésteres del ácido ortofosfórico.

El cuadro total de ácidos fosfóricos líquidos derivados de estos varios estudios, es que el líquido se mantiene unido por un sistema complicado de puentes de hidrógeno.



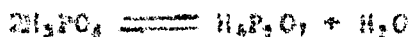
Un experimento sobre el intercambio de oxígeno pesado entre el agua y el fosfato tripotásico en solución, muestra que por lo menos tres y probablemente cuatro de los átomos de oxígeno del grupo PO_4 pueden ser cambiados con agua. Presumiblemente esto significa que las moléculas de agua están incluidas en el proceso de intercambio de protones de los iones ortofosfato, existe también un intercambio ocasional de átomos de oxígeno entre los iones PO_4 y el agua. Este concepto de puente de hidrógeno es consistente con el bajo coeficiente de difusión del ácido fosfórico ($k_{25} = 0.692$ para H_3PO_4 1N comparado con $k_{25} = 1.350$ para H_2SO_4 1N). La conductividad eléctrica del ácido ortofosfórico está de acuerdo con el cuadro anterior.

Como se mencionó anteriormente, la existencia de una fórmula doble para el ácido ortofosfórico (en soluciones de ácido acético glacial preparadas recientemente) tendría la siguiente distribución:



La fórmula doble está de acuerdo a los valores que dió Giran para el peso molecular del ácido ortofosfórico en soluciones de ácido acético. Con la formación del hemihidrato de July ($2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Con las mediciones de Isiareff de la presión de vapor de la solución del ácido ortofosfórico sobre el aumento de temperatura que aparece cuando el ácido se disocia en moléculas simples. Con las series de las sales de Giran del tipo $\text{M}^n \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$ y con las sales de Filhol y Senterens del tipo $\text{M}^n \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$, que es $\text{M}^n \text{PO}_4 \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

El ensayo por cromatografía en papel del ácido fosfórico concentrado muestra que el ión pirofosfato aparece en el ácido cuando la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ es mayor que tres (el valor corresponde a H_3PO_4 al 100%). - Esto significa que la presencia de $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7$ debe estar balanceada con algo de agua libre, como se muestra en la siguiente ecuación:



La constante de equilibrio (basada en la fracción mol) para la ecuación anterior es aproximadamente 2×10^3 , aunque despreciando las actividades, esta constante varía un cierto grado.

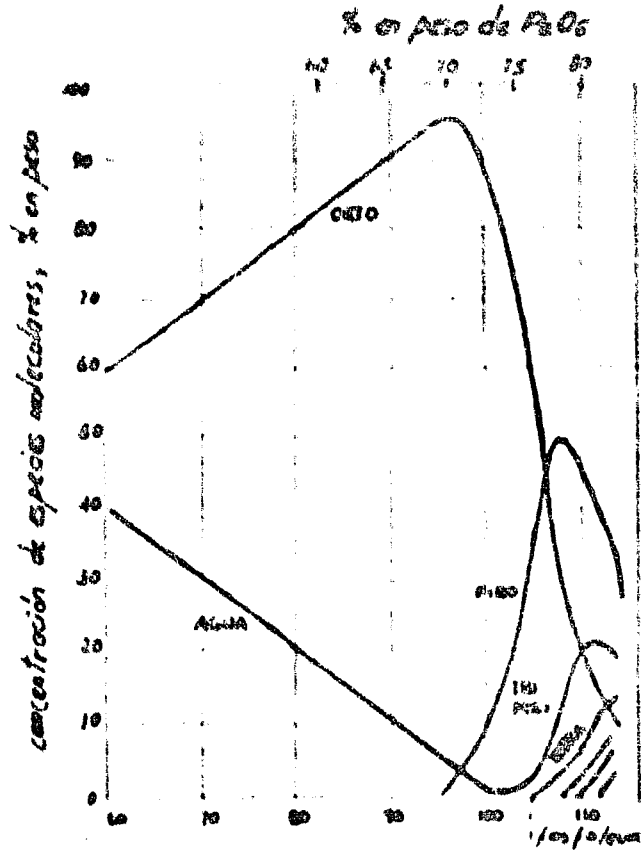
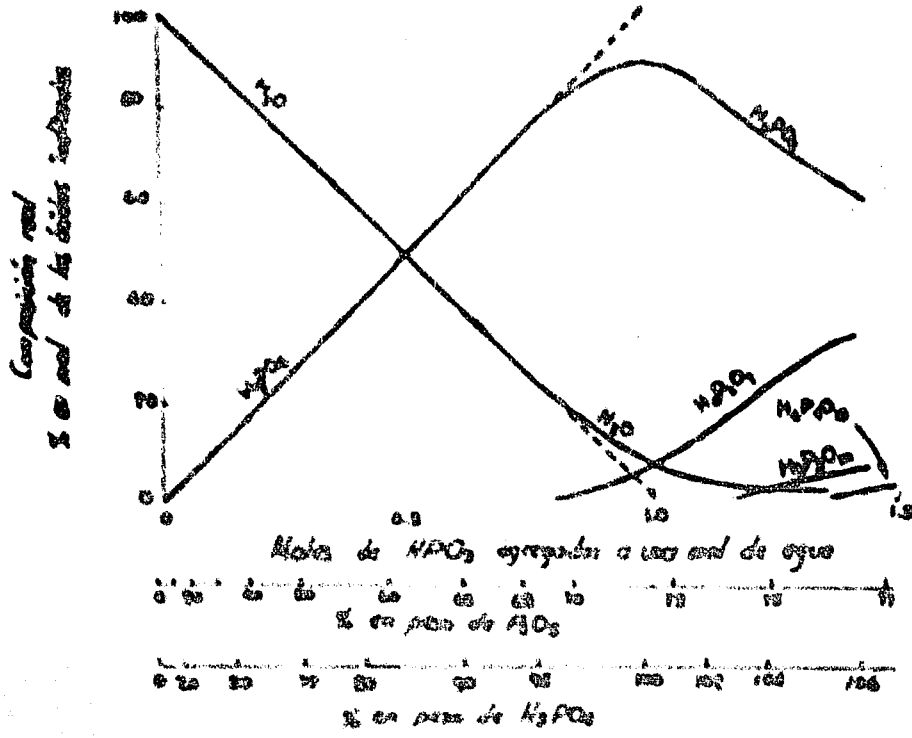
Experimentalmente se ha encontrado que el 12.7% del P_2O_5 total, en el H_3PO_4 al 100% líquido, está presente en la forma de ácido pirofosfórico.

Cuando la cristalización del H_3PO_4 al 100% toma lugar, la ecuación anterior se desplaza completamente hacia la izquierda. Por lo tanto, cuando los cristales de H_3PO_4 se funden, el equilibrio de la ecuación se lleva a cabo. Una gráfica de los porcentajes en mol de los diversos constituyentes presentes en el ácido fosfórico, en el intervalo de 0 a 107% de H_3PO_4 , aparece a continuación.

Como es aparente en la figura, la concentración de ácido pirofosfórico se vuelve esencialmente despreciable únicamente abajo de 95% de H_3PO_4 (de acuerdo a la constante de equilibrio de la ecuación anterior, alrededor del 2% del P_2O_5 total se encontraría presente como ión pirofosfato en el H_3PO_4 al 95%).

En la segunda figura de la siguiente página se muestra una gráfica de la composición molecular real de ácidos fosfóricos líquidos en equilibrio contra la concentración del ácido fosfórico. Cuando el ácido empieza a ser más concentrado se forman los ácidos condensados del tipo de Tripoli, Tetrapoli y metafosfórico.

De acuerdo a Simón, cuando el ácido ortofosfórico cristalino anhidro se disuelve en acetato de etilo (solución al 25% de H_3PO_4) no se forma ácido pirofosfórico.



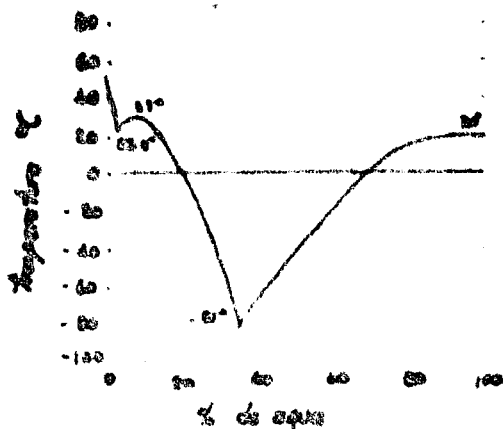
Concentración de ácido fosfórico
% en peso H_3PO_4 equivalente.

Esto es considerado por Sirdán como prueba de que la formación de agua libre y ácido pirofosfórico es debido principalmente a la interacción dentro de la estructura de ligaduras de hidrógeno. Sin embargo, debe notarse que el ácido sulfúrico y el ácido nítrico, en los cuales la red estructural es menos pronunciada que la del ácido fosfórico, también muestran cierta formación de agua libre en la concentración cercana al 100% del ácido. Esta deshidratación parcial en oxidácidos concentrados es atribuible probablemente al hecho de que hay una gran cantidad de ligaduras covalentes del hidrógeno por los átomos de oxígeno en los ácidos concentrados (uniones que tienen aproximadamente la misma energía de formación que las uniones O-H en el agua) de modo que el proceso de reorganización conduce a cierta condensación que es energicamente posible.

La existencia de interacciones fuertes en ácidos fosfóricos concentrados (más del 95% de H_3PO_4) se muestra, como ya se notó previamente en el calor de vaporización de estos ácidos, en sus altas viscosidades y energías de activación para el flujo.

2.- PUNTO DE CONGELACION

Sirarsen encontró que los cristales del ácido ortofosfórico son muy solubles en agua. Giran obtuvo los resultados mostrados en la siguiente figura, para el punto de congelación de mezclas de ácido ortofosfórico y agua. Hay dos mínimos, 22.5 y $-61^\circ C$, la forma corresponde con $H_3PO_4 + 0.135H_2O$ y la otra con $H_3PO_4 + 3.205H_2O$; el máximo se presenta con el hidrato. Ross y Jones dieron $-35^\circ C$ para una temperatura eutéctica y para la otra $23.5^\circ C$.



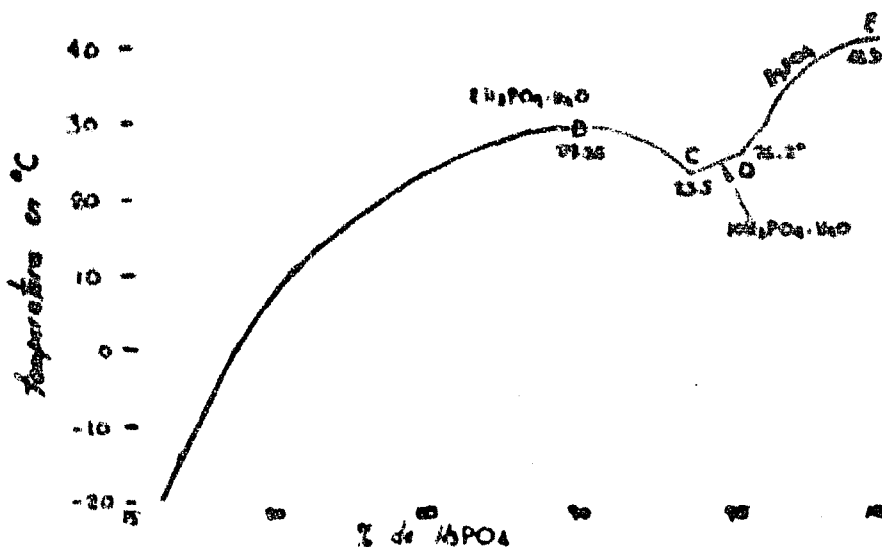
Curva del punto de congelación del sistema agua-ácido orto-fosfórico

Smith y Mensies midieron la solubilidad del ácido ortofosfórico en agua a diferente temperatura. Los resultados constituyen un estudio más detallado de la curva del punto de congelación para una solución más concentrada del ácido. Los siguientes datos fueron seleccionados de los resultados:

temperatura	-16.3°	0.5°	27.0°	29.35°	25.11°	24.11°	25.65°	26.23°	42.3° C
% de H_3PO_4	76.7	78.7	87.7	91.0	94.1	94.78	95.54	95.90	100
fase sólida	$2H_3PO_4 \cdot H_2O$				$10H_3PO_4 \cdot H_2O$			H_3PO_4	

Los resultados están graficados en la siguiente figura. AB es la curva de solubilidad del hidrato de Joly, $2H_3PO_4 \cdot H_2O$; B es el punto de fusión de este hidrato ($29.35^\circ C$); BC es el efecto del ácido fosfórico sobre el punto de fusión del hemihidrato; CD, la curva de solubilidad del $10H_3PO_4 \cdot H_2O$; C es el punto eutéctico ($23.5^\circ C$) de los dos hidratos; D es el punto de transición ($26.2^\circ C$); DE es la curva de solubilidad del ácido ortofosfórico y E es el punto de fusión ($42.3^\circ C$) del ácido ortofosfórico.

Smith y Lonzie obtuvieron el ácido ortofosfórico decahidratado, $10H_3PO_4 \cdot H_2O$, estable entre -24.11 y $25.65^\circ C$. Este hidrato forma grandes prismas transparentes los cuales se transforman a ácido ortofosfórico anhidro a $26.2^\circ C$, pero no parece estar bien fundamentado.



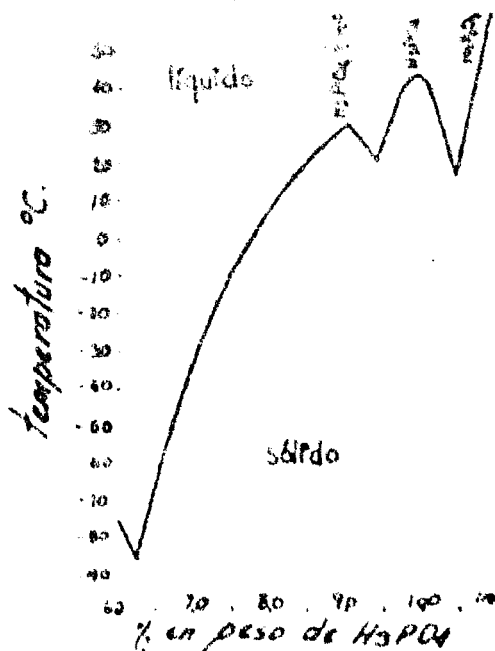
Curva de solubilidad del ácido fosfórico

Rosa y Jones dan una serie de datos sobre los puntos de congelación (temperatura abajo de la cual se presenta la cristalización) de ácido ortofosfórico y agua.

En la siguiente página aparece una tabla sobre los puntos de congelación para el sistema $H_3PO_4 - H_2O$. Posteriormente aparece un esquema en donde se muestra el efecto de la concentración del H_3PO_4 sobre el punto de congelación, para un sistema $P_2O_5 - H_2O$.

% de H_3PO_4	punto de congelación °C	punto de congelación °C	fase sólida
0	0	0	hielo
5	-0.8	30.6	hielo
10	-2.1	31.2	hielo
15	-3.8	25.2	hielo
20	-6.0	21.2	hielo
25	-8.0	16.5	hielo
30	-11.8	10.8	hielo
35	-15.9	4.4	hielo
40	-21.9	-7.4	hielo
45	-28.0	-22.0	hielo
50	-41.9	-43.5	hielo
55	-53.6	-73.5	hielo
60	-70.1	-105.7	hielo
62.5 ⁱ	-85.0	-121.0	hielo + $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
65	-70.5	-94.9	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
70	-43.0	-45.5	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
75	-17.5	0.5	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
80	4.6	40.3	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
85	21.1	70.0	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
90	28.8	83.9	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
91.6 ⁱⁱ	29.3	84.7	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
92.5	22.6	65.5	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
94.8 ⁱⁱⁱ	23.5	74.3	$H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O + H_3PO_4$
95	24.7	76.5	H_3PO_4
97.5	34.3	93.8	H_3PO_4
100 ⁱⁱⁱ	47.4	100.4	H_3PO_4
105 ⁱⁱⁱ	16	60.8	H_3PO_4

- ⁱ eutéctico, hielo y hemihidrato; " punto de fusión del hemihidrato
ⁱⁱ eutéctico, $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ y H_3PO_4 ; " punto de fusión del ácido anhidro
ⁱⁱⁱ H_3PO_4 puro cristalizado lentamente (sobreenfriado).



3.- PUNTO DE FUSIÓN

El verdadero punto de fusión del ácido ortofosfórico es difícil de determinar debido a la depresión que sufre por la presencia de traza de agua absorbida por los cristales higroscópicos.

Los valores encontrados son los siguientes:

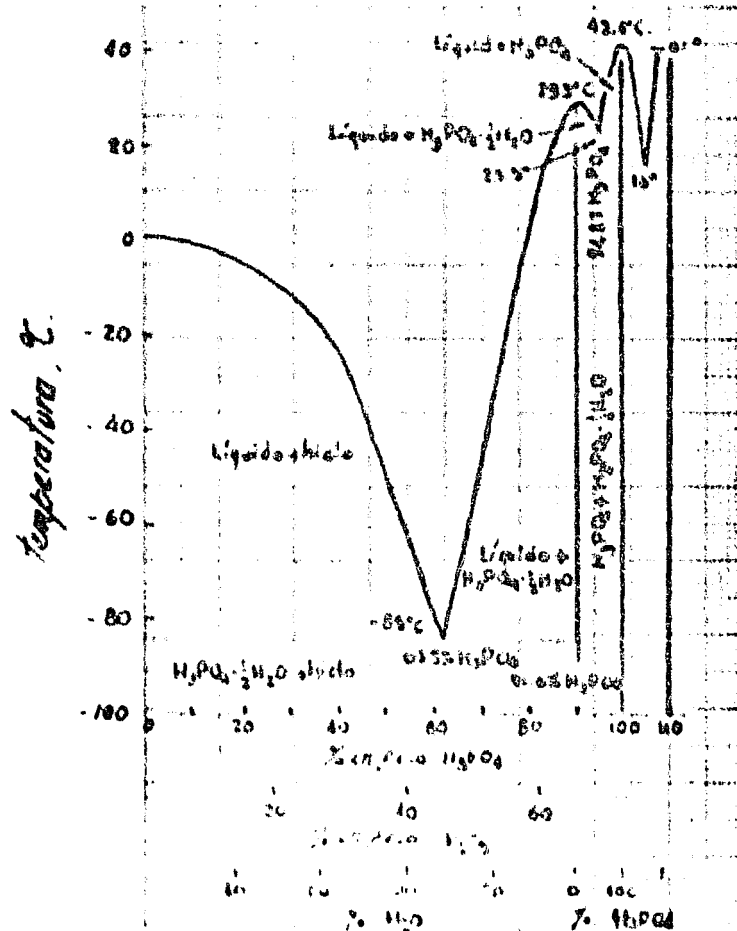
Lucasen	38.6°C
Dorodovsky	36.6
Berthelot	41.75
Smith y Manziac	41.3
Ross y Jovan	42.35

Tarman representó el efecto de la presión P (kg/cm^2) sobre el punto de fusión θ del ácido ortofosfórico:

$$\theta = 31.0 + 0.00500 P$$

θ	38.3	40.93	44.98	49.94	54.93	59.98
P	1	410	960	1500	2032	2575

El H_3PO_4 cristaliza muy lentamente y es fácil que se sobre enfrie obteniéndose un vidrio. El punto de transición del vidrio para el H_3PO_4 es de -121°C . Cuando el ácido fosfórico se funde da un líquido viscoso que tiende a sobreenfriarse. A continuación aparece un diagrama de fases sólido-líquido. Los sólidos y eutécticos quedan en el intervalo de temperatura de 17 a 42°C .



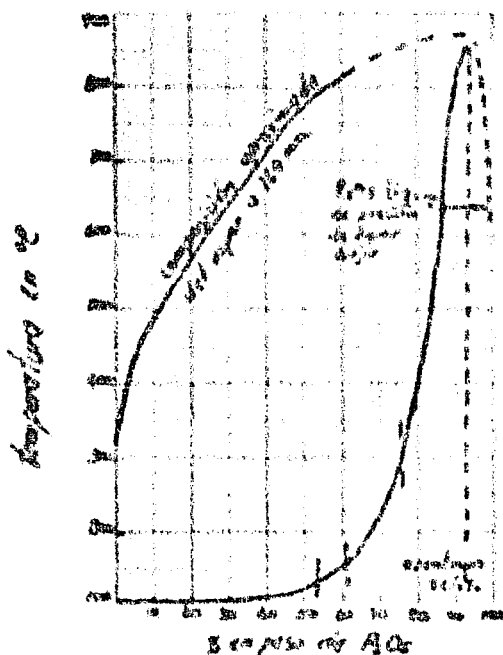
Girañ midió la curva del punto de congelación de mezclas de ácido ortofosfórico y agua. Su curva muestra dos mínimos, uno a 22.5°C y el otro a -81°C, con un máximo a 29°C, concluyendo que a 29°C es el punto de fusión del hemihidrato ($2H_3PO_4 \cdot H_2O$). El mínimo de -81°C es probablemente el punto eutectico para la mezcla $H_3PO_4 + 0.135H_2O$.

El punto de fusión de Girañ para el hemihidrato (29°C) es dos grados superior al punto de fusión de Joly. Smith y Bonzie encontraron 29.35°C y Ross y Jones encontraron 29.32°C.

Probablemente debido a efectos de sobre enfriamiento, Girañ no encontró el punto de fusión del decahidrato.

4.- PUNTO DE EBULLICIÓN

En la figura que aparece a continuación se muestra un diagrama de fases vapor-líquido del sistema P_2O_5/H_2O .



Valores del punto de ebullición

Concentración		Punto de ebullición, °C
% H_2O	% P_2O_5	
100	0	100
95	5	100.1
90	10	100.2
80	20	100.8
70	30	101.8
50	50	108
25	75	135
15	85	158
0	100	261

Diagrama vapor-líquido

La curva inferior representa el punto de ebullición a presión atmosférica. Como indica la curva, sólo se presenta un pequeño cambio en la temperatura de ebullición hasta que se alcanza una composición cercana a 65% de P_2O_5 , después de la cual la temperatura de ebullición aumenta rápidamente. La curva superior muestra la composición aproximada del vapor del ácido fosfórico hirviendo. Como puede notarse los ácidos que contienen arriba del 75% de P_2O_5 dan agua casi pura cuando hierven.

Los pesos moleculares aparentes de los vapores sobre los ácidos fosfóricos concentrados indican que el ácido fosfórico vaporizado consiste de una mezcla de vapores de agua y P_4O_{10} y/o ultrafosfatos de bajo peso molecular como HP_3O_8 .

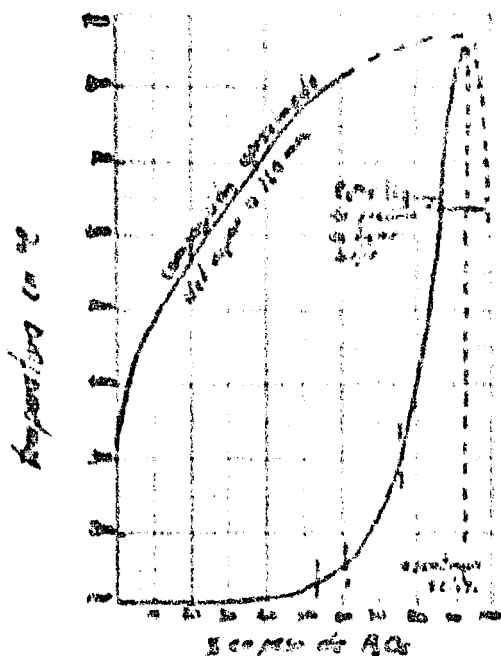
Giran midió la curva del punto de congelación de mezclas de ácido ortofosfórico y agua. Su curva muestra dos mínimos, uno a 22.5°C y el otro a -31°C, con un máximo a 29°C, concluyendo que a 29°C es el punto de fusión del hemihidrato ($2H_3PO_4 \cdot H_2O$). El mínimo de -31°C es probablemente el punto eutectico para la mezcla $H_3PO_4 + 0.135H_2O$.

El punto de fusión de Giran para el hemihidrato (29°C) es dos grados superior al punto de fusión de Joly. Smith y Lensien encontraron 29.35°C y Ross y Jones encontraron 29.32°C.

Probablemente debido a efectos de sobre enfriamiento, Giran no encontró el punto de fusión del decahidrato.

4.- PUNTO DE EBULLICIÓN

En la figura que aparece a continuación se muestra un diagrama de fases vapor-líquido del sistema P_2O_5/H_2O .



Valores del punto de ebullición

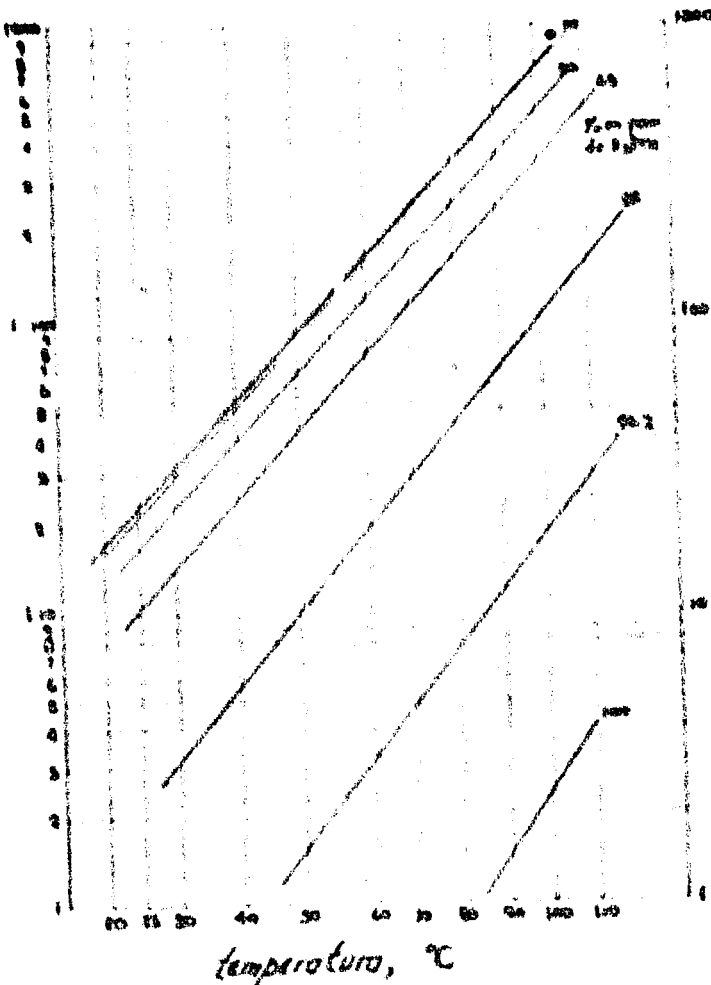
Concentración % H_3PO_4	% P_2O_5	Punto de ebullición, °C
0	0	100
5	3.62	100.1
10	7.24	100.2
20	14.49	100.8
30	21.73	101.8
50	36.22	108
75	54.32	135
85	61.57	158
100	72.13	261

Diagrama vapor-líquido

La curva inferior representa el punto de ebullición a presión atmosférica. Como indica la curva, sólo se presenta un pequeño cambio en la temperatura de ebullición hasta que se alcanza una composición cercana a 65% de P_2O_5 , después de la cual la temperatura de ebullición aumenta rápidamente. La curva superior muestra la composición aproximada del vapor del ácido fosfórico hirviendo. Como puede notarse los ácidos que contienen arriba del 75% de P_2O_5 dan agua casi pura cuando hierven.

Los pesos moleculares aparentes de los vapores sobre los ácidos fosfóricos concentrados indican que el ácido fosfórico vaporizado consiste de una mezcla de vapores de agua y P_4O_{10} y/o ultrafosfatos de bajo peso molecular como H_3O_8 .

Presión de vapor en mm de Hg.



Presión de vapor de agua sobre soluciones de ácido fosfórico. (concentración y temperatura bajas)

Presión de vapor de agua sobre soluciones de ác. fosfórico

Concentración (% en peso H ₃ PO ₄)	Presión de vapor (mm Hg) temperatura, °C				
	25	40	70	80	100
0 0	23 76	55 32	149 4	355 1	760 0
5 00	23 47	54 6	148	349	745
10 00	23 16	54 0	145	345	730
20 00	22 40	52 2	141	335	713
30 00	21 27	49 6	135	320	683
40 00	19 68	39 4	108	262	567
65 00	10 66	25 4	71 5	176	388
85 00	2 24	5 7	15 5	45 5	108
101 1	0 022	0 000	0 266	0 593	2 58
100 0	5.1×10^{-4}	2.7×10^{-4}	2×10^{-4}	1.1×10^{-4}	5.4×10^{-5}

Tammann midió la disminución de la presión de vapor del agua a 100 °C, encontrando que para: 20.75, 117.16, 330.52 gramos de ácido fosfórico en 100 gramos de agua la disminución fue: 30.1, 290.9 y 507.3 mm. respectivamente.

Smith y Mensies encontraron que la presión de vapor del sistema hidrato alcanzaba un estado de equilibrio muy lentamente.

5.- DENSIDAD

Una relación entre la composición y la densidad que sea consistente, en el intervalo de 0 a 90% de H_3PO_4 , se desarrolló alrededor de un punto de referencia, seleccionado arbitrariamente, de las Tablas Críticas Internacionales. El punto de referencia fue evaluado por métodos químicos y la relación tentativa de la composición-densidad se ajustó de acuerdo a esto.

Las ecuaciones que pueden usarse como aproximaciones se derivaron de las mediciones.

Para 0 a 6% de H_3PO_4

$$\bar{\rho} = (189.5/\bar{X} + 5392.0\bar{X}) \times 10^{-6}$$

$$\bar{X} = \left(\frac{1.8546\bar{\rho} - 0.0003088}{-0.01757} \right)^2$$

Para 5 a 90% de H_3PO_4

$$\bar{\rho} = (5369.1\bar{X} + 17.913\bar{X}^2 + 0.21238\bar{X}^3 - 0.0005510\bar{X}^4) \times 10^{-4}$$

$$\bar{X} = 186.3522\bar{\rho} - 130.8834\bar{\rho}^2 - 57.6796\bar{\rho}^3$$

En donde $\bar{\rho}$, la densidad incremental, es la densidad de la solución en g/ml menos 0.99707 que es la densidad del agua a 25°C y \bar{X} es el contenido de ácido fosfórico en %.

X en peso de H_3PO_4	Densidad del ácido fosfórico a 25°C, gramos/ml/litro									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	0.9971	0.9977	0.9982	0.9988	0.9994	0.9999	1.0005	1.0010	1.0016	1.0021
1	1.0027	1.0032	1.0038	1.0043	1.0048	1.0054	1.0059	1.0065	1.0070	1.0076
2	1.0081	1.0086	1.0092	1.0097	1.0102	1.0108	1.0113	1.0119	1.0124	1.0130
3	1.0135	1.0141	1.0146	1.0152	1.0157	1.0163	1.0168	1.0173	1.0179	1.0184
4	1.0190	1.0196	1.0201	1.0207	1.0212	1.0218	1.0223	1.0229	1.0234	1.0240
5	1.0245	1.0251	1.0256	1.0262	1.0267	1.0273	1.0279	1.0284	1.0290	1.0295
6	1.0301									

100
K₂SiO₄

Densidad del óxido fosfórico a 25°C. en gramos/mililitro

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1.9974	1.9977	1.9981	1.9985	1.9990	1.9995	1.9999	1.9997	1.9993	1.9989
10	1.9978	1.9985	1.9994	1.9995	1.9995	1.9999	1.9999	1.9995	1.9990	1.9989
20	1.9982	1.9996	1.9999	1.9995	1.9999	1.9999	1.9995	1.9990	1.9988	1.9987
30	1.9986	1.9996	1.9997	1.9998	1.9999	1.9999	1.9995	1.9990	1.9985	1.9980
40	1.9987	1.9994	1.9997	1.9999	1.9999	1.9999	1.9995	1.9990	1.9986	1.9980
50	1.9988	1.9994	1.9995	1.9997	1.9997	1.9999	1.9995	1.9990	1.9988	1.9980
60	1.9989	1.9996	1.9997	1.9998	1.9999	1.9999	1.9995	1.9990	1.9989	1.9980
70	1.9990	1.9995	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9995	1.9990	1.9989	1.9980
80	1.9991	1.9997	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9995	1.9990	1.9988	1.9980
90	1.9992	1.9996	---	---	---	---	---	---	---	---

La relación composición-densidad en las Tablas Críticas Internacionales difiere de la tabla anterior. La diferencia sobre la mayoría del intervalo es de dos unidades en la tercera cifra decimal de la densidad.

Densidad relativa del óxido fosfórico a 25°C/15°C

K ₂ SiO ₄	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1.9981	1.9986	1.9991	1.9995	1.9999	1.9999	1.9999	1.9999	1.9993	1.9980
10	1.9988	1.9993	1.9994	1.9995	1.9999	1.9999	1.9999	1.9995	1.9990	1.9980
20	1.9993	1.9997	1.9997	1.9998	1.9999	1.9999	1.9995	1.9990	1.9989	1.9988
30	1.9997	1.9997	1.9998	1.9999	1.9999	1.9999	1.9995	1.9990	1.9988	1.9982
40	1.9999	1.9996	1.9994	1.9992	1.9989	1.9982	1.9974	1.9966	1.9958	1.9950
50	1.9997	1.9992	1.9988	1.9983	1.9977	1.9971	1.9963	1.9955	1.9947	1.9939
60	1.9996	1.9990	1.9985	1.9980	1.9974	1.9968	1.9960	1.9952	1.9944	1.9936
70	1.9994	1.9988	1.9983	1.9977	1.9971	1.9965	1.9957	1.9949	1.9941	1.9933
80	1.9990	1.9983	1.9976	1.9970	1.9964	1.9958	1.9950	1.9942	1.9934	1.9926
90	1.9985	1.9978	1.9970	1.9964	1.9958	1.9952	1.9944	1.9936	1.9928	1.9920
100	1.9986	1.9980	1.9973	1.9966	1.9960	1.9954	1.9946	1.9938	1.9930	1.9922
110	1.9983	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Concentração de ácido fosfórico, % em peso, a 25

Temperatura (°C)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.00	0.42	0.50	0.58	0.66	0.74	0.82	0.90	0.98	1.06	1.14
1.05	0.43	0.51	0.59	0.67	0.75	0.83	0.91	0.99	1.07	1.15
1.10	0.44	0.52	0.60	0.68	0.76	0.84	0.92	1.00	1.08	1.16
1.15	0.45	0.53	0.61	0.69	0.77	0.85	0.93	1.01	1.09	1.17
1.20	0.46	0.54	0.62	0.70	0.78	0.86	0.94	1.02	1.10	1.18
1.25	0.47	0.55	0.63	0.71	0.79	0.87	0.95	1.03	1.11	1.19
1.30	0.48	0.56	0.64	0.72	0.80	0.88	0.96	1.04	1.12	1.20
1.35	0.49	0.57	0.65	0.73	0.81	0.89	0.97	1.05	1.13	1.21
1.40	0.50	0.58	0.66	0.74	0.82	0.90	0.98	1.06	1.14	1.22
1.45	0.51	0.59	0.67	0.75	0.83	0.91	0.99	1.07	1.15	1.23
1.50	0.52	0.60	0.68	0.76	0.84	0.92	1.00	1.08	1.16	1.24
1.55	0.53	0.61	0.69	0.77	0.85	0.93	1.01	1.09	1.17	1.25
1.60	0.54	0.62	0.70	0.78	0.86	0.94	1.02	1.10	1.18	1.26
1.65	0.55	0.63	0.71	0.79	0.87	0.95	1.03	1.11	1.19	1.27
1.70	0.56	0.64	0.72	0.80	0.88	0.96	1.04	1.12	1.20	1.28
1.75	0.57	0.65	0.73	0.81	0.89	0.97	1.05	1.13	1.21	1.29
1.80	0.58	0.66	0.74	0.82	0.90	0.98	1.06	1.14	1.22	1.30
1.85	0.59	0.67	0.75	0.83	0.91	0.99	1.07	1.15	1.23	1.31
1.90	0.60	0.68	0.76	0.84	0.92	1.00	1.08	1.16	1.24	1.32
1.95	0.61	0.69	0.77	0.85	0.93	1.01	1.09	1.17	1.25	1.33
2.00	0.62	0.70	0.78	0.86	0.94	1.02	1.10	1.18	1.26	1.34
2.05	0.63	0.71	0.79	0.87	0.95	1.03	1.11	1.19	1.27	1.35
2.10	0.64	0.72	0.80	0.88	0.96	1.04	1.12	1.20	1.28	1.36
2.15	0.65	0.73	0.81	0.89	0.97	1.05	1.13	1.21	1.29	1.37
2.20	0.66	0.74	0.82	0.90	0.98	1.06	1.14	1.22	1.30	1.38
2.25	0.67	0.75	0.83	0.91	0.99	1.07	1.15	1.23	1.31	1.39
2.30	0.68	0.76	0.84	0.92	1.00	1.08	1.16	1.24	1.32	1.40
2.35	0.69	0.77	0.85	0.93	1.01	1.09	1.17	1.25	1.33	1.41
2.40	0.70	0.78	0.86	0.94	1.02	1.10	1.18	1.26	1.34	1.42
2.45	0.71	0.79	0.87	0.95	1.03	1.11	1.19	1.27	1.35	1.43
2.50	0.72	0.80	0.88	0.96	1.04	1.12	1.20	1.28	1.36	1.44
2.55	0.73	0.81	0.89	0.97	1.05	1.13	1.21	1.29	1.37	1.45
2.60	0.74	0.82	0.90	0.98	1.06	1.14	1.22	1.30	1.38	1.46
2.65	0.75	0.83	0.91	0.99	1.07	1.15	1.23	1.31	1.39	1.47
2.70	0.76	0.84	0.92	1.00	1.08	1.16	1.24	1.32	1.40	1.48
2.75	0.77	0.85	0.93	1.01	1.09	1.17	1.25	1.33	1.41	1.49
2.80	0.78	0.86	0.94	1.02	1.10	1.18	1.26	1.34	1.42	1.50
2.85	0.79	0.87	0.95	1.03	1.11	1.19	1.27	1.35	1.43	1.51
2.90	0.80	0.88	0.96	1.04	1.12	1.20	1.28	1.36	1.44	1.52
2.95	0.81	0.89	0.97	1.05	1.13	1.21	1.29	1.37	1.45	1.53
3.00	0.82	0.90	0.98	1.06	1.14	1.22	1.30	1.38	1.46	1.54
3.05	0.83	0.91	0.99	1.07	1.15	1.23	1.31	1.39	1.47	1.55
3.10	0.84	0.92	1.00	1.08	1.16	1.24	1.32	1.40	1.48	1.56
3.15	0.85	0.93	1.01	1.09	1.17	1.25	1.33	1.41	1.49	1.57
3.20	0.86	0.94	1.02	1.10	1.18	1.26	1.34	1.42	1.50	1.58
3.25	0.87	0.95	1.03	1.11	1.19	1.27	1.35	1.43	1.51	1.59
3.30	0.88	0.96	1.04	1.12	1.20	1.28	1.36	1.44	1.52	1.60
3.35	0.89	0.97	1.05	1.13	1.21	1.29	1.37	1.45	1.53	1.61
3.40	0.90	0.98	1.06	1.14	1.22	1.30	1.38	1.46	1.54	1.62
3.45	0.91	0.99	1.07	1.15	1.23	1.31	1.39	1.47	1.55	1.63
3.50	0.92	1.00	1.08	1.16	1.24	1.32	1.40	1.48	1.56	1.64
3.55	0.93	1.01	1.09	1.17	1.25	1.33	1.41	1.49	1.57	1.65
3.60	0.94	1.02	1.10	1.18	1.26	1.34	1.42	1.50	1.58	1.66
3.65	0.95	1.03	1.11	1.19	1.27	1.35	1.43	1.51	1.59	1.67
3.70	0.96	1.04	1.12	1.20	1.28	1.36	1.44	1.52	1.60	1.68
3.75	0.97	1.05	1.13	1.21	1.29	1.37	1.45	1.53	1.61	1.69
3.80	0.98	1.06	1.14	1.22	1.30	1.38	1.46	1.54	1.62	1.70
3.85	0.99	1.07	1.15	1.23	1.31	1.39	1.47	1.55	1.63	1.71
3.90	1.00	1.08	1.16	1.24	1.32	1.40	1.48	1.56	1.64	1.72
3.95	1.01	1.09	1.17	1.25	1.33	1.41	1.49	1.57	1.65	1.73
4.00	1.02	1.10	1.18	1.26	1.34	1.42	1.50	1.58	1.66	1.74
4.05	1.03	1.11	1.19	1.27	1.35	1.43	1.51	1.59	1.67	1.75
4.10	1.04	1.12	1.20	1.28	1.36	1.44	1.52	1.60	1.68	1.76
4.15	1.05	1.13	1.21	1.29	1.37	1.45	1.53	1.61	1.69	1.77
4.20	1.06	1.14	1.22	1.30	1.38	1.46	1.54	1.62	1.70	1.78
4.25	1.07	1.15	1.23	1.31	1.39	1.47	1.55	1.63	1.71	1.79
4.30	1.08	1.16	1.24	1.32	1.40	1.48	1.56	1.64	1.72	1.80
4.35	1.09	1.17	1.25	1.33	1.41	1.49	1.57	1.65	1.73	1.81
4.40	1.10	1.18	1.26	1.34	1.42	1.50	1.58	1.66	1.74	1.82
4.45	1.11	1.19	1.27	1.35	1.43	1.51	1.59	1.67	1.75	1.83
4.50	1.12	1.20	1.28	1.36	1.44	1.52	1.60	1.68	1.76	1.84
4.55	1.13	1.21	1.29	1.37	1.45	1.53	1.61	1.69	1.77	1.85
4.60	1.14	1.22	1.30	1.38	1.46	1.54	1.62	1.70	1.78	1.86
4.65	1.15	1.23	1.31	1.39	1.47	1.55	1.63	1.71	1.79	1.87
4.70	1.16	1.24	1.32	1.40	1.48	1.56	1.64	1.72	1.80	1.88
4.75	1.17	1.25	1.33	1.41	1.49	1.57	1.65	1.73	1.81	1.89
4.80	1.18	1.26	1.34	1.42	1.50	1.58	1.66	1.74	1.82	1.90
4.85	1.19	1.27	1.35	1.43	1.51	1.59	1.67	1.75	1.83	1.91
4.90	1.20	1.28	1.36	1.44	1.52	1.60	1.68	1.76	1.84	1.92
4.95	1.21	1.29	1.37	1.45	1.53	1.61	1.69	1.77	1.85	1.93
5.00	1.22	1.30	1.38	1.46	1.54	1.62	1.70	1.78	1.86	1.94

Al medir las capacidades caloríficas de soluciones de ácido fosfórico a 15, 25, 40, 60 y 80°C, se tuvo la oportunidad de encontrar las densidades a los mismos intervalos de temperatura. Análisis volumétricos cuidadosos, por el método de fosforilato, produjeron resultados que estuvieron de acuerdo en sus mediciones de densidad en un promedio de 0.02% de H₃PO₄. La densidad total promedio al representar las densidades fue de 0.2 mg./ml.

Densidad de soluciones de ácido fosfórico

% peso de H ₃ PO ₄	15.85°C	25.40°C	40.57°C	50.81°C	61.40°C
4.66	1.0232	1.0219	1.0139	1.0064	0.9945
9.33	1.0314	1.0289	1.0178	1.0099	1.0010
19.21	1.1114	1.1072	1.1009	1.0910	1.0776
29.33	1.1791	1.1742	1.1667	1.1561	1.1415
39.15	1.2511	1.2461	1.2371	1.2256	1.2116
49.56	1.3325	1.3272	1.3183	1.3054	1.2911
59.54	1.4239	1.4176	1.4076	1.3938	1.3788
70.10	1.5260	1.5213	1.5096	1.4930	1.4764
79.97	1.6345	1.6271	1.6142	1.5980	1.5822
84.81	1.6985	1.6895	1.6763	1.6592	1.6378

Las densidades a incrementos uniformes de concentración, las ecuaciones que relacionan la densidad a concentración, y los coeficientes correspondientes de densidad-temperatura se muestran a continuación:

Densidades y coeficientes densidad-temperatura uniformes, para soluciones de ácido fosfórico, g/ml.

% en peso H ₃ PO ₄	15.85°C		25.40°C		40.57°C		50.81°C		61.40°C	
	ρ	$\alpha \times 10^4$	ρ	$\alpha \times 10^4$	ρ	$\alpha \times 10^4$	ρ	$\alpha \times 10^4$	ρ	$\alpha \times 10^4$
0	0.9992		0.9992		0.9992		0.9992		0.9992	
5	1.0254	23	1.0242	20	1.0160	19	1.0087	17	0.9972	16
10	1.0517	20	1.0503	16	1.0408	14	1.0312	12	1.0217	11
15	1.0782	17	1.0767	13	1.0658	11	1.0562	9	1.0472	8
20	1.1047	13	1.1032	9	1.0903	6	1.0807	5	1.0717	4
25	1.1312	9	1.1297	5	1.1150	3	1.1054	2	1.0964	1
30	1.1577	5	1.1562	1	1.1472	1	1.1376	0	1.1286	0
35	1.1842	1	1.1827		1.1772		1.1676		1.1586	
40	1.2107		1.2092		1.2072		1.2007		1.1917	
45	1.2372		1.2357		1.2372		1.2307		1.2217	
50	1.2637		1.2622		1.2672		1.2607		1.2517	
55	1.2902		1.2887		1.2972		1.2907		1.2817	
60	1.3167		1.3152		1.3272		1.3207		1.3117	
65	1.3432		1.3417		1.3572		1.3507		1.3417	
70	1.3697		1.3682		1.3872		1.3807		1.3717	
75	1.3962		1.3947		1.4172		1.4107		1.4017	
80	1.4227		1.4212		1.4472		1.4407		1.4317	
85	1.4492		1.4477		1.4772		1.4707		1.4617	
90	1.4757		1.4742		1.5172		1.5107		1.5017	
95	1.5022		1.5007		1.5672		1.5607		1.5517	
100	1.5287		1.5272		1.6372		1.6307		1.6217	

a extrapolados

t °C ρ , g/ml = $f(\omega, \% \text{ en peso de H}_3\text{PO}_4)$ Densidad promedio

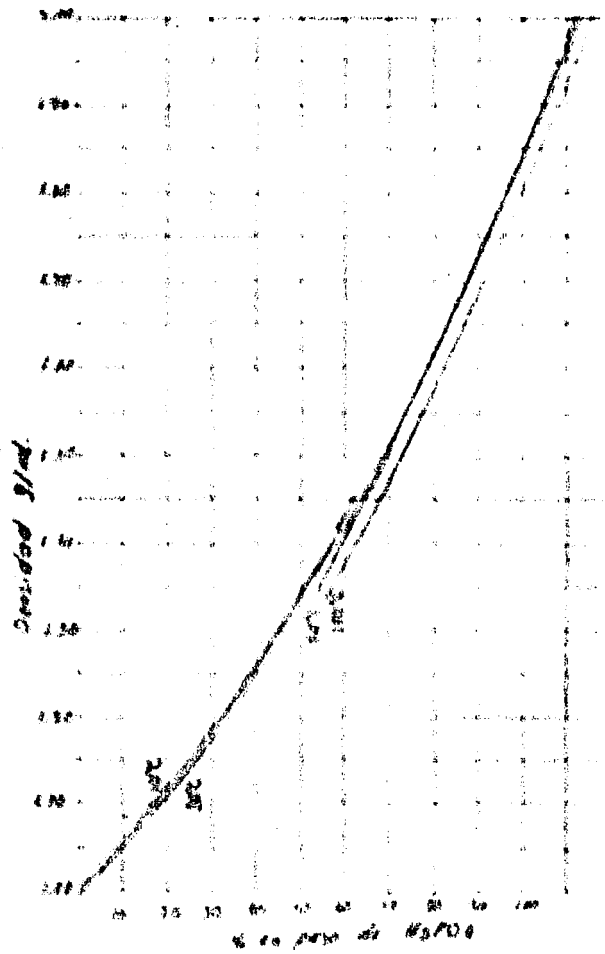
15 $\rho = 0.9995 + 0.0023356 \omega + 0.002334 \omega^2 + 0.001158 \omega^3$ ± 0.00024

25 $\rho = 0.9971 + 0.005285 \omega + 0.002226 \omega^2 + 0.001209 \omega^3$ ± 0.00019

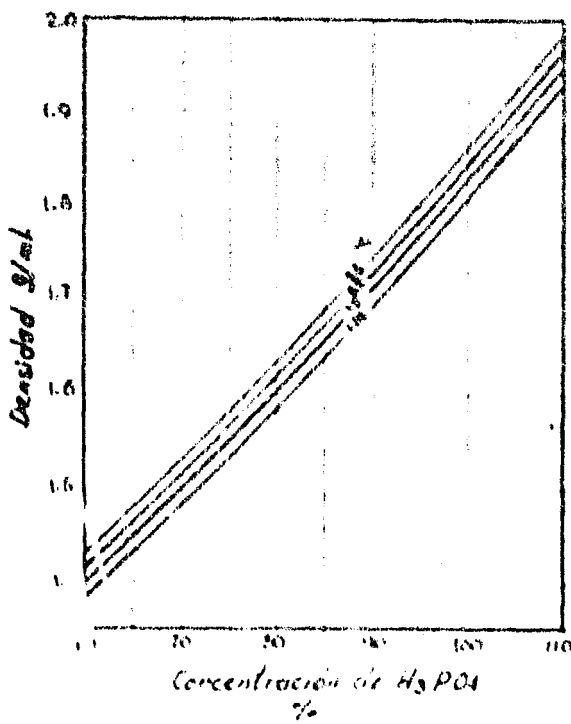
40 $\rho = 0.9929 + 0.005216 \omega + 0.002214 \omega^2 + 0.001269 \omega^3$ ± 0.00007

60 $\rho = 0.9899 + 0.005176 \omega + 0.002109 \omega^2 + 0.001328 \omega^3$ ± 0.00019

80 $\rho = 0.9780 + 0.005022 \omega + 0.002087 \omega^2 + 0.001128 \omega^3$ ± 0.00046



Densidad de ácido
fosfórico a
diversas temperaturas



Efecto de la temperatura y la
concentración sobre la densi-
dad del ácido fosfórico.

6.- VISCOSIDAD

Quando aumenta la concentración la viscosidad depende aún más de la temperatura y de la misma concentración, como aparece en la tabla que está a continuación.

Viscosidad cinemática de soluciones de ácido fosfórico

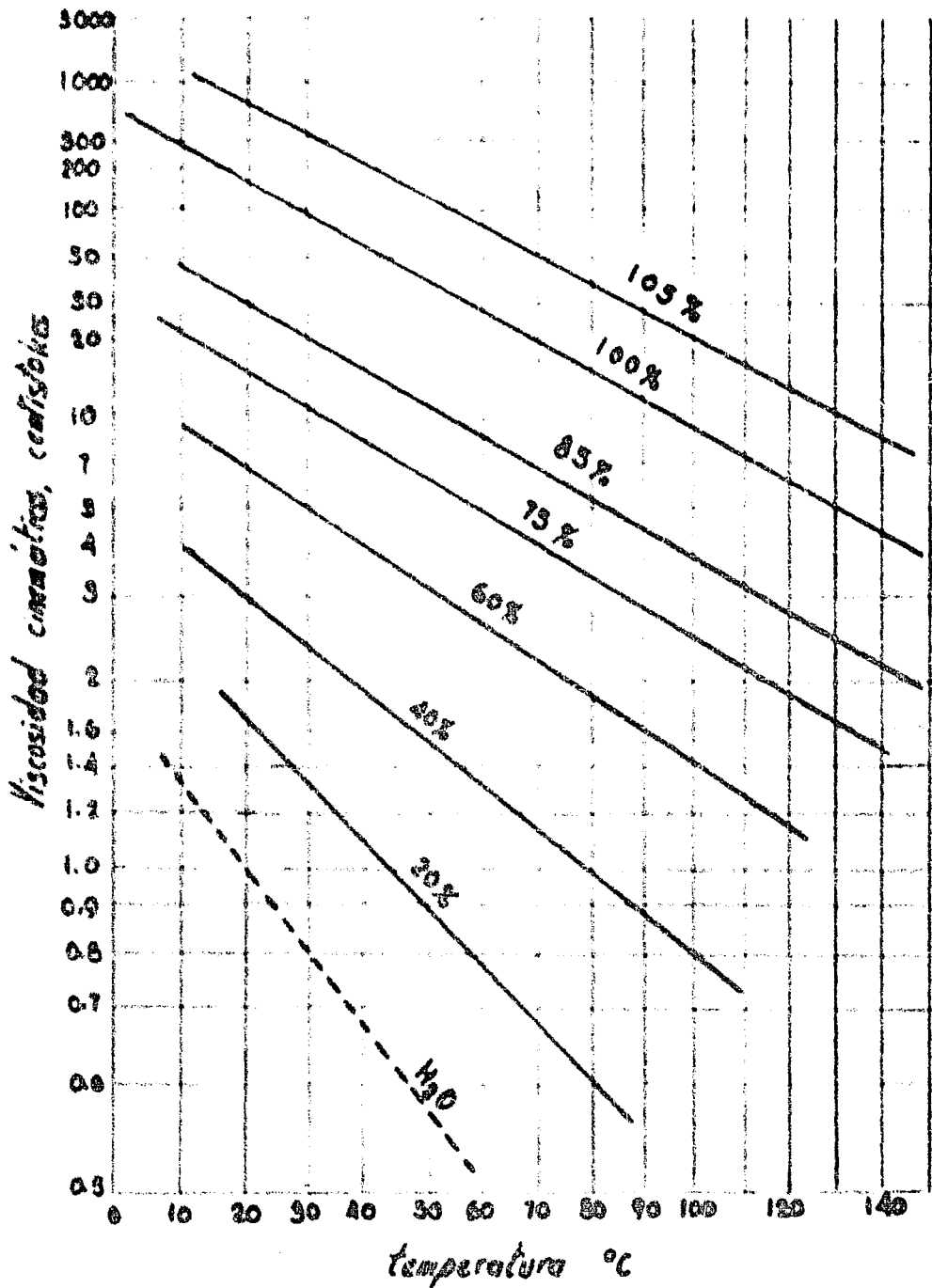
		Temperatura, °C																	
	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	
10	0.90	0.80	0.66	0.54	0.40	0.29	0.21	0.15	0.10										
11	0.99	0.89	0.76	0.62	0.48	0.35	0.26	0.19	0.13										
12	1.1	0.99	0.83	0.71	0.54	0.41	0.31	0.23	0.16										
14	1.2	1.1	0.94	0.81	0.62	0.47	0.35	0.26	0.19										
16	1.4	1.3	1.1	0.97	0.78	0.60	0.46	0.34	0.25										
18	1.6	1.5	1.3	1.2	1.0	0.80	0.61	0.47	0.35										
20	2.0	1.9	1.7	1.4	1.2	1.0	0.80	0.61	0.47										
25	3.0	2.8	2.6	2.0	1.7	1.5	1.2	1.0	0.80										
30	4.0	3.8	3.6	2.8	2.4	2.1	1.7	1.4	1.2										
40	6.6	6.0	5.6	4.4	3.8	3.3	2.7	2.2	1.9										
50	10.4	9.6	9.2	7.2	6.2	5.4	4.4	3.6	3.0										
60	15	14	13	10	8.8	7.7	6.3	5.1	4.2										
70	20	19	18	14	12	10	8.2	6.7	5.4										
80	28	26	25	19	16	14	11	9.1	7.3										
90	41	38	37	28	24	21	17	14	11										
100	60	56	54	41	35	30	24	19	15										
140	100	93	91	70	60	52	42	33	26										
160	140	130	128	100	85	74	60	48	38										
180	2100	1600	1510	1100	950	820	670	540	430										

La viscosidad está representada en centistokes.

Viscosidad de soluciones de ácido fosfórico

(Centistokes)

Concentración (% H ₃ PO ₄)	Temperatura (°C)							
	20°	30°	40°	60°	80°	100°	140°	160°
0	1.0	0.80	0.66	0.47	0.36	0.26	0.19	0.14
5	1.1	0.91	0.75	0.55	0.43	0.33	0.22	0.16
10	1.3	1.0	0.87	0.63	0.49	0.36	0.26	0.18
20	1.8	1.4	1.2	0.83	0.63	0.52	0.34	0.24
30	2.6	2.0	1.6	1.2	0.91	0.73	0.49	0.37
50	5.7	4.4	3.4	2.4	1.9	1.4	1.0	0.73
75	24	16	12	7.4	5.1	3.8	2.4	1.8
85	47	32	23	13	8.4	5.8	3.8	2.4
100	263	151	99	46	26	17	8.1	4.7
115	2100	1100	570	195	93	53	21	9.8



Efecto de la concentración y la temperatura sobre la viscosidad del ácido fosfórico.

7.- INDICE DE REFRACCION

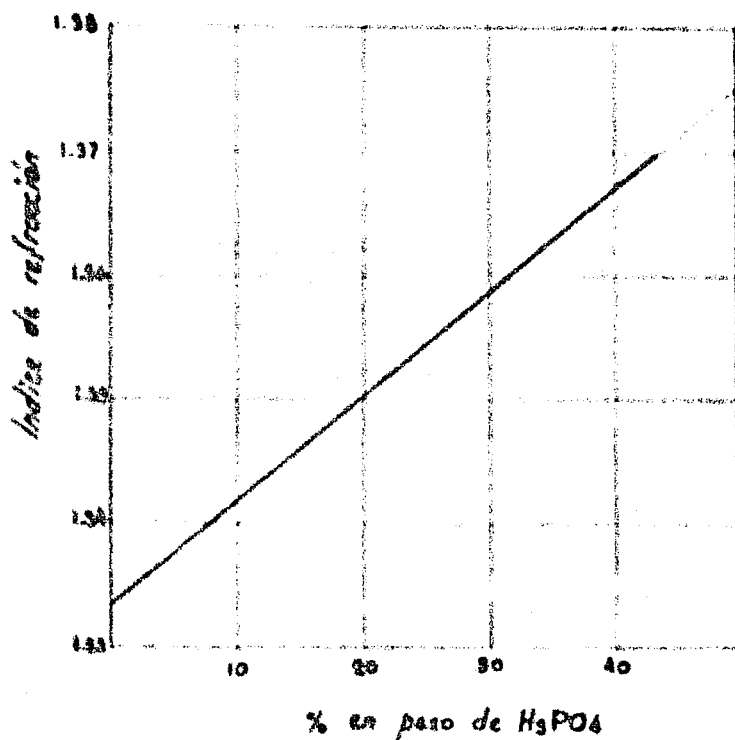
Gladstone encontró para el índice de refracción de una solución de densidad relativa de 1.180 a 7.5°O los valores: 1.3584, 1.3630 y 1.3746.

Índice de refracción a 17.5°C y con luz de sodio:

% de H_3PO_4	$n_D^{17.5}$
0	1.3332
5	1.33775
10	1.34203
20	1.35032
30	1.35826

El índice de refracción de las soluciones de ácido fosfórico están en relación lineal con la concentración. (ver la siguiente figura)

Índice de refracción de soluciones de ácido fosfórico a 17.5°C



B.- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

De acuerdo a Rabinowitch la conductividad eléctrica del ácido ortofosfórico hemihidratado en los estados cristalino y subenfriado es aproximadamente 10^4 y 10^3 mhos respectivamente. El potencial de descomposición es de 1.70 voltios. La relación de las conductividades eléctricas en los estados cristalino y subenfriado indica el grado de unión de la estructura cristalina. La conductividad del ácido anhidro disminuye con el tiempo y está asociado con el cambio en el ácido.

Los resultados obtenidos por Phillips, empleando ácido fosfórico altamente purificado, aparecen a continuación en la siguiente tabla.

Conductividad eléctrica de soluciones de ácido fosfórico

Concentración en por ciento	Equivalentes por litro	Resistencia específica	Conductividad específica	Conductividad molecular	Por ciento de ionización
1.4	0.43	12.535	0.01400	97.50	40.63
2.87	0.89	29.552	0.02533	85.20	35.50
5.201	1.66	23.553	0.02245	76.60	31.92
16.09	5.37	12.751	0.08224	42.91	18.71
30.71	11.20	7.203	0.12816	34.53	14.35
38.19	12.71	6.053	0.15992	29.77	12.40
43.26	17.03	6.702	0.14916	26.28	10.95
48.90	19.91	6.921	0.14419	21.71	9.07
52.83	22.06	7.212	0.13750	18.70	7.79
65.77	29.92	9.779	0.10226	10.30	6.29
71.29	33.75	12.697	0.07876	7.00	2.92
82.22	42.08	21.670	0.04055	2.89	1.20
92.07	50.47	45.208	0.02203	1.31	0.55
100.01	57.62	71.137	0.01406	1.72	0.20

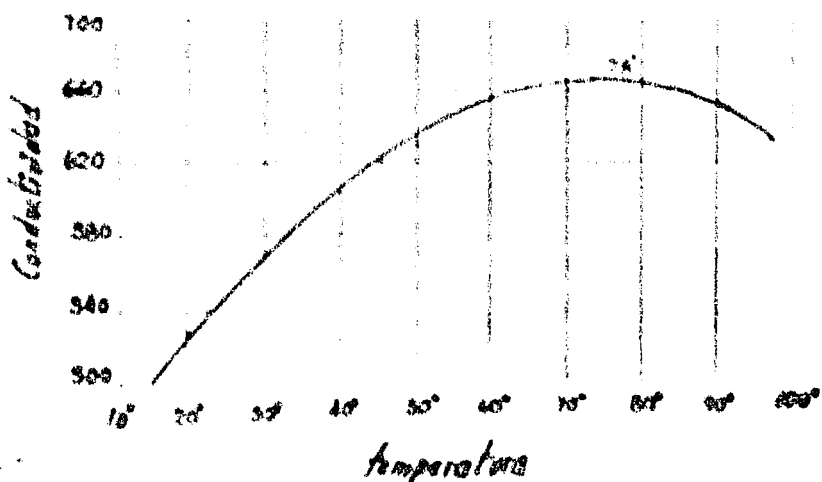
La conductividad del ácido fosfórico aumenta con la concentración, de 1.4 a 34%, posteriormente el aumento es pequeño y luego disminuye cuando llega a 44%, la disminución es lenta hasta 50% para concentraciones mayores la disminución es más rápida.

Noyes y colaboradores encontraron el efecto de la temperatura sobre la conductividad y los resultados obtenidos para una solución que contiene M milimoles/litro de H_3PO_4 aparecen a continuación:

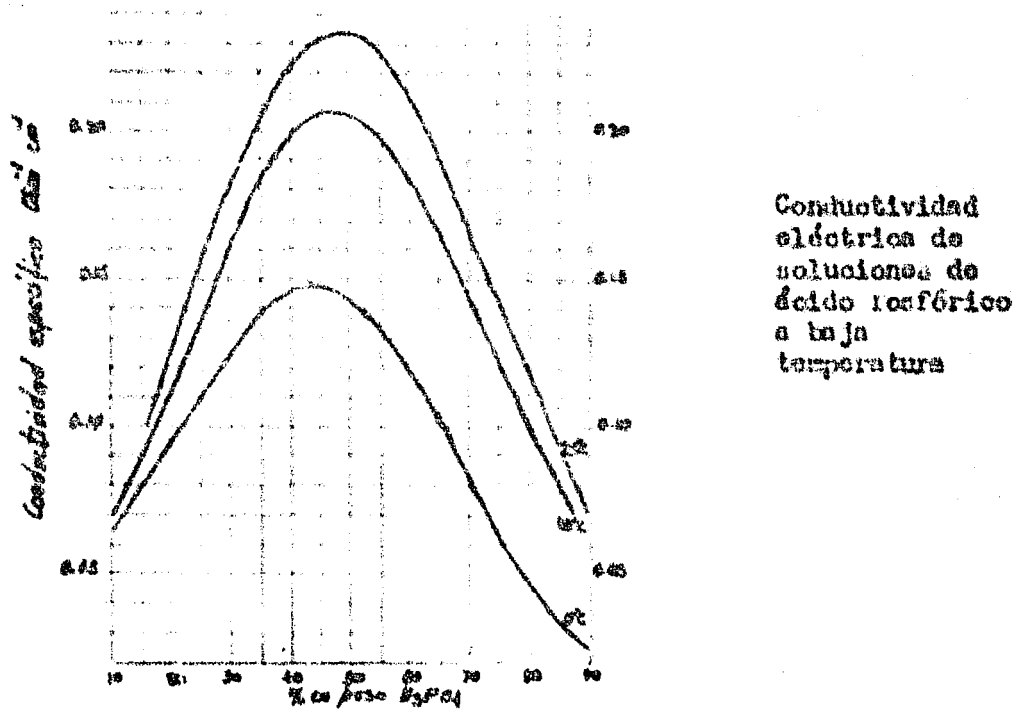
M	18°	25°	50°	75°	100°	125°	156°
0.0	338.	376.	510.	631.	730	839	930
0.2	330.8	367.2	493.	600.3	688.5	762.1	804.7
2.0	283.1	311.9	400.7	463.6	498.2	507.6	489.0
10.0	203	222	273	300	308	298	274
12.5	191.2	203.1	254.1	278.5	283.9	273.6	250.5
50.0	122.7	132.6	157.8	168.6	167.8	158	142
80.0	104	112.4	133	141	141	134	118
100.0	96.5	104	122.7	129.9	128.4	120.2	107.87

Noyes y colaboradores calcularon el porcentaje de ionización α de una solución de ácido fosfórico cuando la concentración está expresada en milimoles/litro a 4 .

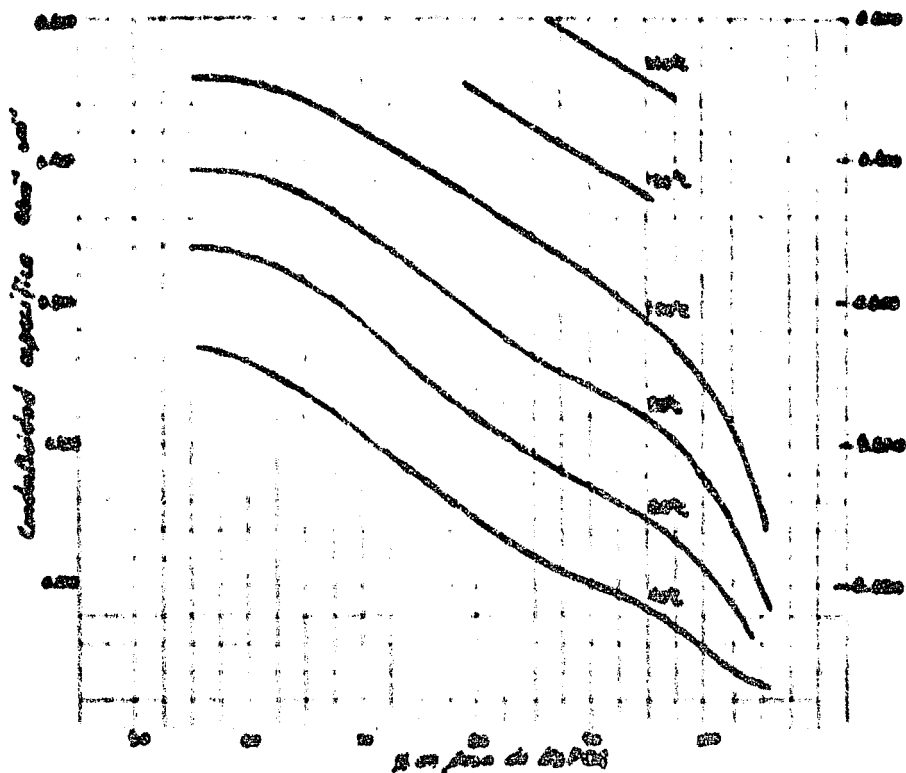
cono...	0.0	0.2	2.0	10.0	12.5	50.0	80.0	100
18	100	98	84	60	36.5	36.5	31.0	38.5
156	100	86.5	52.5	29.4	27.0	15.5	12.5	11.5



Efecto de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de soluciones de ácido fosfórico



Concentración		Conductividad eléctrica a 18°	
% de H_3PO_4	% de P_2O_5	Específica K (ohm)	Equivalentes A (ohm)
0	0	---	113
5	3.62	---	---
10	7.24	0.0566	17.6
20	14.49	0.1129	16.6
30	21.73	0.1654	15.3
50	36.22	0.2073	10.2
75	54.32	0.1209	3.65
85	61.57	0.0780	1.78



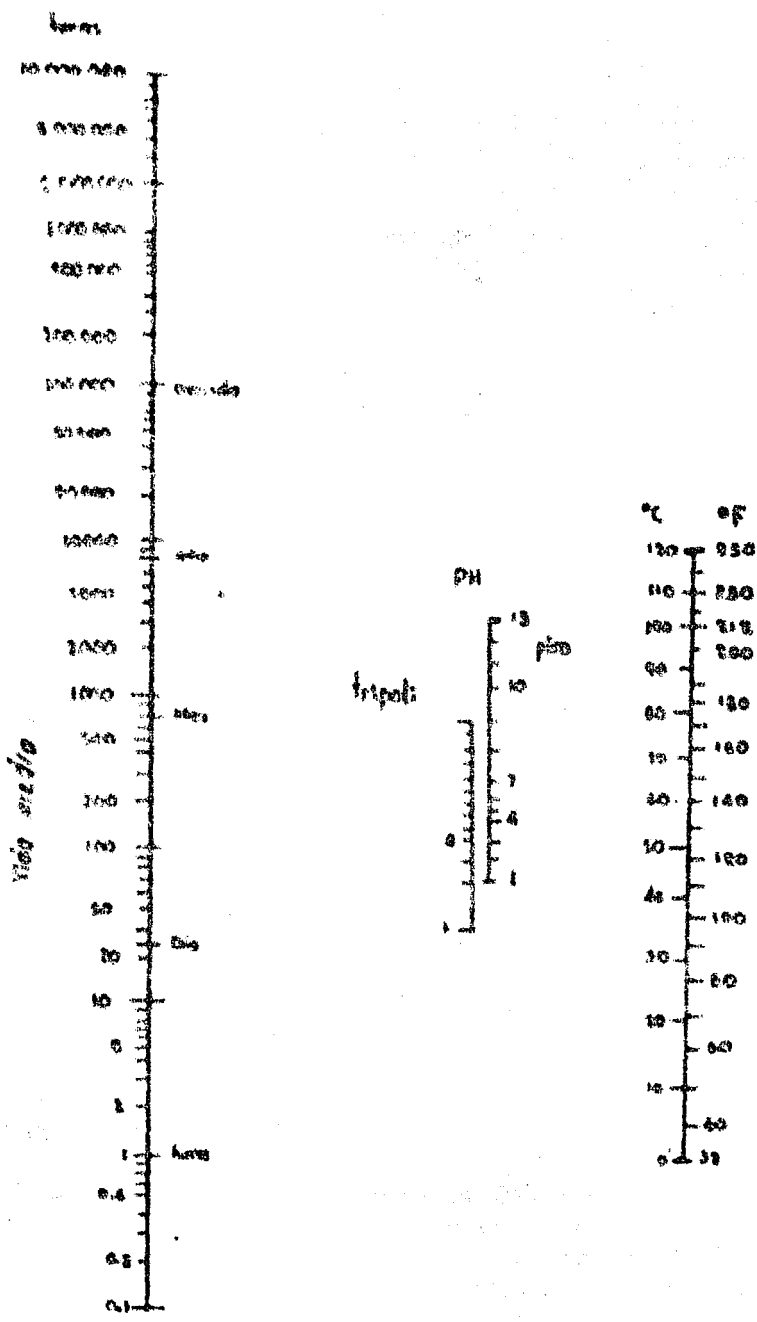
Conductividad eléctrica de soluciones de ácido fosfórico a alta temperatura

Daniell electrolizó una solución de ácido fosfórico de 6 a 11% en una celda con compartimientos de electrodos y obtuvo un valor de emigración - de $\rho = 1/4$. Faraday trató de electrolizar ácido fosfórico fundido, pero notó que únicamente el agua absorbida era descompuesta por la corriente. - Luskov descompuso la solución de ácido fosfórico empleando electrodos de carbón. Cuando el ácido fosfórico fundido es electrolizado a una temperatura menor a la cual empieza a perder agua se forma, primero, ácido pirofosfórico, luego metafosfórico, ácido fosforoso y fosfina.

9.- HIDRÓLISIS

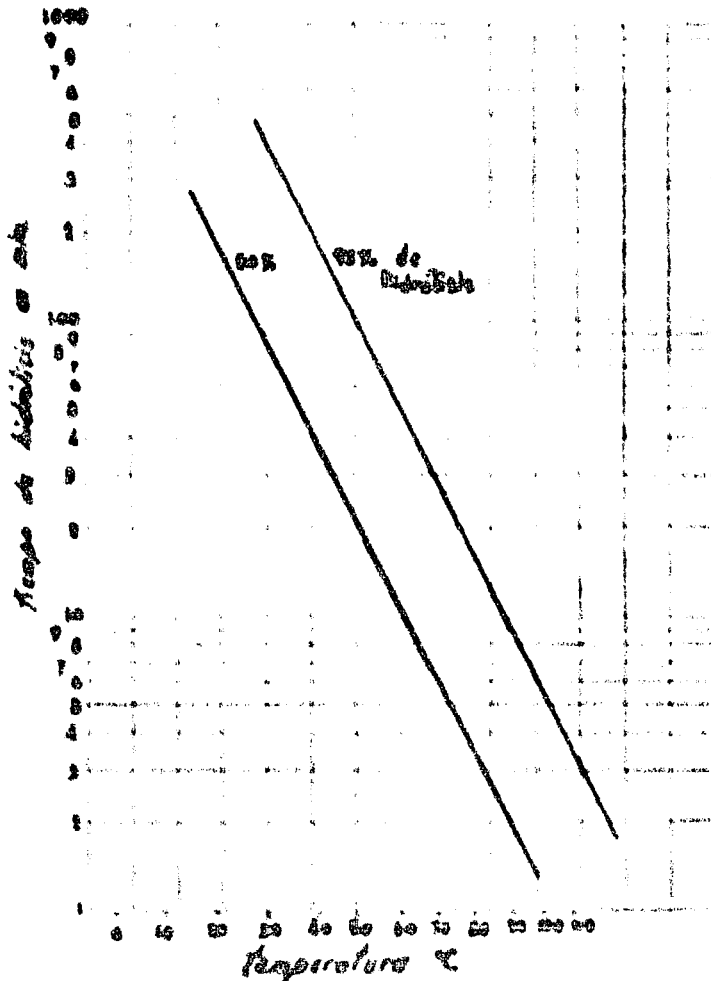
Cuando cualquier ácido concentrado se disuelve en agua, la hidrólisis del ácido ortofosfórico toma lugar. La velocidad de esta hidrólisis depende muchísimo de la temperatura y de la dilución. A 25°C la vida media para la formación del ácido ortofosfórico a partir del ácido concentrado, es cuestión de días, mientras que a 100°C, la vida media se mide en minutos. La reacción de hidrólisis también es acelerada por el incremento de la concentración del ión hidrógeno.

La figura que aparece en la siguiente página muestra el tiempo para la hidrólisis de únicamente el 50% de la ligadura P-O-P originalmente presentes en una solución al 1% de un ácido concentrado, a diversas temperaturas.



Hidrólisis de piro y tripoli fosfatos

Los cambios en la velocidad de hidrólisis devidos a diferencias en el nivel final de H_3PO_4 (70-75%) son muy pequeños comparados con la dependencia que tienen con respecto a la temperatura. Si la dilución de ácidos al 10% de H_3PO_4 se lleva a cabo bajo condiciones adiabáticas, se desprende suficiente calor para aumentar la temperatura a aproximadamente $89^{\circ}C$ -- (temperatura inicial $25^{\circ}C$) y el 95% de la hidrólisis se completa en 15 min.



Hidrólisis cinética de dilución de ácido fosfórico de 105% a 70-75%

10.- CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Datos sobre la conductividad térmica del ácido fosfórico son difíciles de encontrar. Un estudio de transferencia de calor del Fosfoleum -- (ácido fosfórico al 105%) muestran que la conductividad térmica promedio del H_3PO_4 al 105% entre 40 y 120°C es de 0.28 Btu/hr. ft²/ft.

El número de Prandtl ($C_p \mu / k$) para H_3PO_4 al 105% alcanza alrededor de 130 a 80°C y 160 a 120°C.

11.- DISOCIACION EN AGUA

El ácido ortofosfórico es un ácido trivalente, el cual es muy fuerte con respecto a la primera constante de disociación, moderadamente con respecto a la segunda y débil con respecto a la tercera.

La determinación exacta de la constante de disociación del ácido fosfórico requiere que la concentración del ión hidrógeno sea establecida con mayor exactitud debido a que es un ácido muy fuerte. Esto fue hecho por Inten quien encontró que la constante de disociación, k_1 , para el primer hidrógeno, en un intervalo de temperatura de 0 a 50°C, está dada por:

$$-\log k_1 = 799.31/T - 4.5535 + 0.013486 T$$

En donde T es la temperatura absoluta (°K). A 25°C conduce a un valor de $k_1 = 0.7107 \times 10^{-8}$ el cual concuerda aproximadamente con los valores determinados anteriormente por Jovett y Price (0.65×10^{-8}), Lugg (0.81×10^{-8}), McGowan (0.67×10^{-8}), etc., los cuales arrojan un valor promedio 0.752×10^{-8} .

La segunda constante de disociación del ácido ortofosfórico está dada por una ecuación similar a la anterior. La siguiente ecuación está corregida para un intervalo de temperatura de 0 a 50°C.

$$-\log k_2 = 2079/T - 5.9884 + 0.020912 T$$

a 25°C corresponde a un valor de $k_2 = 7.10 \times 10^{-8}$. La tercera constante de disociación $k_3 = 4.4 \times 10^{-13}$ a 25°C.

Sin embargo, otros valores calculados, por el mismo Bates, difieren de los anteriores, tal vez por que los anteriores son un promedio.

A continuación aparece una tabla en donde aparecen valores de calores de disociación y energías libres.



Temperatura °C	Constante de ionización $K_1 \times 10^8$	Cambio en la energía libre ΔF° Kcal	Calor de disociación ΔH° , Kcal	Cambio de entropía ΔS° , cal/grado
0	8.79	2.569	—	—
10	8.17	2.704	—	—
20	7.46	2.850	- 1.645	- 15.94
25	7.11	2.927	- 1.828	- 15.96
30	6.75	3.010	- 2.019	- 16.58
40	5.97	3.184	- 2.349	- 17.80
50	5.28	3.365	—	—
60	4.59	3.561	—	—

En las siguientes tablas aparecen valores para la segunda y tercera disociación.

Los valores del calor de disociación indican que la primera disociación es exotérmica y las posteriores son endotérmicas.

El calor de solución del ácido ortofosfórico aparece a continuación de las tablas, empleando 400 moles de agua para disolver el el peso molecular en gramos de ácido.

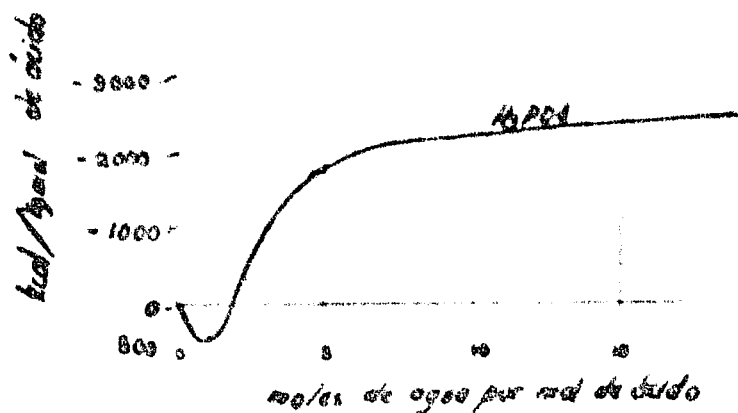
Reacción Temperatura °C	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ Constante de ionización $K_2 \times 10^8$	energía libre ΔF° , kcal	Calor de disociación ΔH° , cal	Cambio de entropía ΔS° , cal/grado
0	4.85	9.139	2 284	- 25.1
10	5.57	9.399	1 799	- 26.9
20	6.12	9.677	1 256	- 28.7
25	6.33	9.823	987	- 29.6
30	6.45	9.979	714	- 30.5
40	6.57	10.288	155	- 32.4
50	6.84	10.620	- 452	- 34.2
60	6.96	10.971	- 1 019	- 36.0

Los signos negativos indican que la energía es desprendida durante la reacción.

Reacción Temp °C	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$ $K_3 \times 10^{13}$	ΔF° , cal	ΔH° , cal	ΔS° , cal/grado
18	3.43			
26	4.73	16 300	9 500	- 49
37	6.61			

H_2PO_4 2.79 kcal/mol
 $H_3PO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ - 0.1 kcal/mol

} calor de solución
(100 moles de agua).



Calor de solución del ácido fosfórico a 25°C

12.- CURVAS DE TITULACION

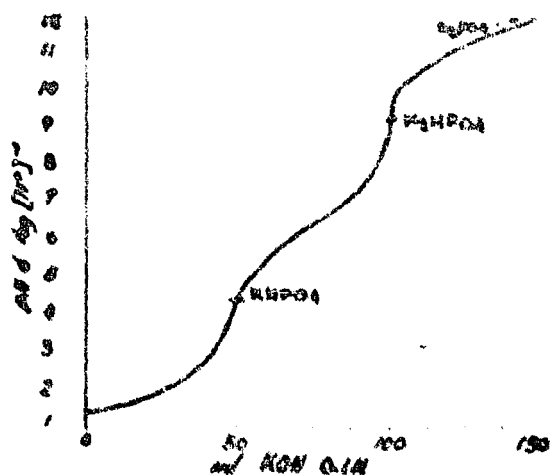
Dartheolot mostró que cuando un ácido monobásico es tratado con cantidades progresivamente mayores de Alkali, la conductividad eléctrica disminuye a un mínimo, el cual se alcanza cuando el ácido es neutralizado por la base; cualquier adición posterior de Alkali causa un aumento en la con-

-ductividad. Esto está de acuerdo con el hecho de que la conductividad de una sal es en general mayor que la de su componente ácido o base.

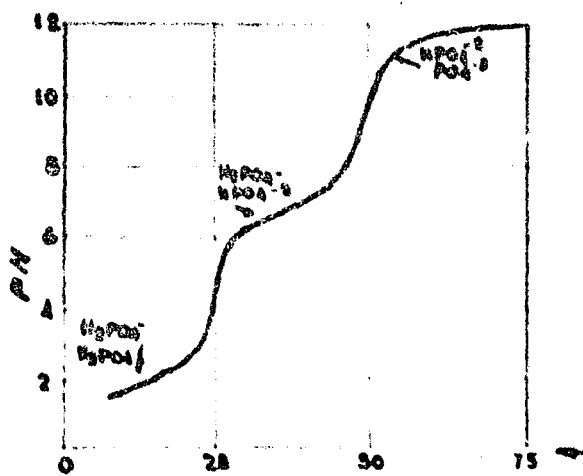
Con los ácidos poliprotónicos un fenómeno ocurre cuando suficiente álcali ha sido adicionado para formar una sal primaria, la conductividad entonces aumenta y luego disminuye pasando de la primaria a la secundaria y de la secundaria a la terciaria.

El primer hidrógeno del ácido fosfórico se encontró que se comporta como un ácido monoprótico; el segundo hidrógeno, como un ácido débil; el tercer hidrógeno, como un radical OH del fenol. Estos hechos concuerdan con los calores de neutralización; la disminución en el punto de congelación; la densidad relativa de las soluciones; los índices de refracción y -- con el comportamiento del ácido hacia indicadores, en donde Thomsen y Salm mostraron que un equivalente puede ser titulado con anaranjado de metilo, el segundo con fenolftaleína y el tercero con trinitro benzoato.

Münter y colaboradores determinaron los puntos de neutralización del ácido fosfórico por mediciones de la conductividad. La curva dada por Clark muestra la concentración del ión hidrógeno durante el proceso de la titulación de 50ml de H_3PO_4 0.1N con KOH 0.1N. Los indicadores anaranjado de metilo (sensible a los iones hidrógeno en el intervalo de pH 3.1 a 4.4) y fenolftaleína (sensible en el intervalo de pH 8.3 a 10) se emplearon en las etapas $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} respectivamente, como se muestra en el diagrama.



Concentración del ión hidrógeno durante la titulación de ácido fosfórico con álcali.



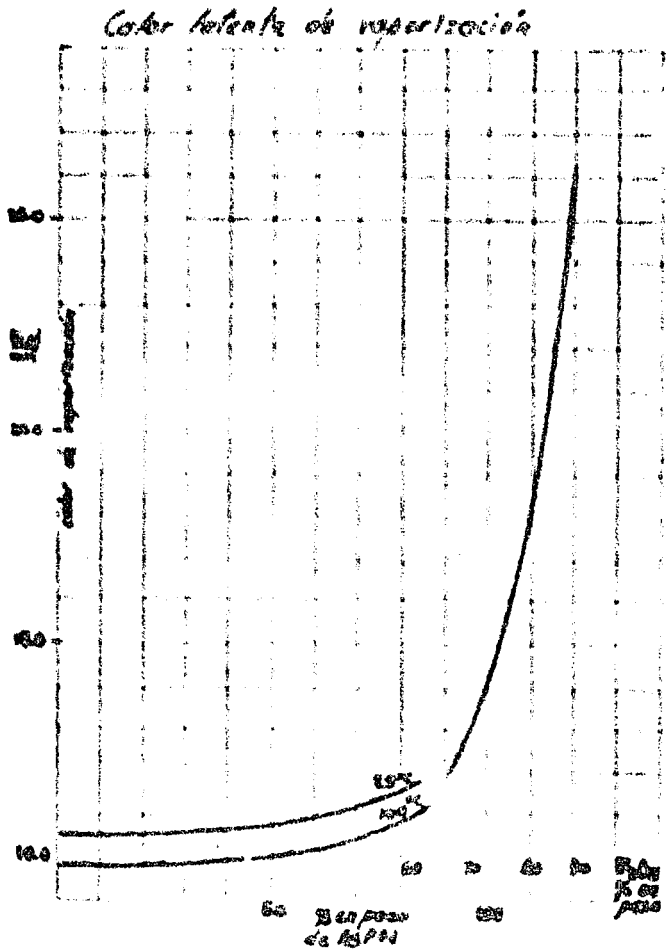
Curva de titulación del ácido ortofosfórico, - mostrando las principales especies en solución.

Volumen de $NaOH$ 0.1N agregada a 25ml de H_3PO_4 0.1N

Quando un ácido ortofosfórico es titulado con un álcali se obtiene una curva parecida a la anterior. Dos cambios de dirección en la curva se presentan en un pH de 4.2 y de 9 y corresponden a la primera y segunda constantes de disociación.

13.- CALOR LATENTE

Los calores latentes de vaporización aparecen en la gráfica que se muestra a continuación. Los datos en el intervalo de concentración alta son promedios sobre un intervalo de temperatura para una concentración particular del ácido.



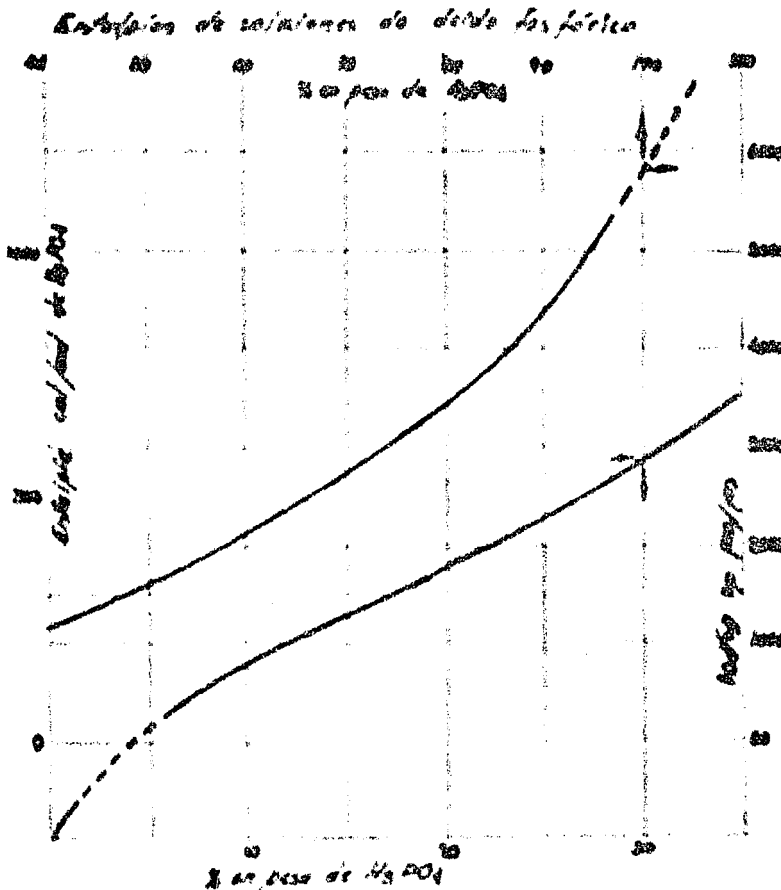
El calor latente de vaporización comienza a aumentar muy rápidamente alrededor de 70% de P_2O_5 indicando desprendimiento de P_2O_5 de los ácidos hirviendo.

14.- ENTALPIA - CONCENTRACION

La entalpia del ácido fosfórico de diversas concentraciones a 25°C está dada en la figura que aparece a continuación, tomando como referencia

el ácido fosfórico a dilución infinita. Así, la gráfica muestra el calor desprendido cuando un ácido de concentración particular es diluido a una concentración infinitamente pequeña. En la misma forma la diferencia de entalpías, entre dos concentraciones, es el calor desprendido cuando el ácido de mayor concentración es diluido a una concentración menor. El calor de dilución de 85% y 105% de H_3PO_4 llega a ser:

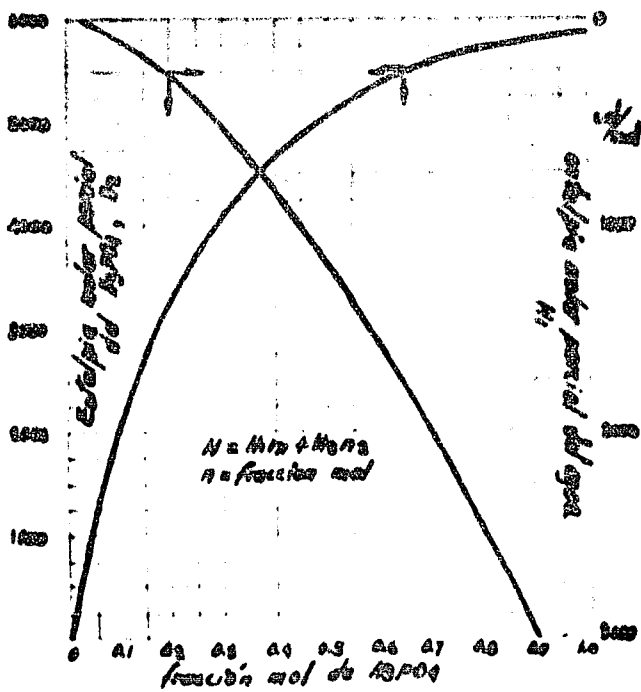
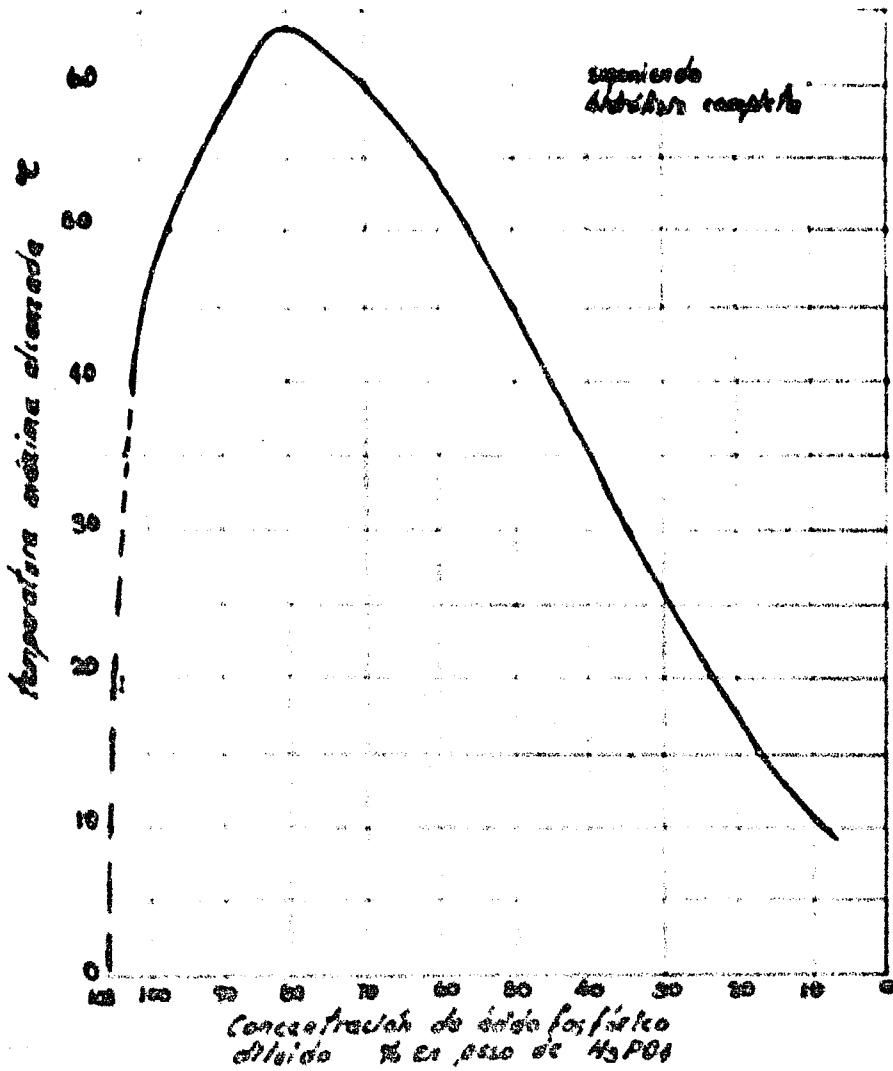
85% de H_3PO_4	1.86 Kcal/mol
105% de H_3PO_4	6.70 Kcal/mol



La elevación teórica de temperatura está asociada con la dilución del ácido fosfórico al 105% como puede verse en la siguiente figura. La elevación máxima de la temperatura alcanza el valor de $68^{\circ}C$ que se presenta cuando se diluye a una concentración de alrededor de 80% de H_3PO_4 .

Si se prosigue con la dilución, la temperatura empieza a disminuir debido al aumento de la capacidad calorífica del sistema. La elevación de la temperatura no es instantánea por lo lento de la velocidad de hidrólisis.

Las entalpías molares parciales del ácido fosfórico, \bar{H}_2 y agua \bar{H}_1 , se presentan en la segunda figura, sobre la base de fracción mol.



Entalpias molares parciales de soluciones de ácido fosfórico a 25°C.
 (referencias: agua pura y H_3PO_4 a dilución infinita)

15.- CALORES DE FORMACION

La tabla que a continuación aparece da los calores y energías libres de formación y las entropías a 25°C, en tres estados de referencias - H_3PO_4 infinitamente diluido (∞H_2O), H_3PO_4 líquido puro y H_3PO_4 cristalino

Calores y energías libres de formación y entropías de ácido fosfórico a 25°C .

estado	$-\Delta F_f^\circ$ kcal/mol	$-\Delta H_f^\circ$ kcal/mol	ΔS° cal/grado mol
H_3PO_4 (∞H_2O) (a)	-	340.41	-
H_3PO_4 (∞H_2O) (l)	-	336.5"	-
H_3PO_4 (s)	-	306.2	-
H_3PO_4 (l)	268.73	303.57	38.3
H_3PO_4 (∞H_2O)	271.40	309.44	37.6
10%		309.10	
20%		308.89	
30%		308.66	
50%		307.78	
60%		307.29	
70%		306.71	
80%		306.00	
90%		305.03	

¹valores a 18°C

²valores corregidos suministrados por Rossini

16.- PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

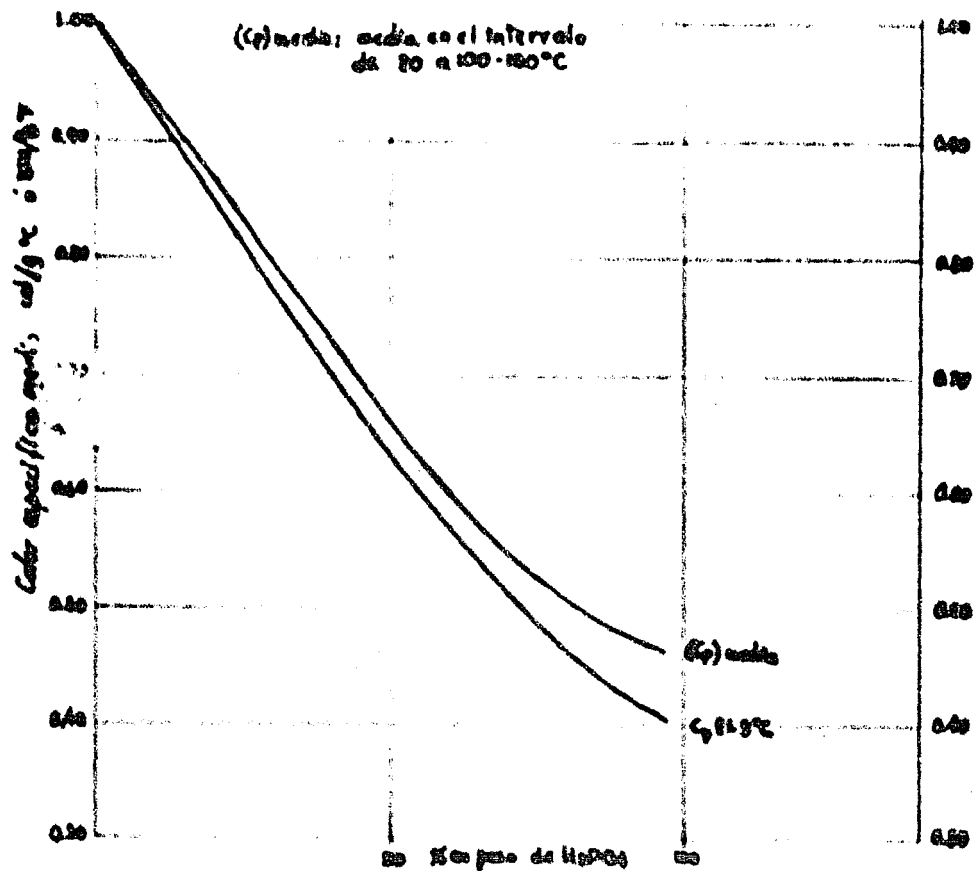
La tabla que a continuación aparece presenta la energía libre molar parcial y las entropías del ácido fosfórico como una función de la fracción mol.

fracción mol H_3PO_4 en H_2O	$\bar{F}_1 - \bar{F}_1^\circ$ cal	$\bar{F}_2 - \bar{F}_2^\circ$ cal	$\bar{S}_2 - \bar{S}_2^\circ$ cal/grado
0	0	-2,900	9.73
0.05	-19.8	830	-1.48
0.1	-104	1,630	-2.45
0.2	-321	2,860	1.38
0.3	-626	3,790	.91
0.4	-982	4,440	.67
0.5	-1,360	4,900	.54
0.6	-1,710	5,220	.51
0.7	-2,130	5,430	.60
0.8	-2,570	5,570	.64
0.9	-2,980	5,650	.64
1.0	-3,350	5,670	.67

17.- CALOR ESPECIFICO

La temperatura media específica y el calor específico a 21.3°C de

soluciones de ácido fosfórico como una función de la concentración se muestra gráficamente en la siguiente figura. Con los valores específicos medidos en un intervalo de temperatura de 20 a 100-150°C.



Calores específicos de soluciones de ácido fosfórico

H ₃ PO ₄	Cp _{med.}	Cp	intervalo de temperatura, °C
5	0.970	0.973	100 - 20
10	0.929	0.939	100 - 20
15	0.889	0.905	100 - 20
20	0.849	0.871	100 - 20
25	0.810	0.837	100 - 20
30	0.772	0.798	100 - 20
35	0.735	0.760	100 - 20
40	0.700	0.723	100 - 20
45	0.666	0.689	100 - 20
50	0.633	0.656	100 - 20
55	0.602	0.625	100 - 20
60	0.571	0.594	100 - 20
65	0.541	0.591	118 - 20
70	0.514	0.568	120 - 20
75	0.489	0.542	130 - 20
80	0.465	0.518	140 - 20
85	0.442	0.493	150 - 21
90	0.420	0.476	150 - 22

$C_{p_{21.3}}$ = calor específico a presión constante a 21.3°C, cal/g°C

C_p = calor específico a presión constante bajo el intervalo de temperatura mostrado, cal/g°C

% de H_3PO_4 en peso	C_p a 21.3°C cal/g°C	% de H_3PO_4 en peso	C_p a 21.3°C cal/g°C
2.50	0.9909	58.00	0.6350
3.80	0.9970	52.19	0.6270
5.38	0.9669	53.72	0.6119
8.81	0.9389	56.04	0.5978
10.27	0.9293	58.06	0.5831
14.97	0.8958	60.28	0.5704
16.23	0.8796	62.10	0.5609
19.99	0.8489	64.14	0.5460
22.10	0.8300	66.13	0.5349
24.84	0.8125	68.14	0.5242
25.98	0.8004	69.97	0.5187
28.13	0.7856	69.50	0.5160
29.96	0.7733	71.88	0.5048
32.09	0.7590	73.71	0.4940
33.95	0.7432	75.79	0.4847
36.26	0.7270	77.69	0.4786
38.10	0.7160	79.84	0.4680
40.10	0.7024	80.00	0.4606
42.08	0.6877	82.00	0.4593
44.11	0.6748	84.00	0.4500
46.22	0.6607	85.98	0.4419
48.16	0.6475	88.01	0.4359
49.79	0.6370	89.72	0.4285

13.- VOLUMEN MOLAR PARCIAL

En la tabla que aparece a continuación se dan valores de volúmenes molares parciales, para intervalos de concentración de 10%.

% en peso de H_3PO_4	15°C	25°C	40°C	60°C	80°C
10	46.64	47.12	47.77	48.26	49.16
20	47.47	47.92	48.52	49.09	49.63
30	48.28	48.68	49.23	49.80	50.20
40	49.08	49.43	49.91	50.48	50.83
50	49.85	50.16	50.59	51.14	51.52
60	50.57	50.84	51.24	51.75	52.18
70	51.19	51.43	51.81	52.30	52.78
80	51.66	51.90	52.25	52.74	53.26
90	51.96	52.18	52.54	53.03	53.57
100	52.06	52.29	52.64	53.13	53.68

volumen molar parcial de ácido fosfórico en soluciones de ácido fosfórico
cc/mol de H_3PO_4 (\bar{V}_2)

Volumen molar parcial relativo ($\bar{V}_1 - \bar{V}_1^\circ$) de agua en soluciones de ácido fosfórico, cc/mol de H₂O.

% en peso de H ₃ PO ₄	15°C	25°C	40°C	60°C	80°C
10	0.0164	0.0099	0.0104	0.0115	0.0080
20	0.0434	0.0360	0.0347	0.0380	0.0235
30	0.0932	0.0827	0.0780	0.0820	0.0586
40	0.1730	0.1570	0.1462	0.1495	0.1222
50	0.2873	0.2675	0.2489	0.2491	0.2264
60	0.4517	0.4209	0.3948	0.3875	0.3756
70	0.6639	0.6233	0.5896	0.5761	0.5815
80	0.9247	0.8814	0.8347	0.8190	0.8477
90	1.2427	1.1827	1.1377	1.1161	1.1719
100	1.5825	1.5112	1.4900	1.4880	1.5014

19.- CALOR DE FUSION

Thomson dió -2.52 Kcal/mol para el calor de fusión del ácido orto-fosfórico; Joly da -7.28 Kcal/mol para el calor de fusión del hemihidrato.

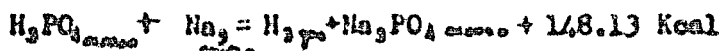
20.- CALOR DE NEUTRALIZACION

Favre y Silbermann dieron 323.9 Kcal para el calor de neutralización de un gramo de una solución de hidróxido de potasio con ácido ortofosfórico y 480.1 Kcal para hidróxido de sodio.

Thomson encontró los siguientes valores para el calor de neutralización de una mol de ácido fosfórico con n moles de hidróxido de sodio:

n	0.5	1.0	2.0	3.0	6.0
calor de neutralización . .	7.3	14.6	27.1	34.0	35.0 Kcal

Forerand encontró el valor para las tres funciones ácidas del ácido fosfórico:



con el valor medio para cada una de 49.2 Kcal. El valor observado para la primera es de 60.6 Kcal; para la segunda de 49.2 Kcal y para la tercera de 38.83 Kcal. El valor térmico del primer hidrógeno ácido es alto debido a combinaciones intramoleculares; el segundo es menor, mostrando que el desplazamiento es más fácilmente afectado una vez que el camino ha sido abierto y similarmente con el tercero.

21.- VELOCIDAD DE DIFUSION

Graham encontró la velocidad de difusión del ácido fosfórico, obteniendo como resultado que en 8 días 9.1 g. del ácido se difunden en una sq

-lución de 0.2542 g en 100 g de agua a 15.6°C.

Chalm encontró para soluciones 3N, 2N, 1N y 0.25N a 20°C los siguientes valores respectivos: 0.644, 0.650, 0.642 0.772 cm /seg.

22.- COEFICIENTE DE EXPANSIÓN CUBICA

El coeficiente de expansión térmica algunas veces definido como coeficiente de volumen para distinguirlo de los coeficientes lineales, los cuales son, quizá, empleados con mayor frecuencia. Los coeficientes empleados aquí corresponden al cambio de volumen por cambio de la temperatura y son tres veces más grandes que el coeficiente lineal correspondiente.

Los valores que a continuación aparecen fueron determinados por Forch, Dürner Schiff.

por ciento	0° - 5°	5° - 10°	10° - 15°	15° - 20°	20° - 25°
4.8	48	109	164	220	266
17.8	188	228	267	304	337
por ciento	25° - 30°	30° - 35°	35° - 40°		
4.8	309	352	387		
17.8	371	399	430		

23.- DATOS RAMAN

El ácido ortofosfórico exhiben un modelo Raman característico de 4 líneas, como aparece en la tabla a continuación. Las frecuencias de estas cuatro líneas cambian muy poco cuando se va de 10 a 100% de H_3PO_4 . Las frecuencias observadas corresponden a una vibración totalmente simétrica (especies A_1) apareciendo a alrededor de 900 cm^{-1} , una doble vibración degenerada (especies E) a alrededor de 360 - 420 cm^{-1} y dos vibraciones triplemente degeneradas (especies F_2) a alrededor de 1050 cm^{-1} y alrededor de 500 cm^{-1} .

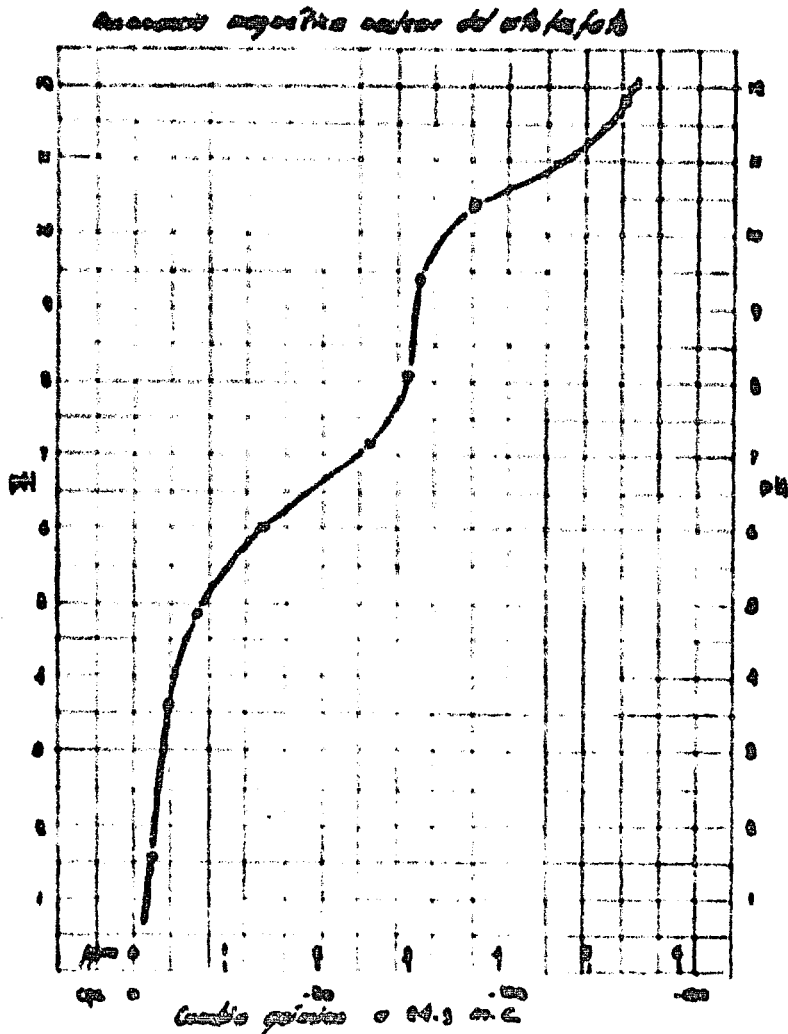
Datos Raman sobre ácidos fosfóricos

% en peso de H_3PO_4	valores de frecuencia, cm^{-1}			
	A_1	E	F_2	F_2
100	910	359	1,079	496
84	910	368	1,062	496
40	898	372	1,054	494
30	893	374	1,052	496
10	888	370	1,054	495

24.- MAGNETISMO NUCLEAR - ESPECTRO DE RESONANCIA

El núcleo P^{31} puede ser detectado por resonancia magnética nuclear -

de alta resolución. Las medidas son hechas comúnmente a frecuencias de radio, de 16.2 o 24.3 megacíclos por segundo en un campo magnético de 9395 o 14 092 gauss, respectivamente. El ácido fosfórico da una sola señal según la intensidad de la cual es proporcional a la concentración de núcleos de fósforo en la muestra. Por convención, a la modificación de H_3PO_4 al 85% se le asignó arbitrariamente el valor de 0 partes por millón. Las modificaciones de otros compuestos de fósforo se miden en relación a él. En los ácidos fosfóricos concentrados aparecen picos separados de los grupos finales e intermedios a +11.5 y a +24.0 ppm sobre el ácido ortofosfórico. Las intensidades de estos picos proveen un método conveniente de análisis de ácidos piro y ácidos polifosfóricos de cadena grande. Ellos también pueden ser empleados para calcular la longitud promedio de la cadena de los ácidos polifosfóricos.



El espectro de resonancia magnética nuclear de los ortofosfatos es ta dado en la figura anterior. El P^{31} modelo químico cps. a 24.3 megacíclos por segundo es presentado como una función del pH.

25.- ESPECTRO INFRAROJO

Los iones ortofosfato exhiben una banda de absorción ancha, muy fuerte, entre 1 000 cm^{-1} y 1 200 cm^{-1} .

26.- DATOS DE RAYOS "X"

Estudios por difracción de rayos X han sido llevados a cabo en los ácidos ortofosfóricos anhidro y hemihidratado. Las constantes cristalinas de las dos formas sólidas están dadas en la siguiente tabla.

Constantes cristalinas del ácido ortofosfórico

Forma de cristal	constantas cristalinas			
	a	b	c	β
ác. ortofosfórico anhidro, H_3PO_4	$5.80 \pm 0.02\text{\AA}$	$4.85 \pm 0.02\text{\AA}$	$4.85 \pm 0.02\text{\AA}$	$95^\circ 20' \pm 20'$
ác. ortofosfórico hidratado, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$7.9\% \pm 0.1\%$	$12.9\% \pm 0.02$	7.38 ± 0.02	$109^\circ 25' \pm 30'$

En ambas formas, cuatro pesos fórmula fueron encontrados por unidad de celda de los cristales, los cuales pertenecen al sistema monoclinico.

27.- CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

1.- Consideraciones Generales

Para embarcar el ácido en épocas de frío se hace disminuyendo la concentración. Al disminuir la concentración la viscosidad del ácido disminuye y por lo tanto también disminuye la posibilidad de cristalización.

El ácido fosfórico es inactivo a baja temperatura. Algunas veces se emplea como sustituto del ácido sulfúrico, cuando las propiedades oxidantes de este último no se desean.

Es un ácido tribásico, forma sales con los metales alcalinos y iones de amonio, las cuales son altamente solubles en agua. Por otro lado, forma sales relativamente solubles con los iones polivalentes o de metales pesados. Con los compuestos orgánicos forma un gran número de fosfatos; ésteres de ácidos ortofosfóricos (tales como alquil y aril ortofosfatos) y ésteres de los cuales el radical orgánico contiene grupos funcionales substituidos (tales como fosfatos de azúcar y glicerofosfatos).

El ácido fosfórico es mucho más moderado que el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, disuelve a los metales lentamente. Esta propiedad encuentra numerosas aplicaciones en la industria de terminado de metales -

como conservación y abrillantamiento de los metales. A elevadas temperaturas, sin embargo, el ácido fosfórico es muy activo hacia la mayoría de los metales y sus óxidos, atacando a algunos óxidos refractarios como el cuarzo. Esta última propiedad deberá ser evitada en el diseño del equipo. -- Cuando el ácido fosfórico reacciona con una superficie metálica, la superficie se cubre con una capa de fosfato. Esta resulta ser una capa protectora y adherente a la pintura.

El producto resultante del ataque del ácido fosfórico sobre los óxidos refractarios es un lecho que contiene, en forma coloidal, ortofosfatos cristalinos o amorfos, los cuales están algunas veces contaminados con sales amorfos de ácido ortofosfórico condensado, cuando la temperatura es lo suficientemente alta.

El ácido fosfórico concentrado tiene propiedades catalíticas y es un poderoso deshidratante, aún cuando su naturaleza química es débil. No reacciona en forma violenta con muchos compuestos orgánicos, por esta razón se emplea como catalizador en síntesis ya que frecuentemente conduce a menos reacciones y se obtiene un rendimiento mayor de los productos deseados, que cuando se emplean otros agentes, tal como ácido sulfúrico o fluoruro de hidrógeno. Alcoholes sintéticos, productos del petróleo, y polímeros alifáticos se fabrican comercialmente empleando ácido fosfórico como catalizador.

El ácido fosfórico es poco volátil y por lo tanto es estable a altas temperaturas. También exhibe propiedades fuertemente ácidas a través de un intervalo amplio de temperaturas, por debajo del punto de ebullición azeotrópico de 86,7°C.

En contraste con esto, otros ácidos se descomponen (acético), se volatilizan (clorhídrico a 110°C y nítrico a 86°C), o se deshidratan a sus anhídridos (sulfúrico a 330°C) a elevadas temperaturas. La estabilidad a altas temperaturas y las características ácidas, hacen al ácido fosfórico una sustancia útil como inhibidor del fuego, resistente a la flama e incandescencia. En estas aplicaciones el ácido fosfórico a altas temperaturas cataliza la combustión, retardando la propagación de la flama al producir cantidades menores de sustancias volátiles o productos fácilmente combustibles.

La reducción del ácido fosfórico por agentes reductores enérgicos, tal como hidrógeno o carbón, no se presenta a velocidad medible a temperaturas menores de 350-400°C.

El ácido fosfórico siruposo absorbe el óxido nítrico y forma una masa cristalina cuando se enfría a -20°C. Se descompone al yoduro de nitrógeno produciendo amoníaco.

Cuando el ácido fosfórico es tratado con pentacloruro de fósforo, a temperatura ambiente, se forma cloruro de fosforilo y ácido clorhídrico; el tricloruro de fósforo da ácidos metafosfórico y fosforoso; el cloruro de fosforilo no tiene ninguna acción a baja temperatura, cuando se calienta forma ácido metafosfórico si se encuentra presente en exceso y ácido fosforoso si se encuentra en exceso.

Si se calienta ácido fosfórico glacial con glicerol a 100°C, el -- producto neutralizado con carbonato de bario y la solución filtrada se descompone con una cantidad calculada de ácido sulfúrico, se forma ácido glicerofosfórico ($C_3H_5 \cdot CH_2OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO \cdot (OH)_2$).

El ácido fosfórico ataca al aluminio con desprendimiento de hidrógeno. Forma tres tipos de sales, primarias, secundarias y terciarias, según se substituye uno, dos o los tres átomos de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados por diferentes radicales. Las sales terciarias son fuertemente alcalinas, las sales secundarias son débilmente alcalinas y las primarias débilmente ácidas.

El ácido ortofosfórico forma tres series de ésteres, trietil fosfato o éster fosfórico, que es un líquido neutro insoluble en agua, hierve a 215°C y tiene una densidad de 1.072 a 12°C; dietil fosfato o ácido dietilfosfórico que actúa como un ácido monobásico; fosfato de monoetilo, que actúa como un ácido dibásico.

Dalseroff encontró que el ácido ortofosfórico es parcialmente convertido a ácido pirofosfórico cuando se mantiene en un desecador sobre óxido fosfórico o sobre ácido sulfúrico.

De acuerdo a la hipótesis de Werner, la molécula de ácido fosfórico consiste de un átomo de fósforo coordinado con cuatro átomos de oxígeno de acuerdo con el número de coordinación del elemento. Este grupo forma el anión trivalente del ácido fosfórico tribásico:



Si uno de los átomos de oxígeno se reemplaza por un átomo de hidrógeno el anión bivalente del ácido fosforoso dibásico se forma; si se substituye otro átomo de oxígeno por otro de hidrógeno, se forma el anión monovalente del ácido hipofosforoso monobásico. La substitución de un tercer átomo de oxígeno por un átomo de hidrógeno termina en un grupo neutro POH, este grupo no ha sido aislado pero se han preparado los derivados de metilo y etilo. La substitución del oxígeno restante da el ión fosfonio PH_3^+ .

Graham mostró que cuando una solución de ácido fosfórico se calienta a 150°C se obtiene un líquido siruposo, el cual consiste enteramente de ácido ortofosfórico; si se calienta entre 150 - 160°C pierde agua muy lentamente. A 235°C las pérdidas de agua son tal que la relación $P_2O_5 : H_2O$ es de 1:2 2/3 en vez de 1:3 requerida para el ácido ortofosfórico. Cuando se evapora lentamente, en un matraz de platino, entre 212°C, la relación se redujo a 1:2 1/3, debido a que una gran proporción se convierte a ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$). Con un calentamiento mayor en baño de arena la -- proporción de agua fué reducida a un poco menos de 1:2 y el producto consistía grandemente de ácido metafosfórico.

Se encontró que la conversión de ácido ortofosfórico a pirofosfórico es completa a 255-260°C; la formación de ácido metafosfórico empieza entre 290-300°C.

Se encontró que alrededor del 2.14% se pierde cuando se calienta al rojo oscuro y 2.08% a un rojo brillante, siempre y cuando el calentamiento se haga lentamente ya que la pérdida aumentaría por arrastre mecánico, si se hace que la ebullición se presente rápidamente. El ácido fosfórico es 23 veces más volátil que el carbonato de sodio.

2.- CRISTALIZACIÓN

Stearson, Steinacher y Stromeyer notaron que la cristalización espontánea ocurre si el líquido viscoso se deja en reposo algunos días. Los cristales transparentes son prismas de cuatro caras o prismas de seis caras con caras cuadriláteras. Joly dijo que los cristales forman un sistema rúbico. Según Thuzann cuando la solución de ácido fosfórico ha sido evaporada al punto en donde cesa repentinamente el burbujeo del líquido se obtiene una sustancia siruposa y de acuerdo a Krüger este líquido al enfriarse produce cristales prismáticos transparentes. No cristaliza fácilmente debido al subenfriamiento.

Ross y Jones obtuvieron velocidades de cristalización del ácido fosfórico hemihidratado y anhidro de 2.6 y 33.3 cm/min. respectivamente, a 22°C. Huskissen estableció que si la evaporación se lleva a vacío más allá de la densidad relativa de 1.860 se forman placas transparentes las cuales se hacen opacas con calentamiento o exposición al aire.

Thompson encontró que si a una solución concentrada del ácido se le siembran algunos cristales la solución cristaliza fácilmente.

La cristalización se presenta rápidamente con desarrollo de calor por la inoculación, de una solución de densidad de 1.750 con un cristal de ácido ortofosfórico; con una solución de densidad de 1.66 la cristalización procede más lentamente y produce agujas prismáticas. Los cristales son delicuescentes.

3.- Acidez relativa

Acido empleado	R	P	Fk
Cristales de ácido tartárico (99.5%)	100	0.722	3.02
Cristales de ácido cítrico (91%)	100	0.773	3.06
Solución de ácido cítrico (50%)	100	0.425	3.06
Acido acético (56%)	70	0.356	4.76
Acido láctico (44%)	100	0.226	3.86
Acido láctico (40%)	100	0.242	3.86
Acido fosfórico (75%)	120	1.000	2.12

En donde R es la acidez relativa de 1/100 de solución normal de ácido, P son las libras de ácido fosfórico al 75% requeridas para dar la --

misma acidez que una libra de ácido empleado. PK es la primera disociación de hidrógeno.

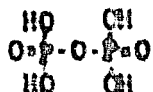
ACIDO PIROFOSFORICO

1.- CONSTITUCION

El primero en preparar el ácido pirofosfórico fué Clark. Se observó que con fosfato de sodio, especialmente purificado por calentamiento, se obtenía un precipitado blanco en vez de amarillo, cuando se agregaba nitrato de plata. La solución da una forma de cristales diferentes a la del ácido ortofosfórico. Gay Lussac obtuvo el ácido en 1829.

La obtención del ácido pirofosfórico se hizo a partir del ácido ortofosfórico por calentamiento entre 250-260°C.

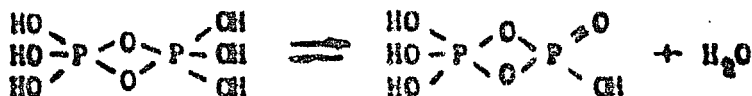
La relación molar del ácido pirofosfórico $H_2O/P_2O_5=2$ nos da que la fórmula para representarlo es la que sigue:



la cual proviene de la deshidratación de dos moléculas de ácido ortofosfórico:



la formación del ácido pirofosfórico como primer producto de la deshidratación del ácido ortofosfórico, puede deberse a la presencia de moléculas de agua (H_2PO_4)₂;



El ácido ortofosfórico puede ser considerado como un hidrato del ácido pirofosfórico.

Giran encontró que el peso molecular de una solución de ácido pirofosfórico en ácido acético glacial disminuye con el tiempo, siendo mayor la disminución mientras menor sea la concentración de la solución. Por extrapolación a un tiempo cero obtuvo un peso molecular de 534 correspondiente con ($H_4P_2O_7$)₃.

Según Holt y Myers el punto de congelación de la solución acuosa del líquido siruposo viscoso, obtenido por deshidratación del ácido ortofosfórico, disminuye de acuerdo con la suposición de que la molécula del ácido es compleja ($H_4P_2O_7$)₄ y ($H_4P_2O_7$)₃; mientras que la solución derivada de la descomposición de la sal de plomo indica moléculas simples $H_4P_2O_7$.

El punto de congelación de soluciones, recién preparadas en ácido acético, corresponden con el peso molecular de $(H_4P_2O_7)$, y conforme el tiempo pasa, el peso molecular disminuye hasta ser representativo de la molécula simple, lo cual hace aparecer como si el ácido se depolimerizara.

Los calores de neutralización del ácido pirofosfórico con hidróxido de sodio muestran que el ácido es tetraácido. Giran encontró que los dos primeros hidrógenos reemplazables tienen funciones ácidas fuertemente marcadas y los otros dos tienen funciones ácidas débiles.

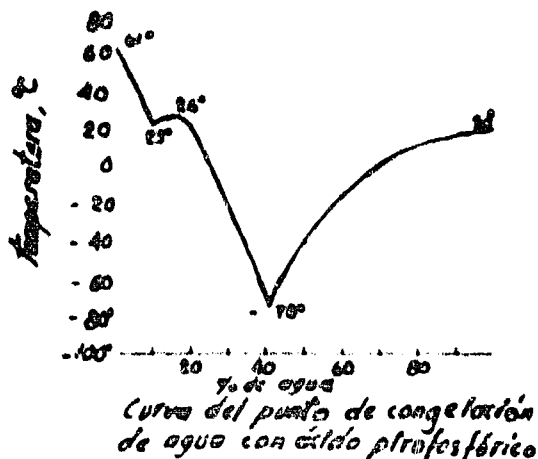
Abbott y Iray en un estudio sobre la ionización del ácido encuentran que las dos primeras constantes tienen un valor muy cercano y difieren del segundo por los cuales también tienen un valor parecido. Esto significa que los cuatro grupos hidroxilo de la molécula del ácido pirofosfórico están relacionados uno con el otro, separados en pares y que la fórmula es simétrica:



El cloruro de pirofosforilo produce ácido ortofosfórico en lugar de ácido pirofosfórico, cuando es tratado con agua, sin embargo, esto es debido a que el calor de la reacción es tan grande que si se forma ácido pirofosfórico éste se convertirá a ácido ortofosfórico. Cuando las condiciones de la reacción son tales que toma lugar lentamente y en forma menos vigorosa, se forma ácido pirofosfórico y algo de ortofosfórico.

2.- PUNTO DE CONGELACION

En la curva del punto de congelación, que aparece a continuación, se muestran dos mínimos uno a 23°C que corresponde al eutéctico $H_4P_2O_7 + 1.25H_2O$ y el otro a -75°C que corresponde con $H_4P_2O_7 - 6.87H_2O$, el último probablemente es la temperatura criofrídica. El máximo a 26°C corresponde con el ácido pirofosfórico hidratado ($H_4P_2O_7 \cdot 1.5H_2O$), el cual ha sido aislado en cristales aciculares, los cuales son menos estables que el ácido ortofosfórico al cual se transforma rápidamente.



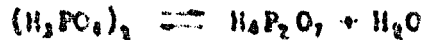
Cornec midió el descenso del punto de congelación por la adición progresiva de hidróxido de potasio y la curva resultante mostró puntos singulares correspondientes con las sales cuaternarias, terciarias y secundarias.

3.- PUNTO DE FUSION

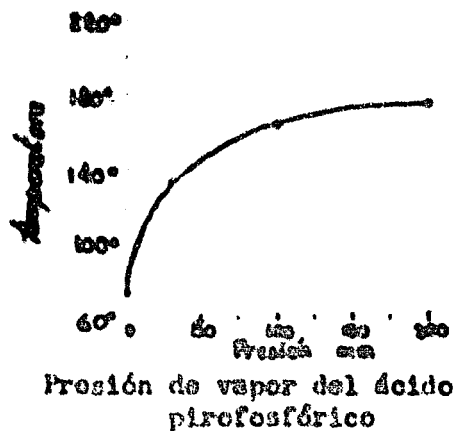
El ácido pirofosfórico cristalino funde a 61°C. El líquido fundido resulta en un líquido reorganizado que contiene ácidos pirofosfórico, ortofosfórico, metafosfórico y polifosfórico. El ácido pirofosfórico cristalino es muy higroscópico.

4.- PUNTO DE EBULLICION

A continuación aparece una curva sobre la presión de vapor del ácido pirofosfórico. De acuerdo a la reacción:



La preparación de ácido pirofosfórico feruido a cualquier temperatura dada es disminuida por el aumento de la presión de vapor del agua en el sistema.



El ácido pirofosfórico, sólo existe en solución cuando la concentración es de 69% de P_2O_5 , o mayor ya que a una concentración menor forma ácido ortofosfórico.

5.- INDICE DE REFRACCION

El índice de refracción del ácido pirofosfórico es de 1.3435 y el valor disminuye a un mínimo de 1.3404 cuando se ha agregado 50% de hidróxido de potasio. Se obtuvieron resultados análogos con hidróxido de sodio y amoníaco acuoso.

6.- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Para soluciones que contienen C moles de ácido $H_2P_2O_7$ /litro la conductividad eléctrica molar, Λ , a $18^\circ C$ es la siguiente:

C	0.05	0.025	0.0125	0.005	0.0025	0.00125
Λ	353.8	384.9	438.6	503.3	556.7	602.0

La conductividad eléctrica para las sales primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias del ácido pirofosfórico no muestran en la siguiente tabla:

C	0.1	0.05	0.02	0.01	0.003	0.001	0.0003
Λ $\left\{ \begin{array}{l} NaH_2P_2O_7 \\ Na_2H_2P_2O_7 \\ Na_3HP_2O_7 \\ Na_4P_2O_7 \end{array} \right.$	152.6 107.0 148.0 156.5	181.7 170.0 172.1 185.2	223.7 133.2 199.0 223.9	269.2 143.0 220.1 256.6	309.6 156.1 248.7 314.3	388.6 166.0 271.4 372.1	420.0 176.1 238.3 420.0

7.- HIDRÓLISIS

Ver la hidrólisis del ácido ortofosfórico. Aparece un monograma para pirofosfatos.

8.- DISOCIACIÓN EN AGUA

El ácido pirofosfórico es un ácido tetrabásico, es muy fuerte con respecto a las dos primeras constantes de disociación y moderadamente débil con respecto a las dos últimas.

Las constantes de disociación, aproximadas, para el ácido pirofosfórico a $18^\circ C$ son:

k_1	k_2	k_3	k_4
1.4×10^{-1}	1.1×10^{-2}	2.9×10^{-7}	3.6×10^{-9}

Como puede notarse la primera y segunda constantes son muy parecidas. Esto explica la mayor abundancia de sales del tipo $Na_2H_2P_2O_7$ y $Na_4P_2O_7$, más que las del tipo $Na_3HP_2O_7$ ó $Na_2H_2P_2O_7$.

Abbott y Bray calcularon las constantes de disociación y encontraron los siguientes resultados:

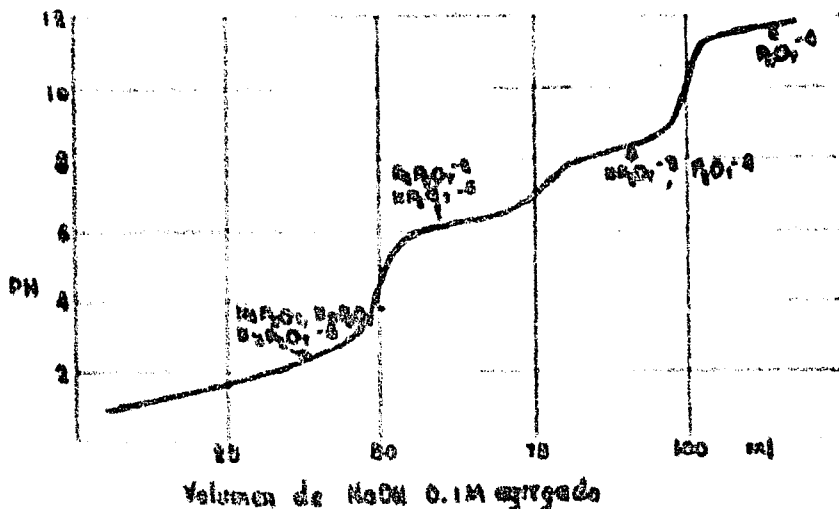
c	50	25	12.5	5	2.5	1.25
ionización primaria (%)	86	87	90	92	94	96
$H_2P_2O_7^-$	34.3	15.6	6.73	2.02	0.75	0.27
$H_3P_2O_7^{2-}$	3.7	6.15	4.52	2.58	1.60	0.93
$H_4P_2O_7$ moles	7.0	3.25	1.25	0.40	0.15	0.05
k_1	0.253	0.134	0.035	0.036	0.02	0.011
k_2	0.0132	0.0110	0.0106	0.0095	0.0084	0.0073

c: milimoles de ácido pirofosfórico/ litro

Hittorf encontró el número de transporte del pirofosfato de sodio normal en solución acuosa con un valor de 0,645.

9.- CURVAS DE TITULACION

A continuación aparece la curva de titulación del ácido pirofosfórico. Para obtener dicha curva a 25 ml de una solución 0.1M de $H_4P_2O_7$ se le agregó hidróxido de sodio.



10.- CALOR DE FORMACION

Figuran para los calores de formación los siguientes datos:

$H_4P_2O_7$ líquido	-529.94 y 533.4 Kcal/mol
$H_4P_2O_7$ sólido	-532.23 y 535.69 "
$H_4P_2O_7$ solución	-540.16 y 543.62 "

11.- CALOR DE SOLUCION

Figuran los siguientes valores para el calor de solución:

$H_4P_2O_7$ + acuoso	25.9 Kcal/mol
$H_4P_2O_7 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ + acuoso	4.65 kcal/mol
$H_4P_2O_7 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ sólido + acuoso	4.49 kcal/mol
$H_4P_2O_7 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ líquido + acuoso	7.06 kcal/mol

Calor de transformaciones

$H_4P_2O_7$ líquido + acuoso	$2H_3PO_4$ acuoso 14.47 Kcal/mol
$H_4P_2O_7$ líquido + H_2O	$2H_3PO_4$ líquido 9.07 Kcal/mol
$H_4P_2O_7$ sólido + H_2O	$2H_3PO_4$ acuoso 12.35 Kcal/mol
$H_4P_2O_7$ sólido + H_2O	$2H_3PO_4$ sólido 6.97 Kcal/mol
$H_4P_2O_7$ acuoso + H_2O	$2H_3PO_4$ acuoso 4.25 Kcal/mol

12.- CALOR DE NEUTRALIZACION

Thomson encontró los siguientes valores:

$H_2P_2O_7$ + $nNaOH$	
n = 1	14.4 Kcal/mol
n = 2	28.6 Kcal/mol
n = 4	52.7 Kcal/mol
n = 6	54.5 Kcal/mol

13.- CALOR DE FUSION

Giran encontró el siguiente valor: -2.12 Kcal/mol

14.- CARACTERISTICAS QUIMICAS

Al disolver y calentar el ácido pirofosfórico en agua se obtiene una conversión completa a ácido ortofosfórico. La hidratación es lenta a temperatura ambiente.

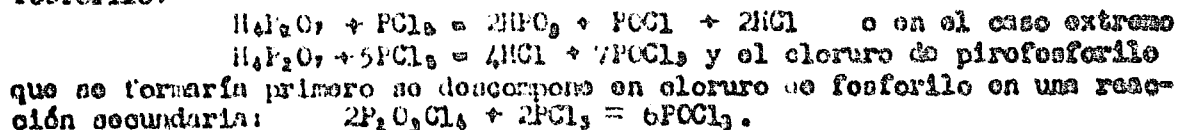
Berthelot y Andre encontraron que una solución de ácido pirofosfórico se transforma a ácido ortofosfórico lentamente, de acuerdo a los siguientes datos:

Días	5	10	19	52	89	110	121
$H_2P_2O_7$	87	83	76.5	69.5	58	49.5	43.1
H_2PO_4	4	8	14.5	21.5	33	41.5	47.9

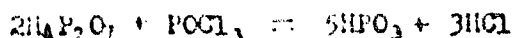
No hubo signo de formación de ácido metafosfórico; mientras más concentrada es la solución más rápido es el cambio. La presencia de ácido clorhídrico o sulfúrico acelera la hidratación. Mientras que un ácido débil retarda la conversión. La reacción es de primer orden. A 100°C la velocidad de hidratación es 10 veces mayor que a 75°C. La velocidad de hidratación se acelera por los iones hidrógeno. El ácido pirofosfórico no es venenoso en solución diluida, pasa a través del organismo sin sufrir el taponamiento, pero actúa como diurético.

El ácido pirofosfórico reacciona con las bases para dar sales solubles en agua. Las sales más comunes que se forman son las cuaternarias y las secundarias. Las sales cuaternarias en solución dan reacción débilmente alcalina.

El ácido pirofosfórico con pentacloruro de fósforo da cloruro de fosforilo:



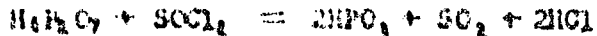
El ácido pirofosfórico reacciona lentamente con el cloruro de fosforilo para dar ácido metafosfórico:



El ácido pirofosfórico reacciona con el tricloruro de fósforo para dar ácidos metafosfóricos y fosforosos:



con el cloruro de titanio se obtiene ácido metafosfórico:



La solución acuosa de los pirofosfatos da un precipitado blanco -- con solución de nitrato de plata, con cloruro de calcio y con cloruro de -- bario. Estas reacciones son tan sensibles que producen una turbidez fuerte con una solución conteniendo una parte del ácido con 10 000 partes de -- agua, una turbidez buena en una solución de una parte de ácido en 20 000 -- partes de agua y una turbidez regular en una solución de 1 parte de ácido en 40 000 partes de agua (con la sal de calcio aparece media hora después) con una solución de una parte de ácido en 80 000 partes de agua la sal de calcio no produce turbidez, las otras sales dan una turbidez ligera; con -- una solución de una parte en 100 000 partes de agua se presenta una opalescencia leve.

ACIDO METAFOSFORICO

1.- CONSTITUCION

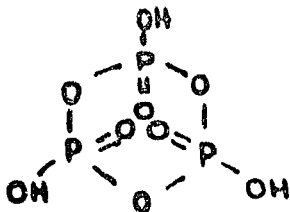
Berzelius mostró que cuando el ácido ortofosfórico ordinario se -- calienta se obtiene un producto diferente al original con un poder de -- coagular una solución de albúmina.

La sal de sodio de este ácido es una masa cristalina o vítrea. A temperatura ambiente se presenta como un líquido siruposo sumamente viscoso.

El ácido metafosfórico es un sólido vítreo transparente, algunas -- veces se lo denomina ácido fosfórico glacial. El ácido solidifica en una masa vítrea sin cristalización, a partir de soluciones con un contenido -- mayor de 63% de agua.

Se presentan cuatro variedades del ácido metafosfórico:

1.- El ácido metafosfórico preparado por calentamiento del ácido -- fosfórico glacial puro, durante un corto tiempo al rojo, se obtiene un vidrio sólido el cual es delieuescente con la humedad del aire, se disuelve -- rápidamente en el agua para dar una solución cuyo punto de congelación -- corresponde con la presencia de moléculas $(HPO_3)_3$ y se presenta en la forma de anillo:



2.- Cuando se calienta la variedad anterior del ácido metafosfórico, por varias horas al rojo, se obtiene un vidrio quebradizo con una densidad relativa de 2.43. Que al ponerse en contacto con el agua parece decrepitar, se desprenden pequeñas partículas y se forma una solución turbia.

3.- Cuando la primera variedad se calienta durante 24 horas a un rojo completo, se forma un vidrio quebradizo con una densidad de 2.216; esta variedad del ácido metafosfórico no es deliquescente o deliquesce muy lentamente, se disuelve muy lentamente en el agua. La determinación del punto de congelación indica que la solución contiene moléculas del tipo $(HPO_3)_2$ dobles.

4.- Según Holt y Myers la solución acuosa del ácido, preparada por descomposición del metafosfato de plomo, tiene un punto de congelación que está de acuerdo con el peso molecular correspondiente a HPO_3 .

Se ha observado que el peso molecular del ácido metafosfórico en solución varía con el tiempo, probablemente se debe a que se forma un complejo.

El análisis del ácido metafosfórico, hecho por Peligot, Weber, Long, Rose y Tilden, indican que la fórmula del ácido es: HPO_3 . Sin embargo, Tilden y Barnett mostraron que el peso molecular del ácido metafosfórico, cuando está en estado de vapor corresponde a $(HPO_3)_2$, al cual muestra signos de disociación a elevadas temperaturas.

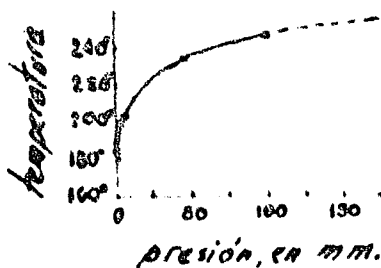
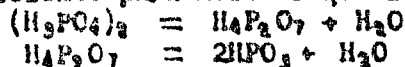
Se encontró que el peso molecular de una solución recientemente preparada en ácido acético correspondía con $(HPO_3)_2$, pero con el tiempo se dapolimeriza.

2.- PUNTO DE CONGELACION

No se pudo obtener la curva del punto de congelación de mezclas de agua y ácido metafosfórico por la formación de cristales vítreos.

3.- PUNTO DE FUSION

La volatilidad del ácido metafosfórico evita que se complete la curva, pero es suficiente para demostrar que las reacciones que siguen son reversibles:



— Curva de presión de vapor del ácido metafosfórico.

El ácido metafosfórico no tiene punto de fusión puesto que se sublima.

La disociación de la doble molécula del ácido ortofosfórico: ---
 $(H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons 2H_2PO_4$, con aumento en la temperatura conduce a la suposición de que el ácido metafosfórico puede ser producido directamente del ácido ortofosfórico: $H_2O \rightleftharpoons HPO_3 + H_2O$.

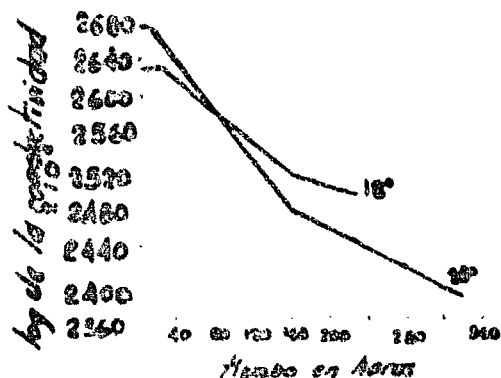
4.- INDICE DE REFRACCION

El índice de refracción para una solución en 8.23 equivalentes de agua, con una densidad de 1.270, a 20.5°C, es de 1.3718 para la línea A, - 1.3761 para la línea D y 1.3579 para la línea H. En la curva de solubilidad del ácido metafosfórico en agua, la línea A es la menor, el ácido se ha disuelto poco y se encuentra a baja temperatura; la línea D es aquella en donde el ácido se ha disuelto alrededor del 95% y se encuentra más hidratado; la línea H es en donde se ha disuelto completamente y la temperatura es mayor, en este punto el ácido tiene un contenido de agua menor.

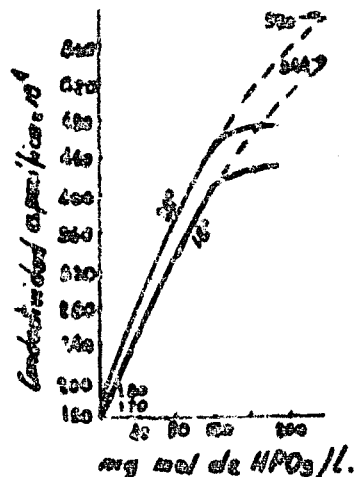
Se encontró que el comportamiento óptico del ácido es como el de un aceto.

5.- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

El ácido metafosfórico tiene mayor conductividad eléctrica que el ácido ortofosfórico. Al estudio se comenzó con un ácido que contiene alrededor de 75% de ácido metafosfórico y 25% de ácido ortofosfórico; la conductividad se mantiene casi la misma durante las primeras 20 horas y entonces disminuye de acuerdo a una ley exponencial por alrededor de 160 horas y posteriormente disminuye a una velocidad lenta, tal como aparece en la figura que está a continuación. El cambio se debe a un grupo de moléculas $(HPO_3)_n$ que se depolimerizan a HPO_3 , el cual es un mal conductor, la depolimerización es causada por que algunas de las moléculas de HPO_3 se hidratan para dar H_2PO_4 , que probablemente sea el acelerador en la disminución en la conductividad.



Cambio de la conductividad eléctrica de las soluciones de ácido metafosfórico con el tiempo.



Conductividad eléctrica de soluciones de ácido meta-

La conductividad real del ácido metafosfórico simple, sólo, es desconocida, ya que la solución acuosa siempre contiene al ácido depolimerizado y también ácido ortofosfórico. Cuando la hidratación es completa, las

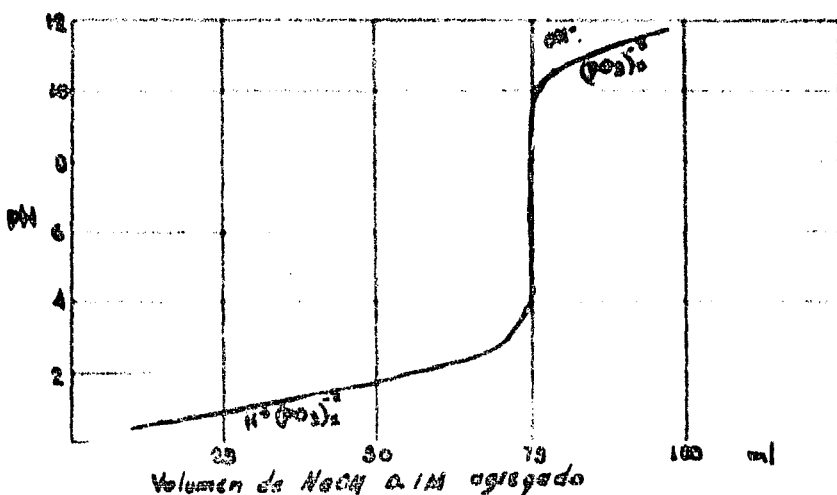
conductividades de las soluciones corresponden con las requeridas para el ácido ortofosfórico.

La curva de la conductividad muestra que la conductividad aumenta ligeramente con el cambio de la concentración en la solución. Debido a -- que existen moléculas depolimerizadas que no son conductoras. De esto se deduce que la parte baja de las curvas representa la relación entre conductividades y concentraciones de moléculas simples de HPO_3 y H_2PO_3 . Si la curva es continuada sobre esta suposición, el punto de la ordenada de 240 milmoles/litro representa la conductividad teórica del HPO_3 . La conductividad así encontrada es de 544 a $18^\circ C$ y 590 a $25^\circ C$, el porcentaje de aumento por un grado es de 1.2. Si esto representa la conductividad del HPO_3 no polimerizado es interesante notar que es del mismo orden que del ácido yódico. El número de transporte del anión metafosfato es de 0.573 - 0.570.

6.- MIXTACION

En solución acuosa el ácido metafosfórico pasa lentamente a ácido ortofosfórico, el cambio se acelera al calentar la solución o por tratamiento con ácidos. El cambio de un ácido al otro no va acompañado por -- ningún cambio en el volumen. La velocidad de transformación es más rápida cuanto mayor es la concentración del ácido metafosfórico en la solución. La velocidad de conversión es muy sensible a los cambios de temperatura, -- una solución 0.5M requiere 150 días para que la conversión del ácido metafosfórico a ácido ortofosfórico se completa a $0^\circ C$, 5 días a $31^\circ C$ y una hora a $95^\circ C$. En la presencia de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico se acelera el cambio, mientras que, en la presencia de ácido acético se retarda.

7.- CURVA DE TITULACION



Curva de titulación del ácido metafosfórico (empleando 25 ml. de una solución 0.1M)

8.- CALOR DE FORMACION

De acuerdo a Giran el calor de formación es de -224.88 Kcal/mol a

-226.61 Kcal/mol en estado sólido. En estado cristalino es de -236.37 -- Kcal/mol.

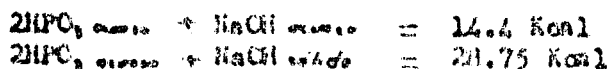
9.- CALOR DE SOLUCION

Se tienen dos valores: -9.76 Kcal/mol y -4.63 Kcal/mol

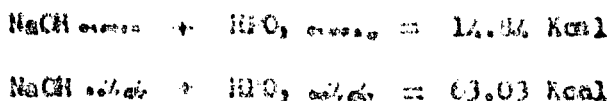
10.- CALOR DE NEUTRALIZACION

El calor de neutralización de una mol de hidróxido de potasio con agua saturada con ácido metafosfórico es de -325.4 Kcal; similarmente, para el hidróxido de sodio es de -474.4 Kcal.

Thomson obtuvo los siguientes valores:



Giran encontró los siguientes valores:



11.- CALOR DE TRANSFORMACION

Giran encontró 10.22 Kcal para el calor de transformación del ácido metafosfórico a el ácido ortofosfórico.

12.- CARACTERISTICAS QUIMICAS

El ácido metafosfórico con la presencia de fosfato de sodio se hace duro. Una parte del ácido en 10 000 partes de agua imparte viscosidad ácida.

Durante la electrólisis de los metafosfatos se desprende fosfina.

Se encontró que el ácido viscoso es preferible calentarlo en crisoles de oro, ya que otros metales, incluyendo el platino, son atacados.

La solución acuosa al tratarla con nitrato de plomo se forma la sal de plomo, $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, el cual al tratarlo con ácido sulfhídrico vuelve a dar ácido metafosfórico.

Si se calienta el ácido ortofosfórico a 318°C se obtiene el ácido metafosfórico.

En solución acuosa diluida el ácido metafosfórico no es venenoso. Los metafosfatos son escasamente solubles en el agua. Cuando el ácido metafosfórico se calienta con zinc se forma fosfina; cuando se calienta con aluminio se forma el aluminato, fosforo de aluminio y fósforo; cuando se calienta con carbón aparece fósforo libre y cuando se calienta con silicio se forma el complejo $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SiO}_2$.

al ácido metafosfórico con el pentacloruro de fósforo de cloruro de fosforilo; con el tricloruro de fósforo no reacciona:



Cuando se funde con yoduro, la reacción es violenta, se desprende yodo y yoduro de hidrógeno. El ácido metafosfórico no se disuelve en hidratos de carburos; se disuelve en todas proporciones en anhídrido acético, benzaldehído, benzofenona y otros aldehídos y ésteres. El ácido metafosfórico disuelve al cinc, plomo, estano, hierro, cobre y plata; no ataca al platino.

La solución acuosa del ácido metafosfórico con el nitrato de plata da un precipitado blanco gelatinoso. El precipitado se forma únicamente en soluciones neutras ya que se disuelve en amoníaco y en nítrico. Con el cloruro de calcio da un precipitado blanco terroso. Con solución de albúmina da un precipitado blanco.

ACIDOS POLIFOSFORICOS

En las primeras publicaciones se hizo la suposición incorrecta de que los ácidos fosfóricos, $H_2O \cdot P_2O_5$ y $H_2O \cdot P_2O_6$, en la región de H_2O/P_2O_5 igual a 3 o igual a 0.7, eran mezclas de los ácidos orto-, piro- y metafosfórico, - con ácido pirofosfórico puro presentándose en la relación $H_2O/P_2O_5 = 2$ y ácido metafosfórico viscoso puro presentándose en la relación H_2O/P_2O_5 de 1.2 a 0.5. En realidad han sido descritos varios ácidos metafosfóricos amorfos, que aparentemente difieren únicamente en su relación de H_2O/P_2O_5 . Previamente al primero se entendió claramente que los ácidos condensados (polifosfóricos) líquidos consisten de diversas mezclas de varios fosfatos, tal Balareff. La proporción de los fosfatos cambia con la relación molar H_2O/P_2O_5 . A este autor siguieron varios estudios, pero no fue sino hasta recientemente, por medio de la cromatografía en papel, que se obtuvieron datos realmente interpretables.

Para tener una idea de lo que se pensaba anteriormente a la cromatografía en papel, a continuación aparecen algunos datos que posteriormente podrán ser comparados con los de la cromatografía.

Todos los ácidos fosfóricos líquidos entre $H_2O \cdot P_2O_5$ y $3H_2O \cdot P_2O_5$ se encuentra que son mezclas. Los ácidos ortofosfórico y trifosfórico estuvieron presentes en todos los niveles de P_2O_5 ; el ácido pirofosfórico estuvo presente arriba de 65% de P_2O_5 y el polímero del ácido metafosfórico, - comúnmente conocido como ácido hexametáfosfórico, estuvo presente arriba de 83% de P_2O_5 . Un ácido no identificado, indicado por diferencia, estuvo presente entre 73 y 83% de P_2O_5 . Mezclas conteniendo entre 79 y 80% de P_2O_5 , teórico aproximado para ácido pirofosfórico, cristalizaron al dejarse reposar. El ácido cristalizado contenía más del 10% de pirofosfórico que el mismo ácido antes de cristalizar, pero al volverlo a fundir la composición fue igual a la original.

Lo anterior nos da una idea de la inexactitud de los datos que se obtenían. Desafortunadamente la cromatografía en papel no separa las cadenas de fosfatos que tienen más de 9 o 10 átomos de fósforo por cadena y --

por lo tanto la composición de los ácidos para los cuales la relación de H_2O/P_2O_5 es mayor de 1.5 no ha sido determinada completamente, como se muestra en la siguiente tabla.

Composición molecular de los ácidos fosfóricos concentrados, comparada con la composición teórica calculada a partir del modelo de cadena flexible.

Análisis				porcentaje del P_2O_5 total como																	
H_2O	P_2O_5	Grav. %	A. cent. p. peso el agua en peso ácido.	Total		Piro		Tetra		Penta		Hexa		Hepta		Octa		Nona		Deca	
g	g			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
66.0	1.811	0.100	1.000	96.28	0.22																
70.0	1.831	0.101	1.010	97.2	0.1																
71.0	1.877	0.105	1.070	91.0	0.0																
72.0	1.923	0.109	1.090	87.4	0.0																
73.0	1.910	1.011	1.010	81.2	0.0																
74.0	1.928	1.012	1.010	78.2	0.0																
75.0	1.944	1.013	1.010	75.3	0.0																
76.0	1.961	1.014	1.010	72.4	0.0																
77.0	1.977	1.015	1.010	69.5	0.0																
78.0	1.994	1.016	1.010	66.6	0.0																
79.0	2.010	1.017	1.010	63.7	0.0																
80.0	2.027	1.018	1.010	60.8	0.0																
81.0	2.043	1.019	1.010	57.9	0.0																
82.0	2.060	1.020	1.010	55.0	0.0																
83.0	2.076	1.021	1.010	52.1	0.0																
84.0	2.093	1.022	1.010	49.2	0.0																
85.0	2.109	1.023	1.010	46.3	0.0																
86.0	2.126	1.024	1.010	43.4	0.0																
87.0	2.142	1.025	1.010	40.5	0.0																
88.0	2.159	1.026	1.010	37.6	0.0																
89.0	2.175	1.027	1.010	34.7	0.0																

a) en el agua supercrítica
 b) en el agua líquida

Es interesante notar que los ácidos fosfóricos líquidos de una relación dada de H_2O/P_2O_5 exhiben la misma composición molecular, no importa cual haya sido su método de preparación y su historia técnica previa.

Aun más, los estudios cromatográficos y las precipitaciones con bario muestran que los fosfatos anulares no están en cantidades detectables en los ácidos en equilibrio, para los cuales las relaciones H_2O/P_2O_5 son menores que 1.1. La posible presencia de fosfatos ramificados no se sabe directamente por ninguno de los métodos que hasta ahora se han reportado, debido a la degradación en los puntos de ramificación de las moléculas que tienen unidades ramificadas, lo cual conduce a la distribución de fosfatos de cadenas de diferentes tamaños (quizás algunos pocos anillos) y esta distribución será enmascarada por la distribución esperada de los diversos tamaños de cadena.

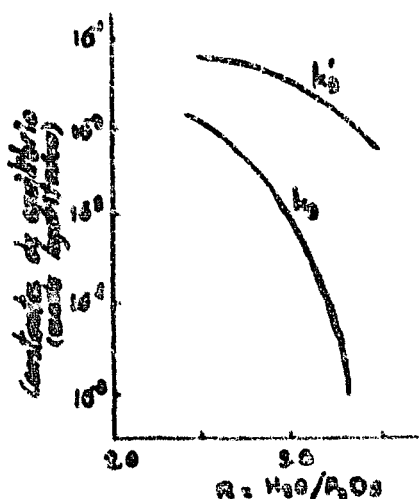
Entre 0 y alrededor de 0% de P_2O_5 (abajo del análisis teórico para H_3PO_4 , el cual corresponde a 72.4% de P_2O_5), los ácidos que se encuentran son ortofosfatos puros.

La primera cantidad detectable de ácido pirofosfórico se presenta alrededor de 63.3% de P_2O_5 ($H_2O/P_2O_5 \approx 3.6$) y la composición correspondiente a ácido ortofosfórico puro es de 72.4% de P_2O_5 ($H_2O/P_2O_5 \approx 3$), hay 12.7% de ácido pirofosfórico. Esto significa que el ácido fosfórico amorfo con una composición de ácido orto puro tiene una cierta cantidad de agua libre para balancear la presencia del ácido pirofosfórico. Esto se muestra en -

la figura que aparece al principio de este capítulo, en la parte sobre constitución del ácido ortofosfórico, en la constitución molecular real de ácidos fosfóricos líquidos en equilibrio. En dicha figura, los análisis cromatográficos de los ácidos fosfóricos concentrados de una relación de $H_2O/P_2O_5 = 1$ se grafican para mostrar el ácido ortofosfórico, el pirofosfórico y el agua libre. La existencia de agua libre en el ácido fosfórico líquido en el cual la relación molecular de $H_2O/P_2O_5 = 1$ es debido a la acción de la constante de disociación. Aplicando estos datos se obtiene la siguiente ecuación, basada sobre la fracción mol:

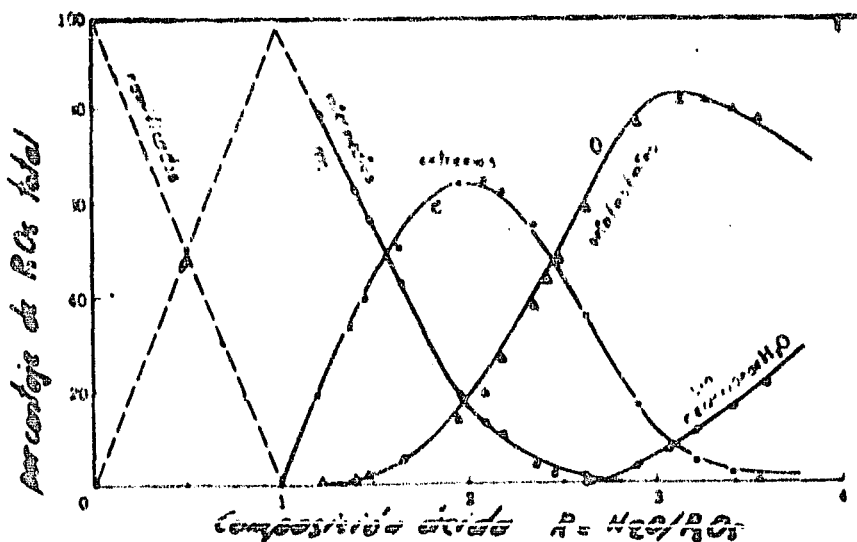
$$A_3 = \frac{(2e)K_3}{O_1^2} = \frac{[H_2PO_4][H_2O]}{[H_2PO_4]^2} = 0.02$$

La fracción mol de agua libre, ortofosfatos, unidades extremas y unidades medias, fueron empleadas para calcular los valores de K_3 y K_4 para los ácidos fosfóricos condensados. Estos valores aparecen en la siguiente figura, de la cual puede ser visto que K_4 varía mucho menos que K_3 , en el intervalo de aplicación H_2O/P_2O_5 de 2.4 a 3.3.



Variación de las constantes de equilibrio por la formación de agua sin reaccionar, en los ácidos fosfóricos condensados.

En la figura que aparece a continuación el porcentaje en mol del P_2O_5 total, presente en las diversas unidades estructurales, se compara con las curvas teóricas obtenidas para K_3 igual 0.02, $K_4 = 0.08$ y $K_5 = 10^{-3}$.



Proporciones relativas de unidades ramificadas intermedias y extremas, ortofosfatos y agua libre, como una función de la relación molecular H_2O/P_2O_5 . (Las curvas continuas fueron calculadas suponiendo los valores de K anteriores).

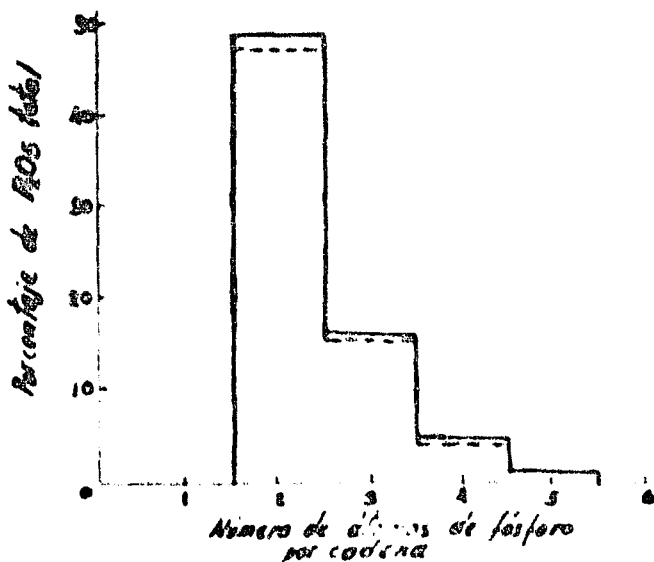
El valor de K_1 fue escogido de la figura que precede a la anterior y el valor K fue escogido extrapolando los datos experimentales para las unidades medias hasta $R=1.00$.

Ya que K_1 es mayor que cero, se puede concluir que las ligaduras O-H en el agua son del mismo orden de magnitud con respecto al tipo de ligadura y a la fuerza de ligadura, de la ligadura O-H, en los ácidos fosfóricos condensados, más aún el hecho de que K es razonablemente grande indica que los hidrógenos en los ácidos fosfóricos condensados, en forma concentrada, se encuentran sin ionizar en un grado considerable con respecto a este criterio. Si estuvieran todos ionizados sería esperado que la curva para α , en la figura anterior, exhibiese un valor máximo de 100% a $R=2$, sería únicamente equivalente a 45% del P_2O_5 total, en vez del valor observado de 65%.

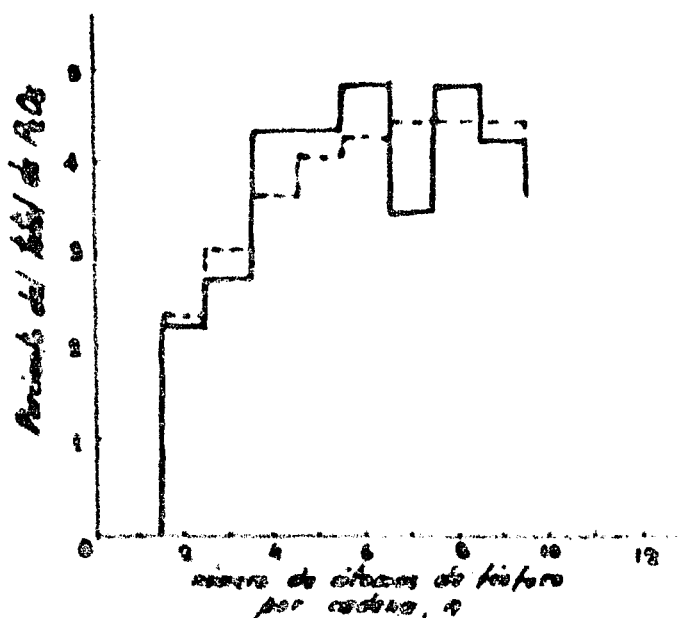
Aún cuando los análisis fueron efectuados bajo condiciones en que las unidades ramificadas (en caso de que estuvieran presentes) serían hidrolizadas y se mostrarían como unidades extras y medias; es aún razonable creer que los datos mostrados en la figura anterior dan una demostración razonable de que la regla de antirramificación es válida para los ácidos fosfóricos condensados en la forma concentrada. Esto es debido a que la forma de la curva α , a R cerca de $R=2$ (una región en donde la ramificación no debe ser esperada excepto en las circunstancias más extremas) corresponde a un valor de K_1 que es cercano a cero ($\approx 10^0$). Ya que la curva para α , en la figura anterior, extrapola únicamente arriba del 95% del P_2O_5 total a $R=1$, parecería que hay una pequeña cantidad de ramificación para R mayor que la unidad. Parece que alrededor del 2% del P_2O_5 total, se encuentra como unidades ramificadas a $R=1$, pero que hay una cantidad insignificante a $R=1.06$.

En las figuras que aparecen a continuación, la distribución de tamaños experimentales se compara con la distribución de tamaños calculada sobre la base del modelo de cadena flexible (siguiente ecuación) para ácidos fosfóricos condensados para los cuales $R=2.192$ y 1.296 respectivamente.

$$(1) \dots \left[\omega(n) = \frac{n}{\bar{n}(\bar{n}-1)} \left(\frac{\bar{n}-2}{\bar{n}-1} \right)^{n-2} \left(1 - \frac{\sigma}{1-\mu} \right) \quad \text{para } n=2,3,4,5 \dots \right. \\ \left. \bar{n} \geq 2 \right]$$



Distribución de tamaño de cadenas de fosfatos en un ácido fosfórico condensado para el cual $R=2.192$, correspondiendo al 78.3% de P_2O_5 . (La línea continua son datos experimentales y la línea punteada son datos teóricos calculados del modelo de cadena flexible.)



Distribución de tamaño de cadenas de fosfatos en ácidos fosfóricos condensados para el cual $K=1.286$ correspondiente a 86% P_2O_5 (la línea continua es de datos experimentales de cromatografía en papel; la línea punteada es el valor teórico calculado del modelo de cadena flexible.)

Debe notarse que la concordancia entre los experimentos y la teoría es excelente en ambas figuras. Para los ácidos fosfóricos de bajo peso molecular, descritos en la primera de las dos últimas figuras, el modelo de barra-rígida de la cadena de fosfatos daría un valor considerablemente bajo para el pirofosfato ($n=2$) y tendería a dar un pico para el anión tripolifosfato ($n=3$). Este modelo también da proporciones moderadamente altas de especies moleculares correspondientes a $n=5, 6, 7$ y 8 . Obviamente, el modelo de barra-rígida es una aproximación pobre a la distribución, mientras que el modelo de cadena flexible está de acuerdo con los datos experimentales, casi también como podría ser esperado.

En la figura, obviamente hay un error experimental ya que es difícil creer que el septapolifosfato ($n=7$) se encuentre presente en cantidad considerablemente menor que el hexapoli u octapoli, como se indicó con las mediciones cromatográficas. Otra vez el modelo de barra-rígida no da una concordancia tan adecuada como la que se obtiene con el modelo de cadena flexible, ya que la curva de distribución para el modelo de barra-rígida aparece a valores mucho menores al porcentaje del P_2O_5 total, ya que este modelo corresponde a una distribución mucho más plana que muestra con mucha dificultad un máximo.

Para cualquier valor de la relación molecular H_2O/P_2O_5 , es posible calcular la distribución de los diferentes tamaños de cadenas de los ácidos fosfóricos condensados, a partir de la ecuación que se mencionó anteriormente, relacionando n y $\frac{p}{q(1-u)}$ a R . Esto ha sido hecho con las siguientes ecuaciones en donde las constantes numéricas se obtienen empíricamente:

$$n = \frac{2 \left(1 - \frac{p}{1-u}\right)}{R - 1 - \frac{2p}{1-u}} \quad \text{para } 1.2 \leq R \leq 2.5 \quad \dots (2)$$

$$\bar{n} = 0.0216 - 0.0021(R - 2.500) \quad \text{para: } 2.5 \leq R \leq 3.0 \quad \dots (9)$$

$$\bar{n} = 2 \quad \text{para: } R > 3.0 \quad \dots (1)$$

$$\left(\frac{0}{1-x}\right) = 0.34538 + 0.81060(R - 2.400) + 0.10813(R - 2.400)^2 -$$

$$0.30169(R - 2.400)^3 - 0.054292(R - 2.400)^4 +$$

$$0.15045(R - 2.400)^5 \quad \text{para: } 1.2 \leq R \leq 3.6 \quad \dots (5)$$

La ecuación (5) fue determinada para la aplicación de los polinomios octogonales. Por el uso de las ecuaciones (5) y (1) junto con la selección adecuada de las ecuaciones (2, 3 ó 4), la constitución molecular de cualquier ácido fosfórico condensado para el cual R es mayor que 1.2 puede ser calculado más exactamente de lo que puede ser determinado de un conjunto de análisis, ya que la ecuación (5) está basada en un tratamiento estadístico de varios de dichos análisis obtenidos en un intervalo de valores de R.

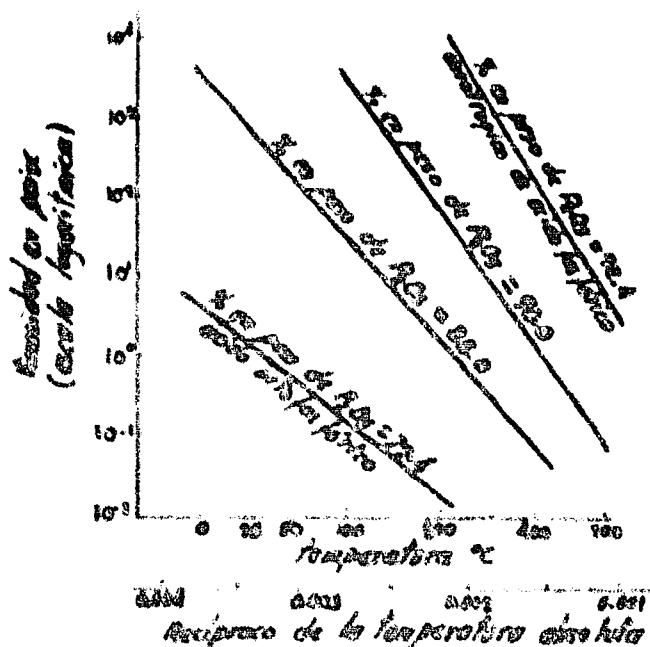
PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS ÁCIDOS FOSFÓRICOS CONDENSADOS

En el sistema $H_2O - P_2O_5$ hay una serie completa de composiciones amorfas que van desde el agua pura al P_2O_5 vítreo puro. En este sistema se conocen únicamente unas cuantas composiciones cristalinas. Estas son: el hemihidrato del ácido ortofosfórico ($2H_2O \cdot P_2O_5$), el ácido ortofosfórico ($3H_2O \cdot P_2O_5$) y el ácido pirofosfórico ($2H_2O \cdot P_2O_5$). En adición, el ácido tetrafosfórico cristalino ($3H_2O \cdot 2P_2O_5$) y el metafosfórico cristalino ($H_2O \cdot P_2O_5$ o quizás un ultrafosfato) han sido descritos. Actualmente se conoce, en forma general, que el ácido cristalino reportado era realmente el ácido pirofosfórico cristalino, el cual cristaliza lentamente de los ácidos fosfóricos condensados en el intervalo aproximado entre las relaciones moleculares de $H_2O - P_2O_5$ de 1.4 y 2.3. Aunque se han hecho intentos de aislar el ácido metafosfórico cristalino soluble no se ha tenido éxito; debido a un diagrama de rayos X se tiene la posibilidad de que dicho material exista realmente.

Los ácidos condensados amorfos van desde líquido siruposo hasta vídrios que tienen una viscosidad lo suficientemente baja para fluir lentamente a temperatura ambiente (10^4 a 10^5 poise a $25^\circ C$). Aunque los ácidos fosfóricos condensados de alta viscosidad no rompen cuando se golpean, también fluyen para tomar la forma del recipiente que los contenga por varios días. Todos los ácidos fosfóricos condensados son incoloros cuando están puros. Cerca de la composición azeotrópica ($R = H_2O/P_2O_5 = 0.7$) se observa un fenómeno interesante, los ácidos vítreos decrepitan durante la disolución en agua. Cuando estos ácidos están en contacto con el agua emiten un ruido y pequeñas partículas se desprenden violentamente de su superficie. Obviamente, la interacción del agua causa cambios en la densidad, los cuales provocan las fracturas cerca de la superficie. Este comportamiento singular puede ser atribuido a una rápida hidrólisis de las capas superiores de los puntos de ramificación que aún no están expuestos a la acción del agua.

Ni el ácido ortofosfórico ni el pirofosfórico cristalizan rápidamente. En efecto, la solidificación del ácido pirofosfórico líquido, debido a la cristalización, toma lugar en varios meses a temperatura ambiente. Esta baja velocidad de cristalización puede ser debida al proceso de reorganización, pero es más probable que sea controlado por la difusión.

En la figura que aparece a continuación, se dan datos sobre las viscosidades de los ácidos fosfóricos condensados. Estos valores son aproximados ya que solo se dispone de valores exactos para el ortofosfato y composiciones azootrópicas.



La densidad de los ácidos fosfóricos condensados, son a primera aproximación, proporcionales a la cantidad de fósforo en su composición, de acuerdo a la siguiente ecuación:

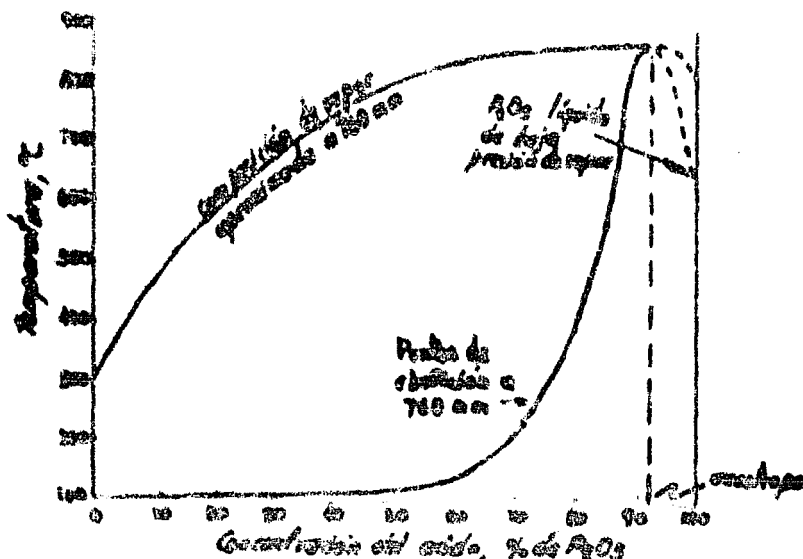
$$d_{50^\circ} = 0.0167(\% \text{ de } P_2O_5) + 0.66 \quad \text{para: } 50 < P_2O_5 < 95$$

Como en el caso usual, la densidad de los ácidos fosfóricos condensados disminuye con el aumento de la temperatura. Los densidades dadas por la ecuación anterior pueden corregirse a un valor aproximado para otras temperaturas, restando el valor 0.0009 ($t - 25^\circ$), en donde t es la temperatura en grados centígrados.

VAPORIZACION DE LOS ACIDOS FOSFORICOS CONDENSADOS

El punto de ebullición de los diferentes ácidos en el sistema $H_2O-P_2O_5$ se muestra en la figura que aparece a continuación, en donde se nota que hay poco cambio en el punto de ebullición hasta que se alcanza la composición de 65% de P_2O_5 , después la temperatura de ebullición aumenta rápidamente. Los ácidos fosfóricos condensados exhiben un azeótropo en el

intervalo de composición de ultrafosfatos. A una presión de 760 mm de Hg, el azeótropo tiene una composición de alrededor de 92.4% (R=0.65) y tiene un punto de ebullición de 86.4°C. A presiones bajas, la composición del azeótropo se mueve hacia el extremo del agua en el diagrama. Así, a 104 mm de Hg la composición del azeótropo corresponde a 91.1% de P₂O₅ (R=0.77).



La presión de vapor de los ácidos fosfóricos condensados ha sido medida en un intervalo considerable de temperatura y composición. Los datos de presión de vapor han sido sistematizados en la siguiente ecuación, la cual se adapta a los datos dentro del error experimental, en el intervalo de 50-100 mm a 760 mm de Hg, sobre el intervalo de composición de 20 a 92% de P₂O₅.

$$\log P_{\text{v}} = 8.7758 - (5.9080 \times p.e./T)$$

en donde P_v es la presión de vapor en mm de Hg del ácido, a una temperatura T en °K y p.e. es el punto de ebullición del ácido en grados kelvin medido a 760 mm de Hg. Los valores del punto de ebullición como una función de la composición pueden obtenerse en la figura anterior.

En la figura anterior aparece la composición aproximada del vapor de los ácidos fosfóricos de diferentes composiciones, que hierven a 760 mm de Hg. También puede verse que los ácidos que contienen alrededor de 75% de P₂O₅ dan agua casi pura cuando hierven y que en el intervalo de 75 a -- 85% de P₂O₅, en el líquido hirviendo, el vapor cambia de agua ligeramente acidulada a ácido altamente concentrado, teniendo una composición cercana a la del azeótropo.

Las mediciones de vapor-densidad indican que los ácidos vaporizados se disocian en H₂O y P₄O₁₀ a temperaturas cercanas a 1000°C.

En la siguiente figura se muestra el calor de vaporización de los ácidos fosfóricos condensados. En la gráfica aparece la presión de vapor para diferentes concentraciones.

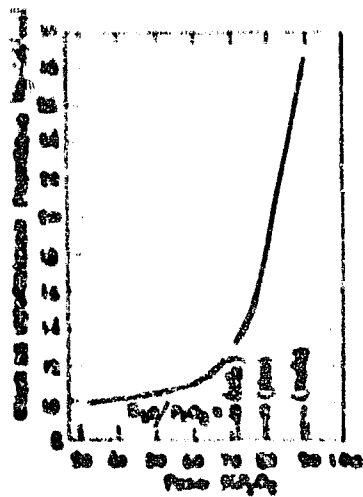
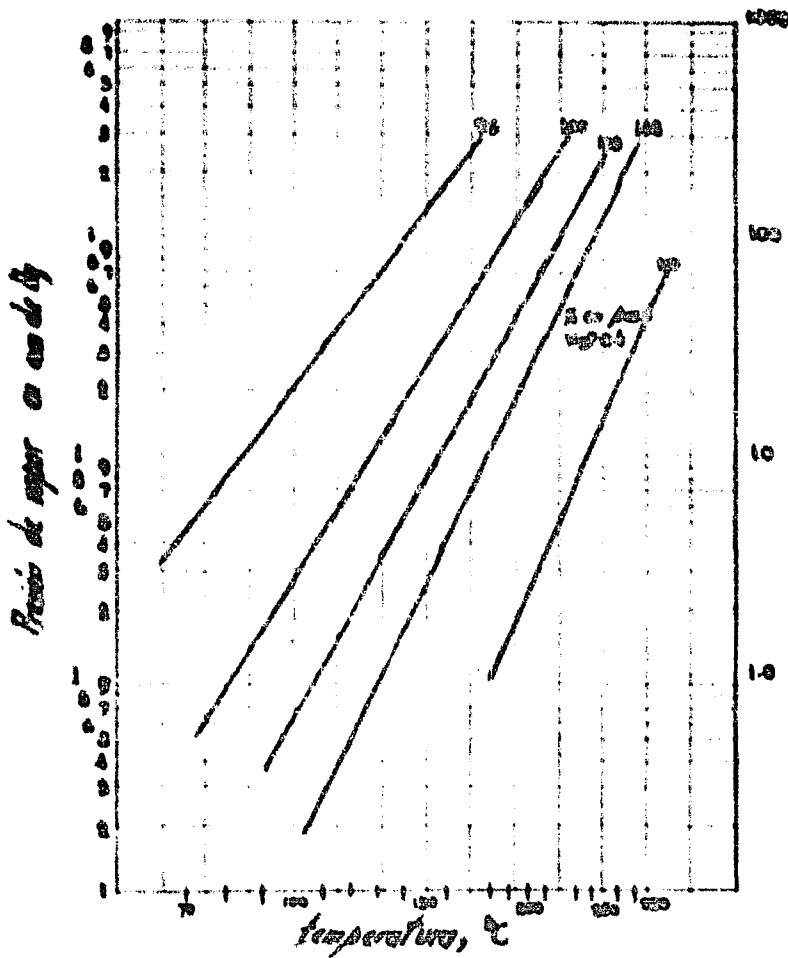


Fig. 6. Línea de saturación de vapor de ácido fosfórico condensado (presión de vapor).



Presión de vapor de ácidos fosfóricos condensados

Los pesos moleculares aparentes de los vapores obtenidos a 1020°0 por volatilización de ácidos fosfóricos, teniendo diversos valores de la relación molecular H_2O/P_2O_5 , aparecen en la siguiente tabla.

relación molecu- lar $\frac{H_2O}{P_2O_5}$	Porcentaje de P_2O_5	Composición del ácido	Peso molecular medido	valor promedio	Peso molecular calculado suponiendo que el vapor es	
					$H_2O+P_2O_5$	$H_2O+HP_3O_4$
4.84	61.5	85% de H_3PO_4	43.8 44.7 45.8 46.8	44.8	42.4	43.7
3.00	72.4	H_3PO_4 puro	58.7 59.0 59.2	56.0	56.0	58.8
1.08	88.0	ácido fosfo- motáfosfórico	108.7 108.4 111.7	109.6	102.4	107.8
0.85	90.2	ácido fosfo- anoatórfico	113 (corregido = 123); 138 (Corregido = 117)	120	115.8	127.2
0.79	90.9	ácido fosfo- anoatórfico	110 (corregido = 119); 139 (Corregido = 110)	118	121.0	138.7
0.69	92.0	anoatórfico	132.0 133.5 135.5 137.0 133.0 130.0 134.0	132.2	130.0	153.0

De acuerdo a estos valores, ácidos fosfóricos vaporizados consisten de una mezcla de agua más vapor de P_4O_{10} y/o un ultrafosfato de bajo peso molecular, tal como HP_3O_4 . Los pesos moleculares calculados para estos dos compuestos se comparan con los valores promedio de los pesos moleculares medidos. Probablemente el vapor consista de agua más varios ácidos ultrafosfóricos de peso molecular bajo, incluyendo el ultrafosfato de mínimo peso molecular P_4O_{10} .

OBTENCIÓN DE LOS ÁCIDOS FOSFÓRICOS CONDENSADOS

Los ácidos fosfóricos condensados pueden obtenerse por adición de P_2O_5 al ácido ortofosfórico. Son de un color oscuro (grisáceo) probablemente por la presencia de trazas de óxidos de fósforo menores. Esta coloración, sin embargo, puede ser rápidamente eliminada por la adición de

unas gotas de ácido nítrico en la mezcla caliente. Cuando el P_2O_5 se adiciona a ácidos fosfóricos más concentrados, es necesario calentar la mezcla para efectuar la disolución. Los ácidos que contienen más de 91% de P_2O_5 (la composición azeotrópica) deben ser preparados combinando agua o ácido fosfórico con P_2O_5 .

Cuando se airean, los ácidos fosfóricos condensados, son altamente corrosivos a un gran número de metales; pero la velocidad de ataque de estos ácidos sobre los metales, se reduce considerablemente cuando la superficie metálica se protege del aire. Sin embargo, a temperaturas superiores de varios cientos de grados centígrados, los ácidos son extraordinariamente corrosivos a materiales metálicos y cerámicos. Los mejores recipientes para altas temperaturas son los construídos de oro y de platino. El grafito es satisfactorio cuando la temperatura no es mayor de $350^{\circ}C$, punto en el cual la velocidad de reducción del ácido fosfórico a fósforo elemental comienza a ser apreciable.

Cuando cualquiera de los ácidos condensados se disuelve en el agua se presenta la hidrólisis del ácido ortofosfórico. La velocidad de esta hidrólisis depende extremadamente de la temperatura. A $25^{\circ}C$ la vida media, para la formación del ácido ortofosfórico, de las formas condensadas, es superior a una hora; a $100^{\circ}C$ la vida media se mide en minutos. Debido a lo razonablemente largo de la vida media a temperatura ambiente, los ácidos fosfóricos condensados pueden ser estudiados en soluciones acuosas a temperatura ambiente.

CAPITULO III

IMPUREZAS Y SU ELIMINACION

El ácido fosfórico después de ser concentrado contiene muchas impurezas, las cuales causan dificultades debido a que se asientan formando un lodo. En la preparación de fertilizantes líquidos mezclados, las impurezas precipitan cuando se neutraliza el ácido con amoníaco. Estas impurezas son un obstáculo para utilizar el ácido fosfórico como producto alimenticio y para productos de alto grado químico. Las impurezas aparentemente solubles en el ácido recién producido son sales de aluminio, fierro y calcio. Así como pequeñas cantidades de sales de magnesio y traza de una amplia variedad de compuestos metálicos. También se encuentra presente el ión sulfato.

Frecuentemente, el ácido verde, se deja en reposo alrededor de 10 días antes de ser embarcado. Durante el reposo, algunas de las impurezas flocculentas se asientan, en una cantidad que alcanza de 10 a 15% del peso del ácido. Algunas de estas impurezas asentadas son fosfatos insolubles, lo cual ocasiona que el contenido disponible de P_2O_5 sea menor. Las impurezas contenidas en el ácido, que se adquirieron durante su producción, se encuentran en forma soluble o en suspensión.

Un análisis típico de ácido fosfórico de vía húmeda, obtenido a partir de roca calcinada, es el siguiente:

	porcentaje
P_2O_5	53.50
SO_3	2.55
Fe_2O_3	1.00
Al_2O_3	0.99
F	0.77
TiO_2	0.58
CaO	0.27
V	0.22
SiO_2	0.14
Mg, As, Na, K, Cr, Cu, Mn, . .	
Pb, Zn, Ni, Ba, Sr, B y Mo . .	trazas
H_2O	balance

El ácido fosfórico de vía húmeda, con o sin reposo, es útil para producir ciertos fertilizantes sólidos, especialmente fosfato de amonio y superfosfato triple, ya que la presencia de impurezas coloidales o solubles no afectan significativamente en la formulación. Sin embargo, se presentan muchos problemas si se embarca para otras aplicaciones. Una parte de las impurezas tiende a asentarse durante el almacenamiento o embarque, aún a $70^\circ F$. La cantidad de sedimento puede variar de 1 a 10%. Mientras que las pérdidas de lodo parecen ser pequeñas, el hecho es que el sedimento toma la forma de un lodo el cual contiene cantidades considerables de P_2O_5 . El lodo que se asienta generalmente es difícil dispersarlo o eliminarlo, a no ser que se emplee agitación o calentamiento, dando como resultado obstrucción de líneas y bombas, lo cual ocasiona que el líquido sobrenadante sea difícil de manejar.

Las impurezas de sales metálicas en el ácido de vía húmeda, restringen considerablemente su uso como sustituto del ácido de horno eléctrico que es más caro, en la fabricación de fertilizantes líquidos y en la formulación de mezclas líquidas. Las sales metálicas, normalmente presentes como solubles y/o coloides suspendidos, consisten en su mayoría de fosfatos metálicos básicos, que cuando el ácido concentrado es neutralizado con amoníaco y enfriado a temperatura ambiente, precipitan formando un lodo. El punto en el cual las sales metálicas individuales son precipitadas como fosfatos depende del pH, así el hierro, aluminio, calcio y magnesio contenidos en el ácido precipitan, como fosfatos básicos, a los siguientes valores de pH: 2.2, 2.7, 5.3 y 7.3 respectivamente. El precipitado normalmente toma la forma de aglomerado gelatinoso y por lo tanto es extraordinariamente difícil de filtrar a menos que la amoníación sea cuidadosamente controlada, como se describe en la patente de Hardie y colaboradores (U.S. P. 2, 792, 286)

Como un resultado de la amoníación del ácido de vía húmeda y la consecuente precipitación de impurezas metálicas, el ácido sin refinación preliminar nos da una producción comercial de una mezcla líquida versátil de fertilizantes concentrados, los cuales pueden ser almacenados y embarcados por períodos de alrededor de 2 semanas a temperatura ambiente, también pueden ser explotados con buenos resultados en el equipo de evaporación sin necesidad de serpentinas de calentamiento.

La TVA ha efectuado análisis petrográficos de lodos de diferentes ácidos preparados a partir de diferentes rocas fosfóricas, y cuyos resultados aparecen más adelante.

En la mayoría de los ácidos grado comercial (de 52 a 54% de P_2O_5) examinados, el principal constituyente de los lodos fue una sal compleja con la siguiente composición: $(Fe, Al)_3 NH_4 (PO_4)_6 \cdot 2H_2O$

Su composición es bastante uniforme, excepto por la variación en las proporciones de hierro y aluminio. La extensión en la cual se forma depende casi por completo de la cantidad de potasio presente en el ácido (el potasio proviene de los minerales anexos a la roca fosfórica). Otras impurezas disueltas (sulfato, cloruro, fluoruro, etc.) afectan a la velocidad de precipitación, pero no intervienen en su composición. Durante el almacenamiento prolongado la sal continúa precipitando hasta que virtualmente todo el potasio ha sido eliminado.

Los ortofosfatos simples de hierro y aluminio son de importancia secundaria como precipitados en el ácido fosfórico de vía húmeda; se forman después de que todo el potasio ha sido precipitado, si el ácido en reposo contiene grandes cantidades de hierro y aluminio.

Ha sido llevado a cabo un considerable trabajo de investigación y desarrollo, en los últimos años, sobre técnicas del control de problemas de lodos. Hay tres diferentes medios para mejorar el problema de lodos:

- 1.- Eliminar las impurezas del ácido
- 2.- Mantener las impurezas en solución
- 3.- Mantener las impurezas en suspensión

Muchos de los procesos discutidos a continuación son costosos y el límite que puede ser tolerado es aproximadamente la diferencia que existe entre el precio del ácido fosfórico de horno eléctrico y el de vía húmeda. Desafortunadamente, la mayoría de los procesos eliminan los lodos eliminando algo de fosfatos.

ELIMINACION DE IMPUREZAS

1.- POR REPOSO

Las impurezas pueden asentarse por reposo, dando como resultado de 10 a 15% en peso del ácido. Este reposo natural puede ser costoso por el valor del P_2O_5 que quedaría oculto en los lodos.

2.- ELIMINACION DE FLUOR POR CALENTAMIENTO

El flúor no se elimina en las primeras etapas del proceso, pero puede ser eliminado cuando el ácido fosfórico se concentra por calentamiento.

Se cuenta con tres métodos para la eliminación del flúor:

A.- Método de Hottrick.- El ácido es defluorinado pasando vapor agua calentado a través de él. Sin embargo, dicho proceso no ha sido de éxito comercial debido a que se utiliza grandes cantidades de vapor y el flúor es eliminado de la solución a una velocidad muy lenta, lo cual lo hace poco económico. Debido al problema de espumancia se tendría que agregar agentes antiespumantes, lo cual hace disminuir la velocidad de eliminación del flúor.

B.- Método de Lanning.- Comprende el calentamiento de las soluciones fosfóricas a una temperatura elevada, introduciendo la solución calentada en una zona mantenida a un nivel de presión más bajo que la presión de vapor de la solución caliente, para efectuar de esta manera una evaporación repentina del agua y del flúor contenidos en la solución, la presión concentrada se recupera en forma separada.

Según sea la diferencia entre las condiciones iniciales de presión y temperatura con las que existan en la zona en la cual se introduce la mezcla, será la cantidad de agua y flúor que se evapore. Debe tomarse en cuenta, durante la etapa de calentamiento, el mantener una presión elevada para evitar la formación de suciedad o incrustación en el equipo de calentamiento. También evitar que la concentración del producto no llegue a ser tal que este solidifique a la temperatura que prevalece en la zona de baja presión.

C.- Método de Smalter.- Consiste en introducir la solución fosfórica en una zona de contacto líquido-vapor y simultáneamente introducir vapor, la corriente empleada deberá ser a una velocidad y temperatura adecuadas para que la solución fosfórica se hierva y continuar en contacto el tiempo necesario para reducir el contenido de flúor hasta un punto en donde la solución defluorinada pueda emplearse en la fabricación de alimentos para animales. La cantidad total de vapor introducido es superior a 1.25-lb de vapor/lb de P_2O_5 presente en la solución por defluorinar.

El proceso puede ser efectuado en forma continua o intermitente. - En la forma intermitente el ácido y el vapor se alimentan simultáneamente; el ácido, en pequeñas proporciones y el vapor a una temperatura mayor que la temperatura de ebullición de la solución fosfática ácida a su último nivel de concentración. Cuando todo el ácido ha sido agregado se continúa con la adición de vapor por un cierto tiempo hasta que se alcance el nivel de defluorinación deseado. En el proceso continuo, en la primera etapa se agrega la solución fosfática ácida y el vapor, la solución que parcialmente ha sido defluorinada pasa a la segunda etapa en donde entra en contacto con vapor para completar la defluorinación.

La defluorinación a menos de 1000 ppm. puede completarse en un período de 4 a 5 horas. El tamaño de los lotes es de 8500 galones en zonas de tratamiento de 3.5 ft de profundidad. La temperatura de defluorinación oscila entre 30 y 32°F.

3.- ELIMINACION DE LAS IMPUREZAS POR CALENTAMIENTO

Es conocido como el método de Lou, el cual consiste en calentar el ácido a una temperatura superior a 300°C, hasta que las impurezas de fierro y aluminio sean convertidas en metafosfatos insolubles, los cuales pueden ser separados por filtración u otros métodos. Durante la operación de calentamiento el flúor, arsénico, el anhídrido sulfúrico y el ácido fluorosilícico se eliminan por volatilización.

4.- SEPARACION CENTRIFUGA

El método de Williams está basado en que cuando una solución de ácido fosfórico a elevada temperatura se enfría rápidamente y se sujeta a una operación de separación centrífuga, se obtiene una solución clarificada. Se prefiere que la temperatura mínima de enfriamiento sea de alrededor de 30°F. La temperatura normal a la que se encuentra la solución, que proviene generalmente de concentradores, se encuentra en un intervalo de -120 a 230°F. De acuerdo con el proceso la solución fosfática ácida se enfría en menos de 4 horas, ya que se ha determinado que una solución ácida clarificada, con un poco de post-precipitación, se obtiene cuando el enfriamiento se efectúa en una forma rápida. Se ha encontrado que un enfriamiento rápido rompe la superaturación de la solución y tiene como resultado la precipitación posterior de los sólidos que contiene, los cuales pueden eliminarse posteriormente por separación centrífuga.

Después que la solución ha sido asentada se pasa a un clarificador centrífugo en donde se obtiene una solución clarificada y una capa de lodo.

5.- POR DESLIZAMIENTO CORTANTE

Se conoce como método de Hoerther en el cual el ácido fosfórico -- conteniendo impurezas se sujeta a un esfuerzo cortante. La razón exacta por la que es efectivo este método no ha sido establecida definitivamente. Una teoría es que la fuerza de deslizamiento cortante rompe cualquier superaturación que se presente, acelerando la formación de los sólidos los cuales se forman lentamente en solución y originan la postprecipitación.

El límite superior práctico de la cantidad de deslizamiento cortante

esto se determina por consideraciones económicas, incluyendo costos de potencia y de separación de los sólidos precipitados. La cantidad de deslize miento cortante aplicado es conveniente que no encuentre arriba de 10 ft-lb por lb de solución por clarificar.

El proceso puede ser practicado bajo cualquier condición de temperatura deseada. La velocidad de asentamiento de los sólidos es directamente proporcional a la temperatura. El intervalo de temperatura que resulta ser más práctico para este proceso es de 100 a 200°F. A temperaturas menores aumenta la viscosidad de la solución y como consecuencia se tiene una reducción en la velocidad de asentamiento. Este proceso es efectivo para cualquier intervalo de concentración.

En este proceso se puede agregar reactivos clarificantes del tipo de aminas y/o agentes floculantes, los cuales ayudan en la clarificación - acelerando la precipitación de las impurezas. El lodo o la capa sólida resultante contiene una proporción substancial de P_2O_5 que puede emplearse en la fabricación de fertilizantes y particularmente como un agente de unión en la fabricación de fertilizantes fosfatados granulados.

6.- NEUTRALIZACIÓN CON ÁCIDO FOSFÓRICO

En un estudio dirigido hacia el acondicionamiento del ácido fosfórico de vía húmeda, para emplearlo en la preparación de fertilizantes líquidos, se encontró que la materia orgánica soluble en el ácido, fluorosilicatos y fosfatos arcillosos de aluminio y fierro, son los principales reactivos de la formación del lodo. Puede evitarse la formación del lodo por neutralización del ácido con roca fosfórica para precipitar los fluorosilicatos, y eliminarlos posteriormente por filtración junto con el sulfato de calcio.

7.- NEUTRALIZACIÓN CON UN ALCALI

La precipitación de impurezas se lleva a cabo en dos etapas, primero se agrega una salmuera (solución saturada de cloruro de sodio) para precipitar una gran proporción de flúor como silico:fluoruro de sodio. Algunas de las impurezas orgánicas en el ácido son solubles durante la precipitación con salmuera, las cuales precipitan únicamente una pequeña cantidad del fierro y aluminio como compuestos de fosfatos. Después de que el ácido se ha filtrado se sujeta a una segunda precipitación con hidróxido de calcio, la cal actúa precipitando una cantidad adicional del flúor, una parte de los fosfatos y una gran proporción del fierro y del aluminio. La proporción de compuestos de fosfato, los cuales son precipitados del ácido, depende de la cantidad de cal empleada y generalmente es necesario agregar suficiente cal para precipitar alrededor del 20% de los fosfatos para hacer adecuada la concentración del flúor en el ácido, para que se pueda emplear en la fabricación de materiales grado alimenticio.

Otra salmuera que se puede emplear incluye carbonato de sodio y es superior a la primera por que no aumenta las propiedades corrosivas del ácido por la adición de halógenos. El precipitado inicial, la mayoría silico fluoruro de sodio el cual es muy viscoso y difícil de manejar, puede sujetarse a procesos de refinación recuperándolo como subproducto. El segun-

no precipitado se puede sacar o granular para producir un material fertilizante fosfatado, el contenido de fósforo disponible en este material no es cercano a 40% de P_2O_5 .

En el método usual para la eliminación de hierro del ácido fosfórico crudo, producido por el proceso de vía húmeda, se agrega un álcali al precipitado de las impurezas del hierro. El álcali debe ser carbonato de sodio o hidróxido de sodio, el producto que se obtiene es silicofluoruro de sodio. Debido a que se forma algo de fosfato de sodio, esta precipitación es poco satisfactoria ya que este precipitado es extremadamente difícil separarlo del ácido por filtración. El precipitado es extremadamente gelatinoso con una velocidad baja de crecimiento de cristales y de asentamiento.

Hodges, Floyd y Lang han desarrollado un método para producir silicofluoruro de sodio fácilmente filtrable. Se aplica a ácidos que contengan entre 25 y 35% de P_2O_5 . El proceso incluye la adición de iones sulfato, preferiblemente en la forma de ácido sulfúrico, al ácido fosfórico para aumentar el contenido de iones sulfato hasta un valor de 1.5 a 2.5%. Cualquier precipitado que se forma no podrá eliminarse por asentamiento y de cantación. Se agrega una solución de silicato de sodio o hidróxido de sodio para clarificar el ácido; la cantidad de hidróxido de sodio varía de 0.14 a 0.20 llygal. de ácido fosfórico crudo, basado en la cantidad de impurezas de hierro, la cantidad de silicato de sodio varía de 0.005 a 0.025 llygal. de ácido fosfórico. El precipitado de silicofluoruro de sodio que se forma se asienta rápidamente, se elimina del ácido por filtración y se purifica por repetidas lavadas con agua.

8.- ADICIÓN DE SALES DE POTASIO

Lahr, Franier y Smith discutieron un método para precipitar compuestos de hierro y aluminio. Las impurezas en el ácido grado comercial son en su mayor parte $(Fe, Al_2O_3, H_2SiO_4, H_2O)_2 \cdot 2H_2O$, dicha precipitación depende de la cantidad de potasio disuelto durante la fabricación del ácido. La adición de sales de potasio al ácido fosfórico precipitan al hierro y al aluminio, pero la eliminación del precipitado va unido con pérdidas considerables de fosfato.

9.- EFECTO DE SALES CLARIFICANTES QUE CONTIENEN SILICOFLUORURO

Atlinger ha propuesto un método para la eliminación de impurezas por el uso de un agente clarificante que contenga silicofluoruros. Investigaciones sobre la post-precipitación han indicado que el contenido de sodio y/o potasio en el ácido de vía húmeda origina problemas con respecto a la post-precipitación. Las soluciones de ácido fosfórico que están libres de potasio alcalinos, no exhiben ningún grado substancial de post-precipitación, mientras que cuando se agregan iones de sodio y potasio se forman sólidos en la solución.

El ácido fosfórico de vía húmeda contiene hierro, aluminio, sodio y potasio como impurezas. Los fosfatos de hierro y aluminio, son relativamente solubles en el ácido fosfórico. Sin embargo, investigaciones han indicado que la presencia del sodio y el potasio forman complejos insolubles

con el fierro y el aluminio, estos complejos insolubles provocan que una cantidad substancial de sólidos precipite posteriormente. Los agentes clarificadores que contienen silicofluoruros producen iones silicofluoruros (SiF_6) en solución. Dichos agentes son: ácido fluorosilícico y fluorosilicatos de amonio, cinc, litio, cobre y plata. Los compuestos de silicofluoruros deberán ser solubles en agua y más específicamente en la solución ácida que se va a clarificar y por supuesto deberán ser más solubles que los silicofluoruros de potasio y sodio. Los silicofluoruros de potasio y sodio no producen iones silicofluoruros en la solución.

El ácido fluorosilícico es el agente clarificador preferido, ya que fácilmente se dispone de él y produce buenos resultados cuando se agrega a la solución ácida, la acidez de la solución no se afecta apreciablemente y no se introducen cationes extraños.

Los silicofluoruros de sodio y potasio son substancialmente insolubles en el ácido fosfórico de vía húmeda y por lo tanto cuando se introduce el ión silicofluoruro tienden a formarse como sólidos.

10.- CLARIFICACION EMPLEANDO BORO

Ittlinger ha propuesto un método en donde se emplean agentes clarificadores que contienen boro. El compuesto de boro empleado incrementa la velocidad de asentamiento de los sólidos suspendidos. Los sólidos se dejan asentarse y posteriormente se pueden eliminar por filtración o decantación.

Los agentes clarificadores empleados son compuestos que producen iones borato en solución de ácido fosfórico. Tales compuestos son: ácido bórico, ácido perbórico y las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de los mismos.

Las sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas, incluyendo específicamente la de sodio, potasio, litio y magnesio, calcio, estroncio y bario, son empleadas para reaccionar con la solución fosfática ácida. Las sales que se prefieren son: bórax o borato de sodio, boracita, quartzita y perborato de sodio.

Se prefiere emplear ácido bórico debido a que la acidez no se afecta apreciablemente y no se introducen cationes extraños en la solución.

La velocidad de clarificación o asentamiento de los sólidos varía directamente con la cantidad de agente de clarificación empleado. El límite superior práctico de concentración de agente clarificador está determinado por consideraciones económicas, incluyendo el costo del reactivo, de la separación del precipitado y la dilución de la solución tratada. Como algo del compuesto de boro permanece en solución, el límite superior lo fija la concentración máxima tolerada en la solución clarificada. Generalmente la mínima proporción requerida de agente clarificador se encuentra en el intervalo de 1 a 30 lb/ton. de solución que se va a clarificar.

También se ha establecido que el agente de floculación convencional se puede emplear subsiguientemente a la adición del compuesto clarificador de boro, para apresurar la velocidad de asentamiento de los sólidos formados y obtener una solución ácida clarificada que contenga una cantidad comparativamente menor de impurezas sólidas residuales.

11.- EMPLEO DE AGENTES OXIDANTES Y FLOCULANTES

Tuttle, Harwood y Swalter han desarrollado un método para acelerar el asentamiento de los sólidos. El ácido se mantiene a una temperatura elevada y posteriormente se trata, primero con un agente oxidante y después con un agente floculante, el ácido es clarificado y los sólidos pueden ser acumulados en cantidad de hornos en una fracción mínima del ácido permitiendo una recuperación de 65 a 75% del volumen del ácido.

La defluorinación no es esencial en este proceso y por lo tanto el tratamiento es igualmente efectivo para los dos tipos de ácido.

En el ácido concentrado, mientras está a una temperatura de por lo menos 160°F y por abajo de la temperatura de desactivación del agente floculante, la temperatura más conveniente está en el intervalo de 180 a 220°F se mezcla con el agente oxidante, tal como ácido nítrico, permanganato de potasio, dicromato de potasio, ácido hipocloroso o combinaciones de los mismos, en cantidades de alrededor de 2% en peso del ácido. La adición del ácido nítrico da como resultado una reacción más violenta y formación de grandes volúmenes de espuma, aumentando el volumen en un 40 a 50%. La formación de espuma se puede hacer desaparecer por medio de agitación vigorosa durante 10 minutos. Esta operación de mezclado puede llevarse a cabo en forma intermitente o sobre una base continua. El agente oxidante se puede adicionar al ácido fosfórico concentrado en un recipiente de retención provisto con buenos medios de agitación.

A la mezcla reaccionante del ácido fosfórico y agente oxidante se agrega un agente floculante que sea estable en el ácido concentrado. Los agentes floculantes útiles son polímeros sintéticos de alto peso molecular soluble en agua, tales como poliacrilamida conocido con el nombre comercial de SEPAMAN o la resina de poliacrilonitrilo hidrolizada o sales de las mismas como la de sodio o potasio.

Tales agentes floculantes comerciales son empleados en la forma convencional, normalmente en solución acuosa de alrededor de 0.05 a 2% en peso y son agregados en cantidades que varían de 0.08 a 0.3 lb/ton de ácido. Después de la adición de estos agentes floculantes la mezcla es sujeta a una agitación suave.

Cuando el ácido tratado ha estado bajo retención durante 4 horas a una temperatura entre 170 y 220°F se forma una capa libre de sólidos, con una velocidad de 4 a 5 pulgadas por día, hasta que la proporción principal del volumen del ácido esté limpia y la acumulación de sólidos en la parte inferior alcance un establecimiento de la velocidad lenta posterior al efecto de asentamiento.

12.- ELIMINACION DEL IÓN FÉRICO EMPLEANDO IÓN CLORURO Y FOSFATO DE ESTER

Rushrwin ha desarrollado un método para eliminar los iones férricos. El ión férrico es muy difícil de eliminar del ácido fosfórico, probablemente debido a la formación de complejos concentrados de iones fosfato y hierro. Esta dificultad está ilustrada por el hecho de que resinas intercambiadoras de iones no eliminan el ión férrico de las soluciones de

fosfato, aún cuando el ión férrico es el único ión metálico en la solución.

La extracción con diferentes solventes convencionales no acuosos, empleados para eliminar el hierro de las soluciones acuosas (por ejemplo - éter, mezclas de éter-tiocianato, tributil fosfato, etc.), no han tenido éxito, probablemente se debe a la formación de complejos fuertes entre los iones férricos y los iones fosfato. Sin embargo, se ha encontrado que si una concentración apropiada de ión cloruro se agrega al ácido fosfórico el ión férrico puede extraerse fácilmente por contacto del ácido con un éter de fosfato insoluble en agua.

El ión cloruro, el cual es un factor esencial en este proceso, pugna de agregarse en cualquier forma con la única precaución de que en la forma que se agregue sea soluble en el ácido que se va a purificar. Es conveniente agregarlo como una sal de metales alcalinos o alcalinotérreos o de amonio. Cuando el ácido se va a emplear para fertilizantes, el cloruro de amonio o de potasio son deseados como la fuente de cloro, debido a que los iones de potasio y amonio introducidos con el son nutrientes para las plantas.

Para que la concentración sea efectiva deberá encontrarse entre 0.1 y 9.0 molar. La extracción óptima del hierro generalmente se presenta cuando la concentración del ión cloruro es de 1 a 4 molar. El ión férrico es extraído del ácido por contacto con éter de fosfato insoluble en agua. Los éteres que se prefieren son los trisubstituidos y especialmente el éter normal simétrico, pero los trisúbers asimétricos así como los mono- y diéters insolubles en agua también dan buenos resultados. Los grupos esterificados en tales éteres deberán ser hidrocárbil (especialmente grupos alquil), pero substituyentes polares tales como halo, alcoxi, nitro, amino y otros grupos los cuales no reaccionan con el ácido fosfórico pueden estar presentes sin alterar la efectividad de la extracción del fosfato de éster.

13.- EMPLEO DE AGENTES CLARIFICANTES ORGÁNICOS E INORGÁNICOS

Masurek descubrió que las soluciones de fosfatos inorgánicos ácidos conteniendo impurezas sólidas en suspensión pueden ser clarificadas agitando dichas soluciones con: a.- un agente clarificador orgánico, seleccionado del grupo que consiste de aceites, fracción ácida de resina, fracción de ácidos grasos, fracción insaponificable de aceites grasos, los ácidos grasos conteniendo de 10 a 20 átomos de carbón, jabones de metales alcalinos, ácidos de trementina y mezclas de ellos y b.- un agente clarificador inorgánico comprendiendo un silicato de metal alcalino. Dichos agentes clarificantes (a y b) incrementan la velocidad de asentamiento de los sólidos suspendidos. Después se mantiene la mezcla quieta para asentar una parte substancial de dichas impurezas y separar la suspensión sobrenadante clarificada. Los agentes clarificantes orgánicos e inorgánicos pueden emplearse simultáneamente en cualquier secuencia deseada.

El proceso puede ser practicado bajo cualquier condición de temperatura deseada. La velocidad de asentamiento de los sólidos suspendidos y la cantidad de sólidos remanentes en la solución son directamente proporcionales al tratamiento y a la temperatura de asentamiento. El límite superior de temperatura está determinado principalmente por la temperatura de

descomposición o degradación del agente clarificador empleado.

Es preferible completar la clarificación a intervalos de temperatura de 120 a 250°F. Temperaturas mayores tienden a aumentar la velocidad de degradación del silicato metálico alcalino para formar una armilla de partículas de sílice, mientras que a temperaturas bajas tiende a resultar en la formación de coágulos de sílice los cuales aumentan la velocidad de asentamiento.

El proceso de clarificación puede aplicarse a soluciones fosfáticas ácidas que van desde ácido fosfórico hasta fosfato monocalcico. En la clarificación de soluciones fosfáticas ácidas que contienen un exceso de 45% de fosfato monocalcico se presentan varios problemas.

Los lodos o capa de sólidos resultante de la clarificación de la solución fosfática ácida de acuerdo con este proceso contiene una cantidad substancial de P_2O_5 , útil en forma intrínseca en la fabricación de fertilizantes fosfatados granulados.

14.- AGENTES CLARIFICANTES AMINICOS

Las soluciones fosfáticas ácidas que contienen impurezas en suspensión se pueden clarificar eficientemente mezclándolas con un agente clarificador amínico. Dicho agente se emplea en una cantidad mínima efectiva para incrementar la velocidad de asentamiento de los sólidos en suspensión y separar posteriormente la porción clarificada.

El agente clarificador comprende aminas insolubles en agua. Los agentes de clarificación amínicos útiles son los colectores catiónicos que se emplean en el proceso de flotación en el beneficio de minerales.

Se prefiere que los agentes sean aminas alifáticas de un peso molecular alto, que contengan de 14 a 20 átomos de carbono, y mezclas de estas aminas. Las aminas alifáticas primarias de alto peso molecular tales como las aminas n-lauril, así como mezclas que contengan aminas alifáticas primarias, pueden emplearse. Otros agentes útiles en la adición son sales ácidas de aminas alifáticas, preferiblemente de acetato o clorhidratos, por ejemplo: acetato de octadecilamina, clorhidrato de homodecilamina y semejantes, así como las sales cuaternarias de amonio de aminas alifáticas.

Mezclas de aminas y sales de aminas así como las aminas crudas como la de aceite de ceba, de aceite de coco, aceite de soya y fracciones de dichas aminas también pueden emplearse.

La velocidad de clarificación o asentamiento de sólidos varía directamente con la cantidad de agente clarificador amínico empleado. El límite superior práctico de concentración de agente clarificador amínico está determinado por consideraciones económicas, que incluyen el costo del reactivo y de separación de los precipitados sólidos así como la dilución de la solución tratada. Normalmente, los agentes de clarificación amínicos son empleados en una proporción menor a la requerida para dar de 0.1 a 10 lb. de agente amínico por ton. de la solución ácida que se va a clarificar.

Los agentes de clarificación amínicos pueden tender a formar aglomera-

-ados cuando se mezclan con ácidos concentrados. La forma apropiada de utilizarlos es efectuando una dispersión uniforme del agente clarificante en la solución, por la adición relativamente lenta del agente acompañado por vigorosa agitación. Se prefiere al compuesto amónico como una emulsión para poderlo dispersar en la solución fosfática ácida.

El proceso se puede practicar bajo cualquier condición de temperatura. La velocidad de asentamiento es proporcional al tratamiento y a la temperatura de clarificación. Según la práctica es conveniente efectuarlo en el intervalo de temperatura de 175 a 250°F, sin embargo, pueden emplearse temperaturas mayores o menores. A temperaturas menores la viscosidad es mayor y por lo tanto la velocidad de precipitación es más baja.

Este proceso es efectivo para soluciones fosfáticas ácidas de todas concentraciones. Sobre todo soluciones de 52 a 56% de P_2O_5 .

Se pueden agregar agentes floculantes convencionales junto con el agente clarificador, para aumentar la velocidad de asentamiento.

El lodo o la capa de sólidos resultante contiene una cantidad substancial de P_2O_5 , que es útil en la fabricación de fertilizantes y como agente de unión en fertilizantes granulados.

15.- EMPLEO DE CARBÓN ACTIVADO

Gills y Gilchrist patentaron el uso de carbón activado para clarificar soluciones fosfáticas ácidas. La clarificación se lleva a cabo mezclando el carbón activado que ha sido tratado con ácido con la solución fosfática ácida. Según sea la proporción de carbón activado será la clarificación que se obtenga de las soluciones fosfáticas ácidas.

De acuerdo a este proceso es importante que el carbón antes de agregarlo a la solución fosfática ácida se trate con un ácido, de preferencia clorhídrico o sulfúrico. La forma apropiada de emplearlo es como una dispersión en partículas pequeñas en la solución, con una velocidad de adición lenta y agitación vigorosa para obtener una mezcla uniforme.

El proceso puede ser practicado bajo cualquier condición de temperatura. La velocidad de asentamiento de los sólidos suspendidos y la cantidad de sólidos remanentes en la solución clarificada es directamente proporcional al tratamiento y a la temperatura de asentamiento. El intervalo de temperatura que resulta ser más adecuado es de 120 a 250°F. A temperaturas menores la viscosidad de la solución es mayor y por lo tanto se reduce la velocidad de asentamiento. El límite superior de carbón activado para ser empleado, tratado con ácido, está determinado por consideraciones económicas, incluyendo el costo del carbón activado tratado con ácido y el costo de la separación de los precipitados formados de la solución ácida. Normalmente, la cantidad empleada es de 1 a 30 lb de carbón/ton de la solución por clarificar. Para obtener una velocidad de asentamiento satisfactoria, es conveniente operar en un intervalo de concentración de 15 a 30% en peso de P_2O_5 . Aunque también puede emplearse en soluciones de concentraciones hasta de 50% de P_2O_5 .

Los agentes floculantes convencionales pueden emplearse junto con el carbón activado tratado con ácido, para acelerar la velocidad de asentamiento de las impurezas y producir una solución ácida clarificada.

16.- PROCESO DE EXTRACCIÓN CON SOLVENTES

El proceso consiste de dos etapas: la extracción del ácido fosfórico a una temperatura y la extracción del solvente a una temperatura mayor. Se obtienen dos clases de ácidos, uno limpio y el otro es el ácido residual. El ácido limpio puede concentrarse posteriormente sin problemas de incrustación.

El principio del proceso está basado en las características de ciertos solventes orgánicos para extraer el ácido fosfórico selectivamente, dejando en la solución acuosa las impurezas y una pequeña cantidad de ácido. La recuperación del ácido limpio en el extracto se logra utilizando las diferentes solubilidades como una función de la temperatura. Los solventes adecuados son los ésteres, cetonas, glicoles y éteres; los solventes preferidos son los ésteres y éteres, particularmente éteres con dos a 5 átomos de carbono en cada radical.

Sakomura, Kikuchi y Shirizu de Toyoda Soda han patentado un proceso empleando ácido clorhídrico y un líquido intercambiador de iones básico débil. Dicho proceso está fundado sobre la base de que el fierro se puede eliminar efectivamente de una mezcla ácida teniendo una cierta relación de ácido fosfórico y ácido clorhídrico, por contacto de la mezcla con el líquido básico débil intercambiador.

Además del fierro también puede eliminarse el arsénico, si el contenido de ambos en la solución no es muy alto. También puede concentrarse el ácido fosfórico diluido.

La mezcla de los ácidos fosfórico y clorhídrico se obtiene introduciendo cloruro de hidrógeno gaseoso en el ácido fosfórico diluido o una solución de ácido clorhídrico diluido con ácido fosfórico, la mezcla así producida se pone en contacto con un intercambiador aniónico. La mayor concentración de ácido clorhídrico en la mezcla hace que el ión fierro pueda fácilmente eliminarse por el intercambiador aniónico.

El fierro en la mezcla ácida está en la forma de un complejo aniónico, probablemente un complejo cloro férrico, y el ácido fosfórico en la mezcla ácida actúa como un acelerador para la formación de dicho anión complejo.

Cuando la concentración de ácido fosfórico es alta una pequeña cantidad de ácido clorhídrico es suficiente. Además, como la estabilidad del ácido clorhídrico en el ácido fosfórico es menor a altas temperaturas, el ácido clorhídrico gaseoso puede eliminarse por elevación de la temperatura. Sin embargo, una concentración extremadamente alta de ácido fosfórico no es recomendable ya que la cantidad de ácido clorhídrico gaseoso absorbido por el ácido fosfórico es limitada. Por lo tanto, en la formación de la mezcla antes mencionada es preferible que la concentración de ácido fosfórico y ácido clorhídrico esté en el intervalo de 10 a 1 moles por litro respectivamente.

Todo el hierro y parte del arsénico se eliminan en la etapa anteriormente mencionada, la eliminación del arsénico restante se completa en el proceso posterior de concentración. Cuando el ácido clorhídrico es absorbido, se considera que todo el arsénico existe en la forma de cloruro arsenioso el cual es volátil, y por lo tanto, se desprende del sistema en la etapa de concentración.

El líquido básico débil intercambiador aniónico tiene grupos funcionales los cuales son aminas primarias, secundarias y terciarias; sin embargo, la sal particular formada del líquido intercambiador aniónico no es de importancia particular, ya que la sal inicial formada sería cambiada a la forma de cloruro o de sulfato cuando esté en contacto con la mezcla de agua de este proceso.

Archambault ha patentado un proceso de extracción con solventes empleando una solución alcohol-amina. Las sustancias empleadas en el proceso son alcoholes alifáticos monohídricos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono por molécula. Allos pueden tener cadenas rectas o ramificadas de hidrocarburos y pueden ser alcoholes primarios, secundarios o terciarios. Los alcoholes adecuados son: n-butanol, butílico secundario, amílico, n-hexanol, 1,1-dimetil hexanol, nonanol, decanol y dodecanol.

Las aminas que se emplean son de peso molecular alto e insolubles en agua. Así, mientras que las aminas primarias, secundarias y terciarias son efectivas como solventes del ácido fosfórico en la fase alcohólica, se prefiere emplear aminas secundarias y terciarias con un total de 10 a 36 átomos de carbono por molécula o aminas primarias que tengan un mínimo de 14 átomos de carbono por molécula. En esta forma las pérdidas de amina en la capa acuosa son mínimas. Las aminas adecuadas son: octadecil amina, etil dioctil amina, dinonil amina, dilauril butil amina y triconil amina, pueden emplearse en cualquier cantidad efectiva a un peso igual con el alcohol. Sin embargo, la amina se emplea en una cantidad de 5 a 20% en peso del alcohol.

El contacto de la solución de ácido fosfórico con la solución de alcohol-amina puede efectuarse en forma intermitente por agitación de los dos materiales juntos, la fase alcohol-amina se separa por decantación. Sin embargo, es conveniente aplicar el método por extracción continua a contracorriente. Las cantidades útiles de la mezcla orgánica varían de 1 a 10 volúmenes para ácido diluido y de 20 volúmenes para un ácido concentrado.

La recuperación del ácido fosfórico purificado de la mezcla alcohol amina puede obtenerse por extracción con agua. De esta forma se obtiene un ácido fosfórico purificado que contiene aproximadamente la misma concentración que el ácido inicial impuro.

Schallert y Fite han patentado un proceso empleando éter isopropílico, el cual es recuperado por desprendimiento. La temperatura óptima de extracción es de 56°F.

17.- ELIMINACIÓN DE PLOMO Y ARSÉNICO CON SULFURO DE HIDRÓGENO

Según Saganan, el plomo y el arsénico pueden ser precipitados



ando sulfuro de hidrógeno gaseoso directamente en el ácido fosfórico, o por la adición de un sulfuro soluble que al actuar con el ácido forma sulfuro de hidrógeno. Al usarse de sulfuro de hidrógeno deberá eliminarse para evitar la formación de azufre coloidal que interfiere en la subsiguiente filtración, esto se logra pasando una corriente de aire o de bicóxido de carbono a través de la solución calentada.

18.- ELIMINACION DE FLUOR CON SILICIO

Glass ha patentado un método para la eliminación de fluor con silicio. Se ha descubierto que el ácido fosfórico de vía húmeda concentrado por ebullición a una temperatura mayor de 250°F puede defluorinarse durante el calentamiento por la presencia de silice coloidal finamente dividido, desprendiéndose vapor de agua y tetra-fluoruro de silicio, el compuesto de fluor se puede recuperar en agua a 240°F.

Para eliminar el fluor de la solución ácida se agrega de 0.3 a 1.2 por ciento de silice, la suspensión resultante se calienta a ebullición. Durante la ebullición se agrega agua constantemente para mantener la concentración uniforme y por lo tanto la temperatura de ebullición se mantiene en un intervalo más o menos fijo. El intervalo de temperatura de ebullición de la solución más conveniente es de 255 a 265°F que corresponde a una concentración de 50 a 60%.

Para que la eliminación de fluor sea efectiva el silicio deberá encontrarse en forma coloidal o semicoloidal. La forma de silice finamente dividido, tal como tierra de diatomáceas, es efectiva para convertir el fluor a tetrafluoruro de silicio que se evapora junto con el agua de la solución. Para que sea efectivo deberá tener un área superficial que se encuentre en el intervalo de 50 a 100 m²/g. Otra forma útil de silice es la tierra micronizada y la roca volada de alto contenido de silice tal como la perlita. La pureza del material tiene un efecto marcado sobre la defluorinación; los materiales tales como la perlita son muy eficientes en la eliminación del fluor aún más que los yesos de silice tales como la bentonita.

19.- OTROS METODOS

A.- El plomo puede ser eliminado por la adición de una sal soluble de plomo o bario a la solución del ácido que contiene una pequeña cantidad de ácido sulfúrico libre. El yoduro, cloruro y bromuro de sodio tienen un efecto marcado en su eliminación.

B.- El arsénico puede ser eliminado por contacto con cobre metálico precipitando arseniato cúprico.

C.- Hierro, aluminio y plomo pueden ser eliminados precipitándolos con ácido acético glacial. El ácido acético se puede recuperar por destilación.

D.- El vanadio puede eliminarse por la adición de clorato de sodio precipitándolo del ácido clorhídrico. También puede eliminarse por tratamiento con ferrocianuro de potasio.

2.- Parka y Haseloff han patentado un método de clarificación por adición de 0.3 a 2% de una sal inorgánica de amonio, por reposo precipitan los complejos de fosfato de hierro y aluminio.

SUSPENSIÓN DE IMPUREZAS

La suspensión de impurezas ha sido discutida por Slack y Mason de la TVA y Smith y Sawyer de la Phillips Chemicals & Minerals Corporation, empleando arcilla para mantener las impurezas en suspensión.

La mayoría de las impurezas en el ácido fosfórico de vía húmeda precipitan durante la amoniacación, como partículas extremadamente finas y permanecen como tales durante el almacenamiento; sin embargo, con algunos tipos se forma estruvita ($(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_6 \cdot 6H_2O$) el cual crece en tamaño durante el almacenamiento del producto. Cuando el ácido es amoniacado a un pH normal y se le permite enfriarse aparece una cantidad considerable de cristales cuando el período de almacenamiento es de un mes o más. La mayoría de los cristales son finos pero de tamaño suficientemente grande para tapar los orificios de las boquillas de aspiración (diámetro interior de 0.078 pulg.).

El asentamiento puede mantenerse a un nivel bajo empleando arcilla como agente de suspensión o neutralizando a un valor de pH de 7. De las dos alternativas, la última es preferible en la amoniacación continua debido a que no se requiere una batería prima adicional o equipo especial de mezclado. En la amoniacación intermitente la neutralización del pH no puede mantenerse constante y por lo tanto la única alternativa será la adición de arcilla.

Los resultados de unas pruebas efectuadas indican que un rápido enfriamiento también es un método efectivo. Sin embargo, la velocidad de enfriamiento requerida es mayor que las necesidades existentes en la mayoría de las plantas.

La patente de Smith y Sawyer consiste en la adición de arcillas como un agente para la suspensión de impurezas, U.S.P. 3, 160, 495 de 1964. La adición de una pequeña cantidad de arcilla coloidal adecuada, preferiblemente arcilla atapulguita, dispersa en una solución de ácido fosfórico de vía húmeda impuro y un ácido fosfórico de vía húmeda amoniacado impuro, conteniendo impurezas normalmente insolubles, ocasionadas en la producción del ácido, las cuales pueden asentarse en el sistema acuoso, toman la forma de partículas finamente divididas y se mantienen en suspensión homogénea en el sistema.

La dispersión de la arcilla coloidal en tales sistemas resulta en un espesamiento de las mezclas. Así, cualquier partícula insoluble, la cual eventualmente se forma en el sistema, se mantiene en suspensión en forma homogénea.

En el ácido fosfórico de vía húmeda amoniacado, la arcilla coloidal dispersa parece proveer de una almendra o núcleos para la formación de una multiplicidad de partículas discretas cristalinas de un peso ligero, las cuales tienen el aspecto de una vellonilla, la cual interfiere en la suspensión de la formulación.

Cualquier partícula fina puede asentarse cuando el líquido se almeza con por períodos largos y puede redispersarse por medio de una agitación suave, en contraste con los depósitos de aglomerados usuales los cuales -- son difíciles de dispersar. Este beneficio puede ser utilizado para disponer del P_2O_5 originalmente presente en el sistema acuoso y asegurar la homogeneidad de la formulación durante los embarques. Una ventaja importante de estas composiciones es que la arcilla no pierde su efectividad como un agente de suspensión a una temperatura extremadamente baja. Cuando la composición se sujeta a temperaturas alige de su punto de solidificación, se funde y se agita nuevamente.

La arcilla que es conveniente emplear es del tipo coloidal que contiene una cantidad considerable de arcilla mineral, conocida como atapulguita la cual es un aluminosilicato de magnesio. Por arcilla coloidal se entiende la que al dispersarse en agua sus partículas son de dimensiones coloidales. Esta arcilla tiene un contenido de materia volátil de alrededor de 8%. Las propiedades coloidales se mantienen substancialmente hasta que la arcilla se seca a un contenido de materia volátil de 10% aunque las propiedades coloidales óptimas en la atapulguita se logran cuando el contenido de materia volátil es de 1%. La sepiolita, la cual es muy similar a la atapulguita, puede ser efectiva cuando se dispone como materia prima y ha sido refinada para eliminar la arena y el cascajo aglomerados. El término de materia volátil empleado aquí se refiere al porcentaje en peso de pérdida de material cuando se calienta a peso constante a $1800^{\circ}F$. La materia predominante es agua.

La mayoría de las arcillas, tales como bentonita y caolín, las cuales están compuestas de capas minerales en vez de partículas en forma de agujas, no son útiles para este propósito. La arcilla bentonita en vez de dispersarse se hincha, a no ser que previamente se hidrate por agitación en agua, empleando de 5 a 20 partes de arcilla por 95 a 80 partes en peso de agua. En la práctica la bentonita prehidratada es muy viscosa para manejarla en la mayoría de los equipos y formulaciones fluidizables.

La cantidad de arcilla empleada deberá ser suficiente para espesar un sistema acuoso y varía en el intervalo de 0.25 a 5% del peso total de la composición, expresado sobre la base de arcilla libre de volátiles.

La arcilla se dispersa coloidalmente en el ácido fosfórico que tiene un análisis de P_2O_5 de 30 a 55%, es conveniente hacerlo antes de que las impurezas se asienten. Se ha encontrado que la arcilla también se puede dispersar en un ácido de 0.2% de P_2O_5 grado reactivo. La dispersión puede completarse a temperatura ambiente y puede hacerse con arcilla en polvo.

Una solución de amoníaco, nutrientes de potasio y nitrógeno pueden dispersarse junto con la arcilla en el ácido fosfórico que se va a emplear en la fabricación de fertilizantes.

INHIBICION DE LA PRECIPITACION DE LAS IMPUREZAS

1.- CASO DE ALUMINO

Prouton ha patentado un proceso (U.S.P. 3, 269, 798 de 1966) por --

el cual puede obtenerse un ácido más estable por la adición de pequeñas -- cantidades de glucosa u otros carbohidratos que al hidrolizarse forman glicosa.

2.- AÑILAO DE ACIDO SULFURICO

La patente de Vivanti y Bottler (U.S.P. 3, 119, 662 de 1964) es un resultado del descubrimiento de la adición de una pequeña cantidad de ácido sulfúrico al ácido fosfórico de vía húmeda, que inhibe la formación de lodos durante el almacenamiento, manejo y uso. Es preferible agregar el ácido a una concentración alta, preferiblemente con un contenido mínimo de -- 93% de H_2SO_4 .

Al ácido sulfúrico puede agregarse el ácido fosfórico clarificado concentrado en la forma más conveniente. Antes de agregar el ácido sulfúrico hay que eliminar las impurezas que se hayan asentado, ya sea por calentamiento, por filtración o cualquier medio adecuado.

La cantidad de ácido sulfúrico que se emplee dependerá de varios -- factores, tales como la cantidad de impurezas presentes en el ácido, la -- concentración del ácido, la cantidad de ácido sulfúrico libre presente en el ácido, el reposo del ácido, el primer y subsiguiente tratamiento, el siguiente empleo del ácido, etc.. Normalmente la cantidad que se agrega es en el intervalo de 0.5 a 5.4 en peso, instalándose en el peso del ácido fosfórico clarificado.

3.- AÑILAO DE AGENTES QUELANTES

La patente de Rickerson (U.S.P. 3, 116, 730 de 1964) es el resultado del descubrimiento de que un agente quelante disminuye la cantidad de -- sólidos precipitados. Las características del agente quelante o estabilizador empleado deberán ser la de formar complejos metálicos teniendo un pH menor de 7. Los agentes quelantes empleados son: ácidos policarboxílicos arámbicos, sales y quelatos (un álcali tierra alcalina y metales pesados -- que forman la estructura convencional de un anillo).

Los agentes quelantes preferidos son: ácido etilendiamino tetracético (EDTA), ácido dietilén triamino pentacético (DTPA), ácido N-hidroxi -- etil etilendiamino tetracético (HEDTA), ácido N,N-dihidroxi etil etilén diamino triscético y sales metálicas alcalinas de ellos, especialmente sus -- sales de sodio. Tales compuestos son conocidos como agentes quelantes y -- sequestrantes.

La cantidad de sólidos precipitados varía inversamente con la cantidad de agente quelante empleado. El límite superior práctico de concentración de agente quelante está determinada por consideraciones económicas, incluyendo el costo del reactivo, el costo de la separación del precipitado de la solución ácida clarificada y la dilución de la solución tratada. También, ya que el agente quelante permanece en la solución fosfática ácida, el límite superior está dictado en alguna forma por el máximo de concentración del agente quelante que puede tolerarse en la solución ácida. -- Normalmente la cantidad de agente quelante empleado varía de 1 a 30 lb/ton. de solución estabilizada.

Los agentes quelantes pueden tender a formar aglomerados cuando se mezclan con ácidos concentrados fuertes. La adición deberá hacerse en forma lenta y con vigorosa agitación. Es preferible hacer primero una solución del agente quelante y después agregarlo a la solución ácida. Se aplica para cualquier intervalo de temperatura.

4.- EFECTO DE LOS FOSFATOS

Bouszar y Wilson proponen el uso de aniones metafosfato y polifosfato (U.S.P. 3, 057, 711 de 1962) para inhibir la formación de precipitación de sólidos, principalmente cationes de metales polivalentes, en el ácido fosfórico de vía húmeda.

Los materiales inhibidores útiles para este propósito son: P_2O_5 , PCl_5 , ácidos fosfóricos condensados y sales metálicas alcalinas y de amonio de estos ácidos. Los inhibidores se agregan justamente antes de la neutralización del ácido fosfórico que se va a emplear en la fabricación de fertilizantes y por lo tanto se va a neutralizar.

Deberá tenerse presente que los aniones de fosfatos condensados, tales como aniones metafosfato y polifosfato, pueden volver a ser un anión ortofosfato bajo ciertas condiciones. El tratamiento de estabilización del ácido de vía húmeda deberá hacerse de tal forma que se minimice o se evite la conversión. La velocidad de conversión en el ácido fosfórico acuoso es una función directa de la temperatura e inversa del pH. En soluciones de pH de menos de 3 la conversión puede completarse en pocos minutos a una temperatura de $200^{\circ}F$. En menor medida en soluciones diluidas que tienen un pH mayor de 5, los aniones de metafosfatos y polifosfatos son extremadamente estables. Cuando el ácido de vía húmeda se neutraliza con amoníaco u otro álcali, la reversión de los aniones del precipitado es nula.

La cantidad empleada deberá ser la suficiente para inhibir la formación de impurezas durante el almacenamiento y uso del ácido. Las cantidades se determinan por pruebas de rutina. Generalmente, la cantidad de ácido fosfórico condensado o las sales de metales alcalinos o de amonio, expresados en partes de P_2O_5 , se encuentra en el intervalo de 1 a 20 partes en peso por 100 partes del ácido fosfórico que se va a tratar.

5.- EFECTO DE DERIVADOS DE LA PIRIDINA

Wilson describe en su patente (U.S.P. 2, 955, 919 de 1962) la inhibición de la precipitación de impurezas, principalmente sales de calcio disueltas, normalmente presentes en el ácido fosfórico de vía húmeda, por adición de una cantidad pequeña de polímero basado en nitrógeno heterocíclico de la piridina, conteniendo series de:



en donde R consiste de radicales hidrógeno y metilo. Los polímeros adecuados para emplearse son los solubles o los que se pueden dispersar en el ácido fosfórico, en una cantidad necesaria para una inhibición completa de la precipitación de impurezas sólidas.

Los compuestos a base de nitrógeno heterocíclico empleados en la -

preparación de los polímeros de este invento pueda representarse por la siguiente fórmula:



en donde n es un número entero 1 ó 2, R es un grupo que consiste de hidrógeno y radical metilo, R' es un grupo que consiste de hidrógeno y radical alquilo; no deben estar presentes más de 12 átomos de carbono en el grupo R' .

Los polímeros pueden agregarse en la forma más conveniente. En algunos casos es deseable preparar una solución concentrada o suspensión del polímero en una solución ácida, tal como ácido fosfórico crudo u otros solventes adecuados.

Cuando el ácido fosfórico contiene una cantidad apreciable de material precipitado, como es el caso del ácido asentado, se calienta el ácido para redissolver el precipitado y el resto se elimina por filtración o cualquier método adecuado, posterior a la clarificación se aplica la inhibición.

La cantidad de polímero que se emplea se determina por pruebas de rutina. Generalmente, la cantidad que se utiliza se encuentra en el intervalo de 0.01 a 5% en peso del ácido que se va a tratar.

CAPÍTULO IV

CORROSIÓN

El ácido fosfórico es muy corrosivo, su corrosividad aumenta rápidamente con la temperatura. La acción corrosiva también varía dependiendo de las impurezas que se encuentran presentes en el ácido, ya que el mayor efecto de la corrosividad es ocasionado por la presencia de contaminantes.

El embudo, almacenamiento y manejo del ácido fosfórico ocasiona algunos problemas, debido a su alta corrosividad, viscosidad y punto de congelación. Se sabe que el ácido fosfórico de alta concentración (67% a 74% de P_2O_5) es menos corrosivo al acero al carbón que los ácidos de menor concentración. A altas concentraciones el ácido fosfórico es un sólido a temperatura ambiente. Por esta razón, los fabricantes y usuarios del ácido fosfórico prefieren manejar el ácido en forma diluida, aunque las ocasiones un gusto mayor en recipientes resistentes a la corrosión debido a el manejo de cantidades mayores de agua.

Se han hecho estudios sobre la corrosión del ácido fosfórico con el fin de determinar qué materiales son los más adecuados para el manejo y almacenamiento, así como materiales de construcción en su obtención. Las pruebas que se han efectuado sobre metales y aleaciones, en el laboratorio, aparecen a continuación.

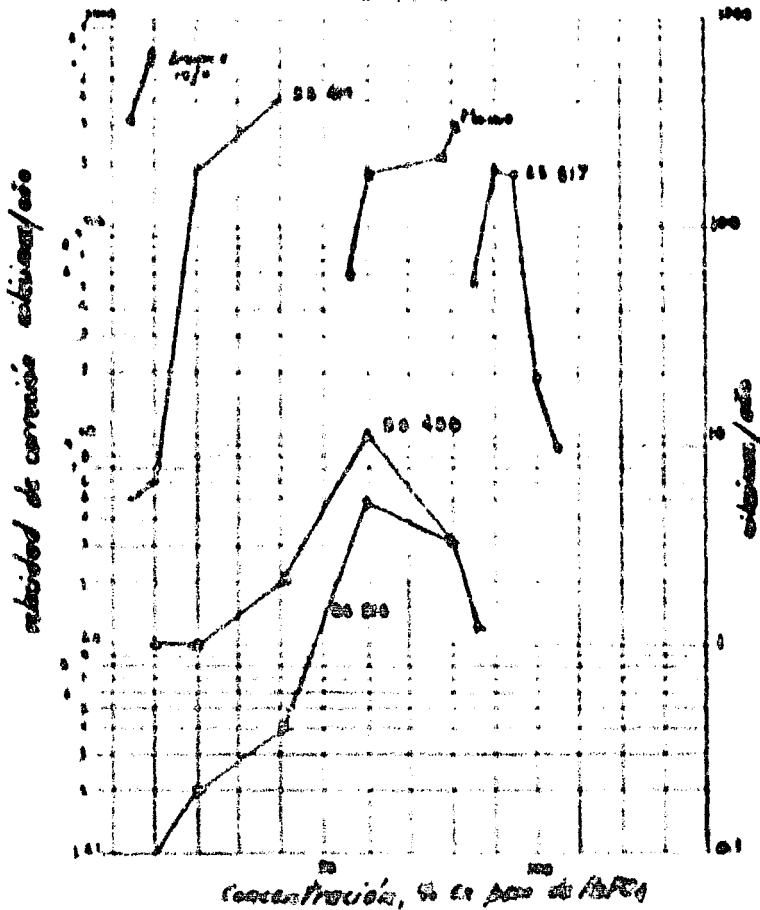
Algunos de los materiales en que ha sido probado el ácido fosfórico son: plomo, acero inoxidable tipos 304, 316, 317, 410 y 430, aloyco 20, carpenter 20, teflón, hasteloy tipos B, C y E, níquel, hierro dulce, bronce rojo, illium 6, níquel V, conel, multimet, níquel, polivinilico, neopreno, hule butílico, hule natural, closures de polivinilico, etc. Los materiales que mejor resultado han dado, con su grado de corrosión en las siguientes figuras, son: acero inoxidable 316, plomo, teflón y hasteloy tipos B y C. Debido a que no se pueden hacer predicciones exactas sobre la corrosión o resistencia de un material en un medio particular, ya que con un gran número de variables las que están involucradas en la corrosión, se toma en cuenta principalmente dos de las variables: temperatura y concentración.

Como se puede notar, las velocidades de corrosión de los diferentes materiales difieren entre sí y por lo tanto la selección del más adecuado no hará sobre la base de qué es más importante: evitar la contaminación o disminuir los costos de mantenimiento.

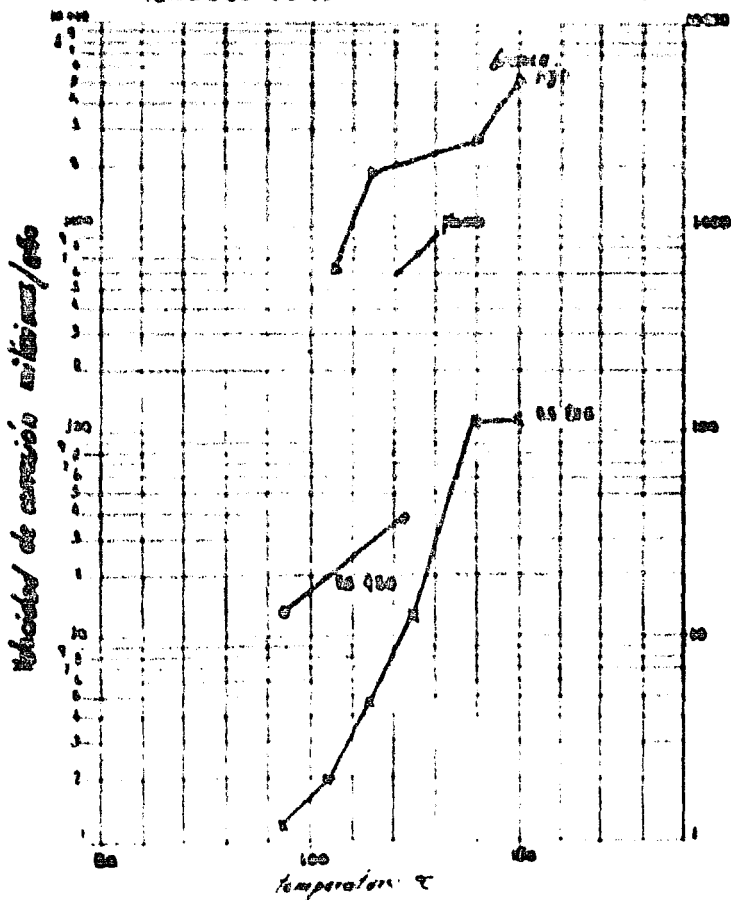
En las pruebas efectuadas se obtuvieron los siguientes resultados:

- 1.- existe un intervalo de concentración dentro del cual se exhibe un máximo de corrosión; dicho intervalo no es fijo, sino que depende del tipo de material, temperatura y punto de corrosión.
- 2.- el aumento de temperatura tiene como consecuencia un incremento en la velocidad de corrosión.
- 3.- el ácido concentrado es más corrosivo al hule natural que el ácido al 74% bajo condiciones similares. También se notó que los recipientes presentan problemas de contaminación de color.

Velocidad de corrosión en ácido fosfórico
a 94°C



Velocidad de corrosión en ácido clorhídrico



Corrosión de aleaciones en ácido fosfórico altamente concentrado

A.I.S.I.	velocidad de corrosión ml/año			
	pruebas de laboratorio			pruebas planta-piloto, ácido aireado, 69% de P_2O_5 a 490-550°F
	ácido sin airear 70.1% de P_2O_5	temperatura		
	ambiente	200°F	300°F	
acero inoxidable				
304	0.02	0.1	10	...
316	0.02	0.1	11	...
317	0.01	0.1	12	...
hasteloy				
B	0.02	0.03	1.3	40
C	0.01	0.08	1.9	34
N	35
nicel	0.1	0.06	3.4	58
acero dulce	5.4
bronce rojo	1.4	6.1	16	...
illium G	46
nicrom V	51
monel	61
multimet	115

PRUEBAS DE CORROSIÓN A 80 a 90°C

	magnitud de penetración por año x 10 ⁶					
	52% de P_2O_5		28% de P_2O_5		14% de P_2O_5	
	1 sem.	2 sem.	1 sem.	2 sem.	1 sem.	2 sem.
teflon	sin cambio		sin cambio		sin cambio	
plomo	sin cambio		sin cambio		sin cambio	
acero inoxidable 316	420	293	460	252	362	174
aloyco 20	75	50
nicrom	3680	1970	2270	1100	1490	694
niquel	completamente corroído					
monel	completamente corroído					

A continuación aparece una tabla sobre los resultados de las pruebas, en las cuales varias aleaciones fueron expuestas a las condiciones corrosivas en la zona de reacción (cerca de la interfase espuma-licor).

El objeto de estas pruebas fue identificar las aleaciones que pueden ser adecuadas para el uso en la construcción del equipo de agitación y alimentación del licor. Aunque ninguna de las aleaciones probada demostró una resistencia realmente buena (velocidades de corrosión menores de 20 milésimas por año) en este lugar; varias fueron consideradas como adecuadas: inconel tipo 625, illium tipo 98, hasteloy tipos G, F y C y carpenter tipo 20 Cb-3. Algunas otras aleaciones tales como: Merrick tipo HV9 y HV9A y Langaloy dieron buenos resultados.

A continuación aparece una tabla de materiales que se emplean en -- construcción y el efecto que tiene sobre ellos el ácido fosfórico. La nomenclatura que se emplea significa lo siguiente:

- Para calificación: A: bueno
 F: regular
 V: varía según las condiciones
 X: inconveniente
- Para aplicación: B: cuerpos de bombas y válvulas
 I: impulsores y rodetes
 V: guarnición de válvula
 P: tubería
 T: tanques
 S: recipientes de expedición o embarques
 C: superficies de condensación
 H: superficies de calefacción
 D: ductos para humos
 F: ventiladores y sopladores
 R: relleno de torres

Material	Calificación	Aplicaciones
Admiralty	V	CH
Aluminio	X	
Aloyco	A	BV..
Antracoy	V	CH
Amoco	F	BIVPTCHDF
Latón	X	
Bronce	V	VTF
CA-FA20	A	BIVP
CA-FA1	A	BIVP
Chlorinat	A	BIVCHDF
Cobro	V	PTCH
Corrosiron	A	BIVPF
Duroc	A	BIVDF
Durichlor	A	BIVPCHDF
Durimet	A	BIVDF
Duriron	A	BIVCHDF
Evardur	V	BIVPTCHDF
Hastalloy	A	BIVPTCHDF
Stellite	A	BIV
Flomo	A	BIPTCH
Moxel	A	BIVPTCHDF
Ni.-revestimiento	V	BTSCH
Inoxidable 301	A	BIVTSC
Inoxidable 302	A	BIVTSCDF
Inoxidable 303	X a alta temp.	
Inoxidable 304	A	IV
	A	BIVTSCDF

Inoxidable	308	A	BIVPTSCH
	309	A	BIVTJCH
	310	A	BIVPTSC
	316	A	BIVPTSCH
	317	A	BIVPTSCH
	321	A	BIVPTSCH
	347	A	BIVPTSCH
	403	V	
	405	V	
	410	A	BIVP
	414	V	
	416	V	
	418	V	
	420	V	
	430	V	
	431	V	
	440A	V	
	440G	V	
	442	V	
	446	V	
	CC-35	A	BIV
	CF-20	A	BIV
Acero		F	
Tantalio		V	CH
Worthite		A	BIV
Karbato		A	BIVPTI
Kompur		A	PTIR
Acheson		A	PTIR
Cemento de azufre		A	PT
Cemento Aurano		A	PT
Durelon		A	BIPTCHIF
Durite		A	BIPTCHIF
Vidrio		V	
Corntherm		A	BIPTCHIDR
Gres		A	BIVPTSCHDR
Harvog		A	BIVPTDRF
Tygon		A	BIPTCHIDF
Acidocal		A	BIPTSDF
Silicon G.E.		V	VPTDF
Saniprene		A	BIPTSDF

obtenido del Perry, Manual Del Ingeniero Químico
Capítulo Materiales de Construcción.

En las pruebas hechas con especificaciones expuestas cerca del fondo del recipiente de reacción, el Carpenter tipos 20 y 20 Gb-3, Inconel (Incoloy -- tipo 625) y acero inoxidable tipo 316 dieron buenos resultados.

Un número de recubrimientos de plástico y a base de hule se probaron cerca de la interfase licor-agua y cerca del fondo del recipiente. - Los que dieron buen resultado aparecen a continuación:

Nombre	Tipo de material
Harvig 41	Hoja moldeada de asbesto y resina de fogaldehido sintética.
Harvite P-403 L-66	Cubierta de resina termosenible de fenol formaldehido.
Kel F	Polímero termoplástico de trifluoruro-mona cloro-etileno, hoja rígida.
Teflon	Tetrafluoruro de etileno, lámina.
Ponton	Poliésterclorinado, hoja rígida.
Data-bond	Lámina flexible de butilo
Gates 50-II	Hule químico resistente, lámina flexible.
Viton	Copolímero de hexafluoropropileno y fluoruro de vinilidina, lámina.

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CORROSION SOBRE DIVERSAS ALEACIONES

Inconel 625	24	mil/año (221 min. 261°F máximo)
Illium 98	24	
Hasteloy G	33	
Hasteloy F	44	
Hasteloy C	51	
Carpenter 20 Gb-3	57	
Clorinet 3	67	
Incoloy 825	68	
Illium G	74	
Acero inoxidable 317	125	
Durimet 20	140	
Acero inoxidable 316	260	
Acero inoxidable PH55A	480	
Hasteloy B	340	
HV7	223	mil/año (a 233°F)
HV9	47	
HV9A	30	
Langaloy 7R	40	

TÉCNICAS PARA EVITAR LA CORROSION

En general hay dos técnicas para minimizar la corrosión en el acero dulce: 1.- Empleo de inhibidores y 2.- Empleo de abatidores de la viscosidad y del punto de congelación, para que se pueda emplear un ácido con un alto contenido de P_2O_5 .

Los métodos que a continuación se describen son de interés general ya que algunos no se practican comercialmente.

1.- MÉTODOS DE INHIBICIÓN

A.- Compuestos de nitrógeno orgánicos.- Dolinn, sugiere el empleo de 4-metil-2-nitroquinoléina con 0.1% de As_2O_3 , U.S.P. 2, 482, 104 de 1949. La propuesta previa incluye la disolución en el ácido de un material capaz de precipitar una cubierta protectora sobre el acero. La cubierta protectora precipitada es generalmente un metal abajo del fierro y arriba del mercurio en la serie electroquímica, tal como el arsénico. Un regulador ácido es una sustancia orgánica como la piridina, antraceno crudo, sulfito, leñas, resinas, ácidos de lavado de la refinación de hidrocarburos, etc.; muchos de los cuales son altamente coloreados, por lo cual es conveniente que la precipitación de la capa protectora se haga en ausencia de reguladores ácidos, ya que cantidades apreciables del inhibidor se eliminan del ácido.

La patente de Malowin (U.S.P. 2, 567, 156 de 1951) evita la corrosión o disolución de superficies de acero o fierro, así como la decoloración del ácido. Esto se completa sin colocar a la superficie del recipiente un metal resistente a la corrosión. En esta forma un inhibidor de corrosión es barato, no es venenoso, es incoloro e inodoro.

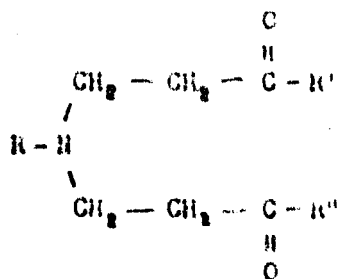
Se encontró que la adición de ciertos compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno en combinación con compuestos de yodo ionizables, para todos los propósitos prácticos, eliminan la corrosión de la superficie del fierro o del acero que está en contacto con el ácido. Así, se encontró que los compuestos que contienen nitrógeno de los grupos que consisten de nitrilos y aminas primarias que contienen de 6 a 20 átomos de carbón, son efectivos en el tratamiento. Se prefieren compuestos que tengan radicales de 12 átomos de carbón, tales como dodecil y dodecilohexil, de las respectivas clases dentro del grupo. Ambos, alifáticos y cíclicos, con o sin las características de insaturación pueden emplearse.

En adición a dichos compuestos conteniendo nitrógeno, la combinación con ciertos compuestos conteniendo yodo es esencial. Los compuestos preferidos son los ionizables, tales como el yoduro de potasio, yodato de potasio o ácido yodo-acético. Los compuestos que contienen yodo decoloran el ácido fosfórico pero también le imparten una ligera coloración amarilla al dejarlo en reposo después de cierto tiempo; pero en combinación con los compuestos que contienen nitrógeno se evitaría, obteniendo de esta forma un ácido fosfórico inhibido y sin color.

Los compuestos orgánicos de nitrógeno se agregan en cantidades que varían de 0.03 a 0.1% en peso. Similarmente, la cantidad de los compuestos de yodo varía de 0.007 a 0.014% en peso. Sin embargo, concentraciones mayores de los inhibidores también son efectivas, por lo tanto puede establecerse que cualquier concentración que sea efectiva puede emplearse.

Lutz (U.S.P. 3, 197, 301 de 1965) descubrió que los cloruros de alquil dimetil amonio de doble cadena, en los cuales la cadena alquil tiene de 3 a 13 átomos de carbón, tienen un mayor efecto inhibitor. A continuación aparece una fórmula que tiene derivados de amina, en la cual R es

un radical abietil, hidroabietil y R', R" son alquilon menores o radicales fenil.



La mezcla de los dos ingredientes, dimetil equil amonio y la amina derivada, tienen un mayor efecto inhibitor que la aplicación de uno solo. Generalmente se agregan en el intervalo de 0.04 a 0.2% en peso y la relación - entre los dos puede ser de 1 a 3 de dimetil amonio con la amina o 50% - de cada uno.

U.- Empleo de iones de cobre.- Kemp y Pichl (U.S.P. 2, 652, 177 de 1953 y 2, 854, 497 de 1958 respectivamente) han sugerido el uso de iones - de cobre (introducidos como fosfato de cobre o carbonato cúprico) para in- hibir la corrosión sobre el hasteloy B a temperaturas de 200 a 300°F.

2.- EMPLEO DE ADITIVOS DE LA VISCOSIDAD Y DEL PUNTO DE CONGELACION

El ácido con un contenido de 67 a 71% de P₂O₅, tiene una acción re- lativamente pequeña sobre el acero dulce. Sin embargo, la viscosidad y el punto de congelación a esta concentración es elevado, para un producto de valor comercial. Por tal motivo es conveniente abatir estos dos puntos.

Young (U.S.P. 3, 044, 854 de 1962) sugiere emplear ácido sulfúrico de 10 a 20% en peso en ácido fosfórico de 62% de P₂O₅ para abatir el punto de congelación hasta 30°F, asegurando que la mezcla será un líquido en la mayoría de las temperaturas ambiente. Otro resultado que se obtiene es -- que la viscosidad se reduce en un 50 a 75%.

Young, Backlund y Fort (U.S.P. 3, 072, 460 de 1963) sugieren el -- uso de compuestos orgánicos de nitrógeno. La composición de este descubri- miento comprende una mezcla de ácido fosfórico de 64 a 67% en peso de P₂O₅, sobre una base libre de impurezas, con un amida orgánica. El último se -- provee en cantidades de al rededor de 1 a 2.5% en peso de nitrógeno, adicig- nado en la forma de amida orgánica o amida substituida. La presencia de - la amida en el ácido fosfórico reduce substancialmente el punto de congela- ción del ácido a un valor de alrededor de 30 a 40°F, sin impartirle corrg- nividad. Además tiene el efecto de reducir la viscosidad. Obteniendo de esta forma una baja corrosividad, punto de congelación bajo y una viscosi- dad baja.

Bergsteinsson, Cobb, Yorba y Backlund (U.S.P. 3, 077, 381 de 1963) sugieren el uso de amoníaco o una sal de amonio. Estas substancias abaten el punto de congelación del ácido fosfórico, asegurando que será un líqui- do a la mayoría de las temperaturas ambiente. La cantidad de amoníaco o - sales de amonio, requeridas para alcanzar este efecto, son lo bastante pe-

-quiere para que el ácido no se vuelva inadecuado para cualquiera de la variedad de sus usos.

Por razón de su bajo costo y de su fácil manejo, los abatidores del punto de congelación se prefieren que sean amoníaco o sales de amonio. Las sales de amonio adecuadas son: fosfato mono y diamónico, sulfato, nitrato, carbonato, cloruro, acetato, bromuro, silicato, lactato, citrato y gluconato de amonio o combinaciones de los mismos.

De las sales de amonio las que se prefieren son las de ácidos inorgánicos, tales como sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fosfórico.

Los aditivos de amoníaco o sales de amonio se emplean en cantidad suficiente para efectuar una disminución substancial en el punto de congelación del ácido. La cantidad dependerá de la identidad del aditivo mismo así como la fuente del ácido fosfórico, naturaleza y cantidad de las impurezas y concentración del ácido. El amoníaco que es el aditivo preferido se emplea en cantidades que varían de 0.5 y 3% en peso.

El aditivo se puede agregar a temperaturas elevadas o en la etapa final de concentración, teniendo cuidado de que se mezcle perfectamente.

COMBINACIONES VARIADAS

Actualmente se cuenta con varias alternativas comerciales para obtener el ácido fosfórico. Las principales razones de la existencia de estos métodos son económicas y de contaminación.

Los intentos para purificar el ácido fosfórico de vía húmeda han fracasado. Aún más, la demanda de ácido puro ha sido satisfecha con ácido obtenido a partir de fósforo elemental. Un proceso de purificación para el ácido de vía húmeda debe producir formas vendibles de cualquier fosfato que contenga impurezas y además deberá ser barato. Los sistemas de purificación que han sido propuestos implican, generalmente, pasos de procesamiento caros o reactivos bastante caros y, por lo tanto, no puede esperarse que compitan con los patrones económicos actuales.

Un gran número de alternativas respecto al ácido húmedo, han sido estudiadas en intentos de darle la vuelta a la economía básica del ácido sulfúrico. Algunas de las alternativas han estado en la línea límite del éxito comercial, particularmente en localizaciones en donde el costo del azufre es excesivo.

La lista de las alternativas que han tenido éxito no es muy importante. Lo mismo es cierto con respecto a los métodos de purificación. La mayoría de los sistemas propuestos implican diagramas de flujo excesivamente complicados o pasos que son dudosos desde el punto de vista tecnológico. Pocos de ellos, aún si han tenido éxito, pueden reemplazar el proceso básico de vía húmeda.

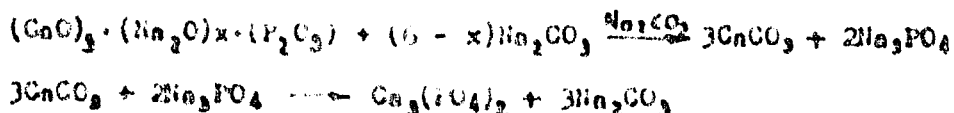
En esta categoría está la fabricación de fertilizantes por acidulación con ácido nítrico del mineral fosfato de calcio. Este procedimiento, ha tenido gran éxito en el norte de Europa, particularmente en Noruega, en donde los costos de potencia son bajos considerados contra los costos del azufre.

El proceso al nitrato tendrá éxito siempre y cuando las combinaciones necesarias de materias primas se encuentren juntas. Similarmente, la conversión de la apatita a fertilizantes por calentamiento con carbonato de sodio o potasio, se ha practicado en Alemania con la fabricación de fosfato "thionania", en donde el carbonato o silicato es el agente de desplazamiento.

Algunos de los métodos propuestos son interesantes y se describen brevemente a continuación.

McCullough investigó un proceso en el cual la roca fosfórica se fundía con carbonato de sodio a 800-1300°C. Bajo estas condiciones el CO se desprende y la estructura de la apatita se destruye. Después de la mollienda se extrae la ratorina con una solución caliente de carbonato de sodio con tres etapas a contracorriente, el fosfato trisódico cristalizó en

la solución. Las condiciones mantenidas en la etapa de extracción resultan críticas. Los intentos para producir soluciones conteniendo más del 4% de P_2O_5 resultaron en una inversión de la reacción total como se muestra a continuación:



Aunque estudios adicionales muestran que se pueden alcanzar altos rendimientos, a concentraciones mayores, por recalcinación del residuo invertido parcialmente, la complicación de un doble tratamiento combinado -- con la concentración alta de fósforo en el fosfato trisódico, fueron factores en contra del éxito comercial.

Algunos otros investigadores proponen el uso de sulfato de sodio o bisulfato de sodio como reactivo. Aunque estos reactivos no evitan el uso de sulfato como una fuente barata del sodio para la producción de fosfatos de sodio. En sistemas muy diluidos (menos de 2 a 5% de P_2O_5 en solución) la reacción entre la roca y soluciones ácidas de sulfato de sodio es completa. Si el pH se mantiene abajo de 2 y 3 se tendrá una velocidad satisfactoria de disolución de la roca. Si todo esto se hace no será necesario emplear cantidades apreciables de exceso de sulfato para precipitar todo el calcio de la solución ácida. Si se aumenta la concentración de los reactivos el equilibrio se desplaza y el sulfato permanecerá en solución, en la fase sólida se encuentran cantidades cada vez mayores de P_2O_5 . Ya que la segunda constante de ionización para el ácido sulfúrico es mayor -- que la primera para el ácido fosfórico los resultados que se obtienen son sorprendentes. Algunas veces se ha concluido que la presencia del fósforo modifica las especies iónicas y quizás el potencial de ionización del fosfato de la roca.

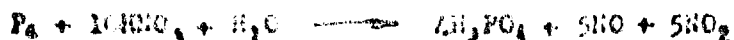
Una de las posibilidades más interesantes implica la solución del ácido fosfórico en éter etílico o alcohol amílico, en el cual se pasa a -- contracorriente ácido clorhídrico a través de una torre empacada con la roca. El ácido fosfórico se recupera por extracción con agua. En algunos sistemas similares el ácido fosfórico se solubiliza en agua por la adición de ácido sulfúrico, se separa, se purifica y se concentra con el uso de éter para su extracción. Un método que ha dado buenos resultados para la purificación del ácido fosfórico conteniendo impurezas de hierro es la extracción con solventes cuando se encuentra presente una cantidad de ácido clorhídrico.

Wagman da una comparación del costo de producción del ácido fosfórico de vía húmeda y de horno eléctrico. Aunque los números están obsoletos las relaciones no han cambiado grandemente. El ácido de horno eléctrico es más caro que el ácido de vía húmeda, pero esto se balancea en un grado considerable por la alta pureza del ácido de horno y por el hecho -- de los ahorros en fletes que son posibles por los embarques de fósforo, -- los cuales permiten el uso eficiente de operaciones de extracción de roca y de horno de gran escala. A menos de que exista un cambio drástico en el costo relativo de la energía eléctrica y del azufre la situación actual -- continuará por muchos años. El ácido de vía húmeda será el que predomine en el mercado de fertilizantes y el ácido de horno eléctrico en la venta de sales de fosfatos.

OBTENCIÓN EN EL LABORATORIO

El ácido fosfórico se puede obtener por la acción del fósforo sobre un yodato, periodato, iodato, clorato, perchlorato y nitrato.

El ácido fosfórico se puede obtener por oxidación del fósforo blanco puro con ácido nítrico de densidad de 1.2 a 1.25, evaporando posteriormente la solución para que cristalice. La reacción que se presenta aparece a continuación:



También puede obtenerse hirviendo el decóxido en solución acuosa:



El ácido fosfórico puede obtenerse por tratamiento de los fosfatos con ácidos minerales.

La hidrólisis de haluro de fosforilo (tales como PF_3 , POF_3 , $POCl_3$, $POCl_2$, $PIBr_3$, $POBr_3$) dan ácido fosfórico bastante puro.

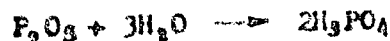


El ácido volátil se elimina por calentamiento en un disco de platino.

OBTENCIÓN EN LA INDUSTRIA

b) OBTENCIÓN A PARTIR DE FÓSFORO ELEMENTAL

Esencialmente, la fabricación del ácido fosfórico a partir de fósforo elemental, implica la combustión de fósforo fundido en presencia de aire en una cámara adecuada y la hidratación del P_2O_5 para formar soluciones ácidas. Las reacciones involucradas ocurren de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



La combustión del fósforo es muy exotérmica y se han hecho grandes esfuerzos para aprovechar el calor generado. Sin embargo, no se ha tenido éxito en convertir este calor en energía mecánica o cualquier energía útil, debido principalmente a la naturaleza extremadamente corrosiva del ácido.

El primer esfuerzo para obtener ácido fosfórico de horno fué en el año de 1914 operando bajo las patentes de Heckenbleikner, esta planta consistía de un horno de 4000 Kw provista de electrodos múltiples. La carga precalentada, en un calcinador rotatorio horizontal, se alimenta entre los electrodos del horno. Los gases que se desprenden son CO_2 y P_2O_5 el cual a su vez se hidrata en torres empacadas para producir el ácido. A diferencia de los procesos actuales, el ácido se obtenía en un solo paso, posteriormente el fósforo que no desprende se condensa en su estado elemental y

eventualmente se oxida para producir el anhídrido y el ácido por una operación separada.

Pfeifer y Hartlapp describieron torres queraderas de ácido construídas de un metal resistente o una chapa recubierta de caucho que a su vez estaba recubierta con varias capas de ladrillo refractario resistente al ácido. El suministro se hacía por la parte superior de la torre para derramar el ácido continuamente por las paredes, el quemador de fósforo se coloca en el centro de la parte superior de la torre. El fósforo fundido se atomiza a través de una boquilla, mientras que el aire para la combustión se suministra por medio de un soplador. El ácido fosfórico que fluye por las paredes absorber el P_2O_5 y el calor, protegiendo de esta forma el revestimiento de la torre. El ácido que entra a la parte alta de la torre tiene una temperatura de $40^{\circ}C$ y el ácido que sale por la parte inferior tiene una temperatura de $80^{\circ}C$. El ácido se recircula pasándolo a través de un cambiador de calor. Cerca del 75% del P_2O_5 total se absorbe en la torre de combustión por medio de la película ácida de la pared, el 25% restante pasa junto con los gases de salida a la unidad de purificación, la cual consiste de un sistema Cottrell o un sistema venturi, los cuales sopran la niebla de gotitas de ácido.

La unidad Cottrell es una cámara de ladrillos alineados en la cual cuelgan verticalmente unos alambres de acero inoxidable en forma de ánodos de recolección. A la unidad Cottrell se le aplica una corriente de 40 Kw, la niebla precipita fluyendo por los alambres y se recoge en la parte inferior para recircularlo a la torre.

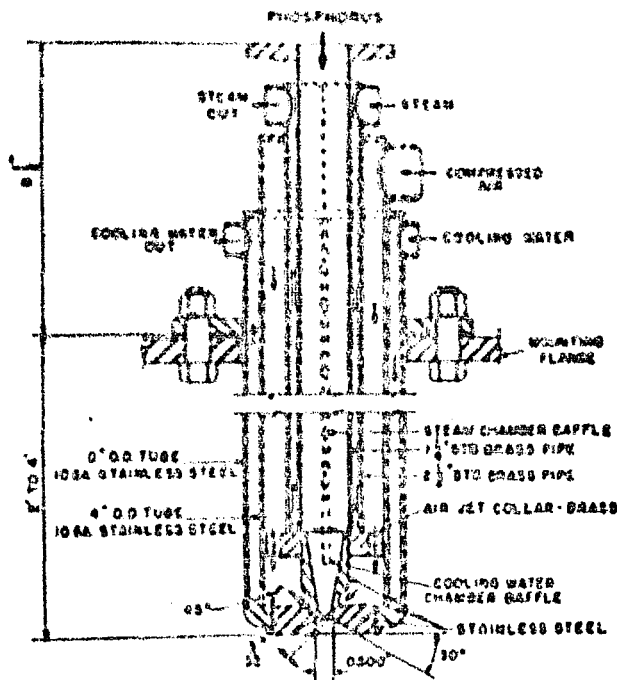
Del sistema de recirculación, parte del ácido se manda a almacenamiento después de que el ácido tratado para ajustar su concentración, también se puede tratar con sulfuro de hidrógeno para precipitar el arsénico. Cuando se purifica el ácido es necesario airearlo para eliminar el exceso de sulfuro de hidrógeno para evitar la formación de azufre coloidal. Con este procedimiento se pueden alcanzar concentraciones hasta de 90% de H_3PO_4 . Un ácido fosfórico químicamente puro, de 95% de H_3PO_4 , se puede purificar electrolíticamente empleando como cátodo cobre finamente sólido. Otro método es la combustión de fósforo puro absorbiéndolo en agua destilada y precipitando posteriormente el arsénico el cual se separa por filtración.

Otro tipo de diseño es el uso de cámaras de combustión horizontales, construídas de acero con recubrimiento interior de acero refractario. Para la hidratación del P_2O_5 se emplea una torre de absorción construída de bloques de grafito, la cual está formada por dos secciones una hidratadora y la otra absorbidora. El fósforo fundido se bombea del tanque de almacenamiento a la cámara de combustión; el aire para la combustión se introduce a la cámara por medio de un ventilador de tiro inducido. El aire antes de entrar a la cámara de combustión pasa por un filtro para eliminar las partículas sólidas que pueda arrastrar. Los gases de la combustión entran a la torre hidratadora absorbidora a través de un ducto de acero recubierto con ladrillo refractario. Los gases se hidratan bañándolos con una nebulización de ácido fosfórico diluído (de 5 a 10% de H_3PO_4) que se atomiza empleando unas boquillas de acero inoxidable. Los gases se enfrían en la sección hidratadora de 900 a $300^{\circ}C$, posteriormente pasan a la sección absorbidora, que se encuentra empacada con anillos ruschig de carbón, en dos

-de entra en contacto con una solución de ácido fosfórico diluido. Los gases que salen de la reacción absorbidora tienen una temperatura de alrededor de 60°C, posteriormente pasan a través de unos ciclones en donde se separan las partículas de ácido que se arrastran en forma de niebla. El ácido fosfórico se colecta en la parte inferior de la torre, teniendo una concentración que varía de 70 a 90% de H_3PO_4 , pasa por un enfriador de carbón en donde se enfría de 90 a 40°C antes de bombearlo a los tanques de almacenamiento. Si el ácido se va a emplear en la fabricación de alimentos se purifica tratándolo con sulfuro de hidrógeno o un sulfuro alcalino, para eliminar el arsénico y los metales pesados.

En la fabricación de ácido fosfórico a partir de fósforo elemental están involucradas tres etapas: 1.- Combustión del fósforo, 2.- Hidratación del P_2O_5 resultante de la combustión y 3.- Colección de la niebla formada.

En la mayoría de las plantas, el fósforo elemental se quema como un líquido, aunque la vaporización del fósforo antes de la combustión ha sido tratado. La construcción de un quemador para fósforo líquido se complica por el hecho de que el fósforo rojo tiende a ferrarse a temperaturas elevadas y como consecuencia obstruye el quemador y colorea de rojo el ácido resultante. La formación de fósforo rojo se evita generalmente por el diseño de un quemador en el cual la atomización del fósforo sea rápida. A continuación se muestra el diagrama de un quemador que ha dado resultados satisfactorios.

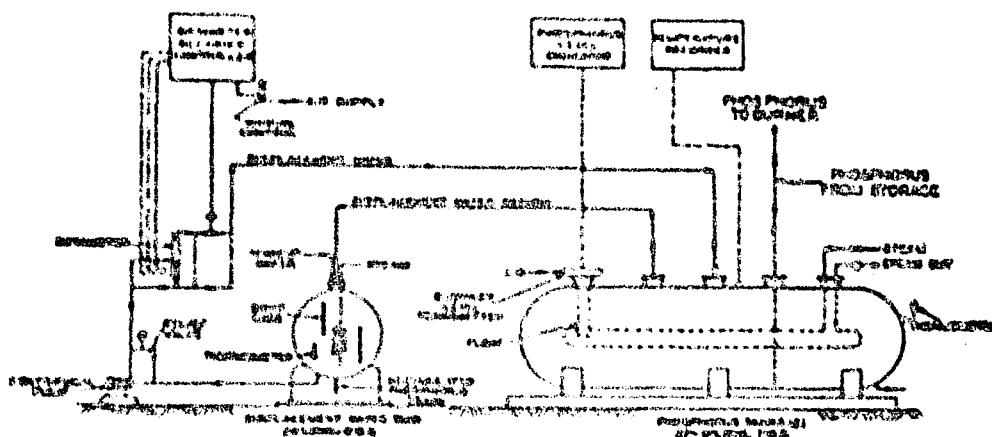


La corrosión presenta un serio problema en todas las instalaciones en las cuales se quema fósforo. No son únicamente vapores de P_2O_5 calientes muy reactivos, si no que se forma ácido con la humedad del aire y tiende a cubrir las paredes con una capa viscosa altamente reactiva, que ataca todo lo cercano como los materiales de construcción comunes. En el tipo de instalación investigada por Carbon Industrie, este problema de corro-

-ción ha sido justificado por que las paredes tienen una unidad cobradora - que consiste de una capa que forma una película en movimiento de ácido ortofosfórico. Después de experimentar sobre lo que causaba el disturbio de la corrosión, la Tennessee Valley Authority finalmente adoptó un diseño en el cual la combustión se lleva a cabo en cámaras cubiertas con grafito. En las unidades que se emplean paredes humidificadas, la combustión y la hidratación se lleva a cabo en una sola torre.

En el tipo TVA, la combustión y la hidratación se lleva a cabo en torres separadas. Este último tipo de planta se describirá con algún detalle.

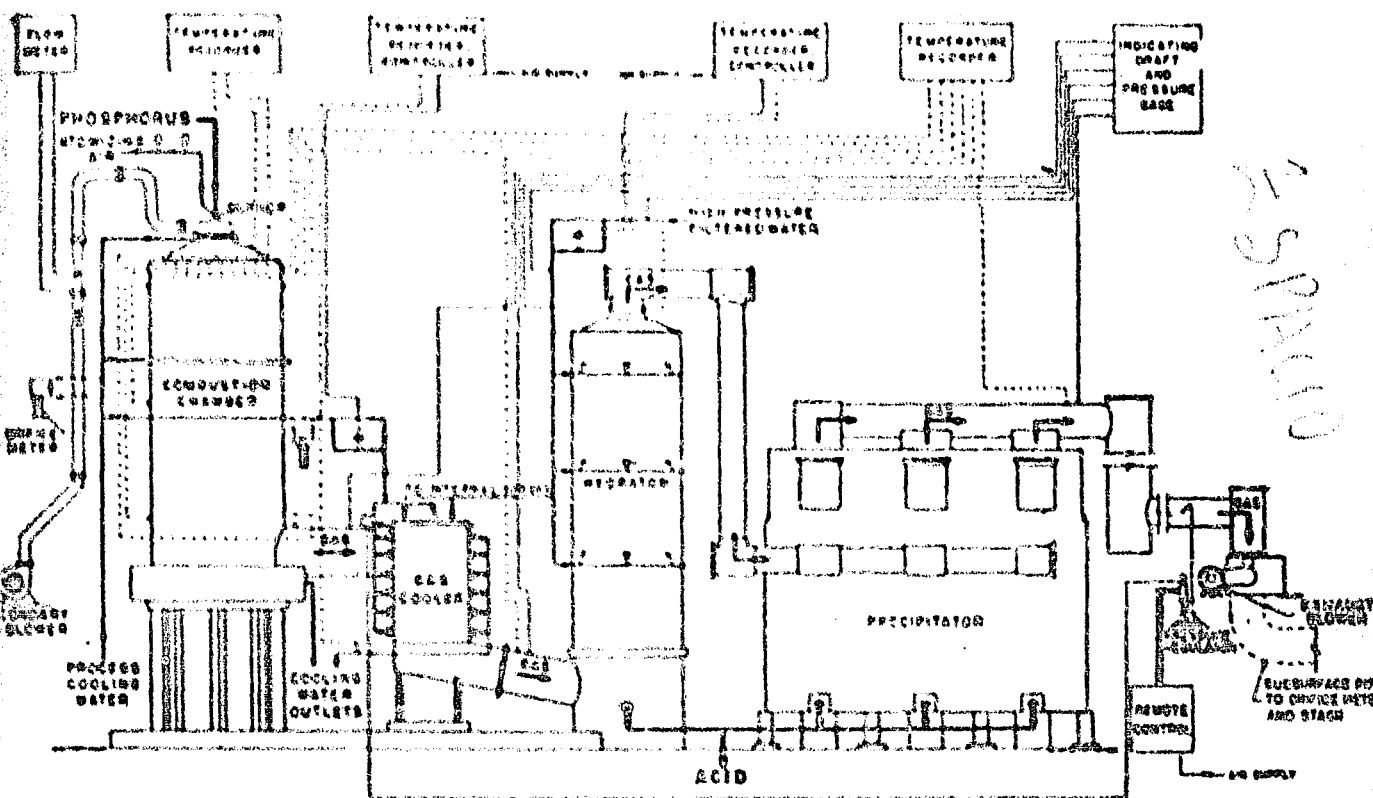
El diagrama de flujo de la unidad alimentadora de fósforo se muestra a continuación.



En este sistema se bombea agua del tanque de desplazamiento de agua al tanque de fósforo, forzando de esta manera un flujo de fósforo al quemador. El agua de desplazamiento se mantiene caliente y la línea de salida del fósforo que va del tanque de almacenamiento al quemador, está enchapeada con agua caliente y aislada con fibra de vidrio. Por medio de este sistema el fósforo llega a presión a la boquilla del quemador.

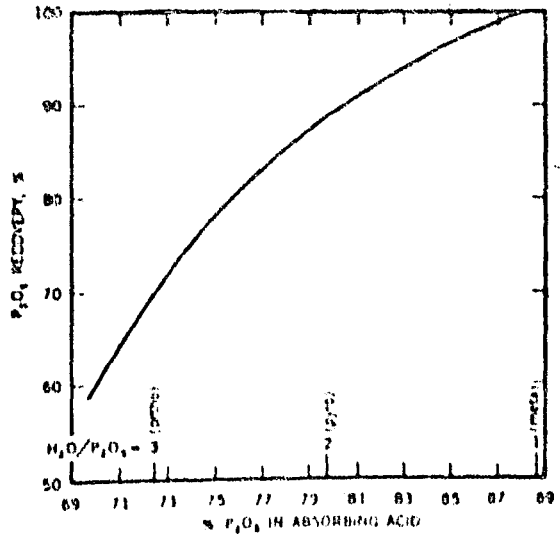
A continuación se muestra el diagrama completo de una planta para producir ácido fosfórico a partir de fósforo elemental.

La cámara de combustión está construida de bloques de grafito. El enfriamiento de la cámara se efectúa con agua que corre por su exterior -- descendiendo por la pared. El gas que sale de la cámara de combustión se enfría adicionalmente pasándolo a través de un cambiador de calor construido de grafito, empleando para el enfriamiento agua. Para evitar la formación de ácido fosfórico vítreo, en los tubos de enfriamiento, se atomiza una pequeña cantidad de agua en su interior. Las paredes del hidratador -- están construidas a prueba de ácido, arcilla dura calcinada y ladrillo de cromo oposito con un revestimiento de 4.5 pulg. de ladrillo de carbón. --- tres hilos con seis boquillas de nebulización cada una se emplean para atomizar el agua en el interior del hidratador.



El precipitador electrostático contiene alrededor de 100 tubos de carbón de 10 pulg. de diámetro y 12 ft. de longitud, abajo en el centro de cada uno corre un alambre de acero inoxidable. Se tiene un ventilador extractor cuya velocidad se controla por un fluido conductor que actúa por la presión del gas a la entrada del entrador.

En la hidratación del P_2O_5 generalmente se encuentra que la absorción del P_2O_5 aumenta con la concentración del ácido empleado como absorbente. A continuación aparece una gráfica sobre la recuperación del P_2O_5 como vapor en función de la concentración del ácido absorbente.



2.- ACIDA SUPERFOSFÓRICO A PARTIR DE FÓSFORO ELEMENTAL

Debido a la tendencia que se tiene hacia los fertilizantes concentrados, fue necesario crear un ácido superfosfórico para la fabricación de fertilizantes líquidos fosforados de alto análisis.

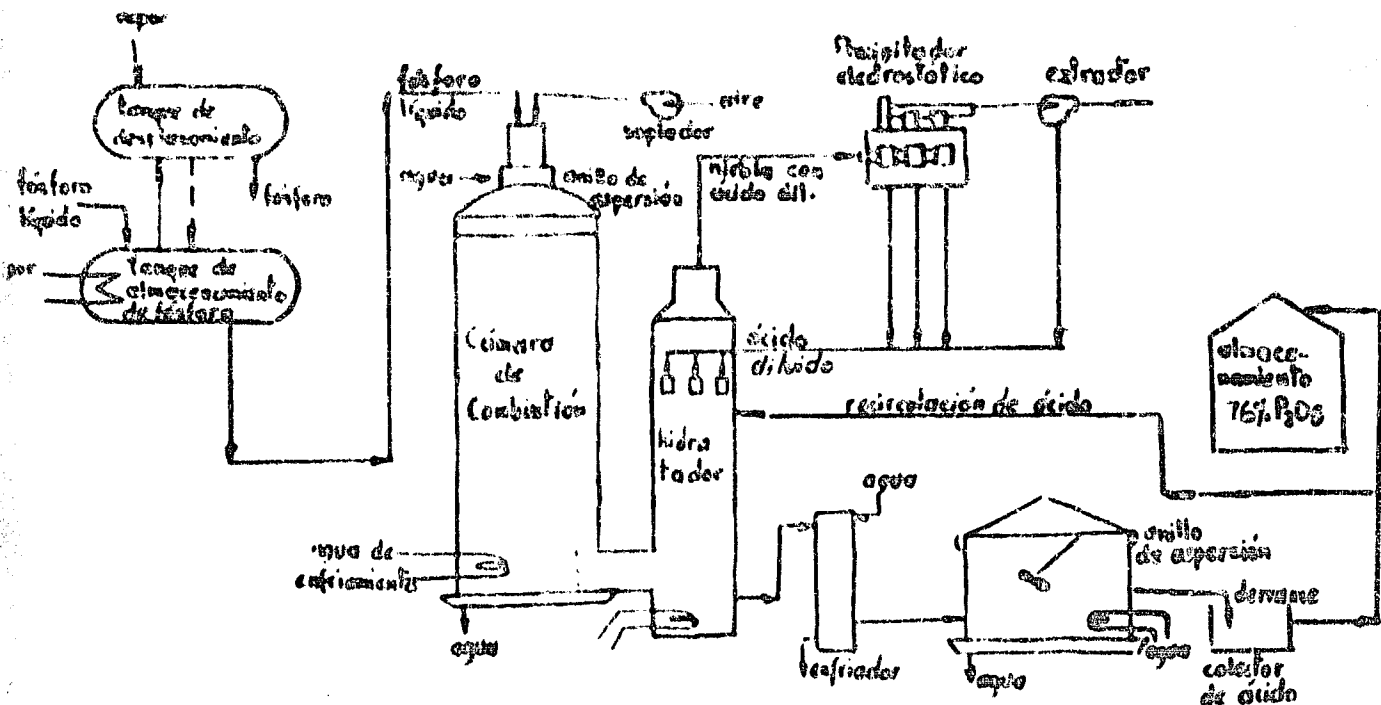
El ácido superfosfórico es un producto que contiene 76% de P_2O_5 , - está formado por ácidos polifosfóricos y equivale a un ácido de 105% de H_3PO_4 .

La Tennessee Valley Authority inició el desarrollo del superácido en el año de 1956 sobre la base de experimentación y a partir de esta fecha el interés industrial ha crecido grandemente.

Generalmente, las plantas convencionales que producen ácido fosfórico a partir de fósforo elemental, con algunas alteraciones o adiciones, pueden producir el superácido. La TVA habilitó una de sus propias plantas instalándole facilidades adicionales de enfriamiento.

En la fabricación del superácido, la combustión del fósforo en la presencia de aire, se opera bajo las mismas condiciones que para la producción de un ácido de concentración ordinaria. La principal diferencia se encuentra en el hidratador, en donde los gases de combustión se enfrían con agua o aspersión de ácido diluido y el vapor de P_2O_5 se hidrata para formar una niebla de ácido fosfórico.

A continuación aparece el diagrama de flujo de la planta.



Aún cuando es posible fabricar el ácido, como se muestra anteriormente, disminuyendo el agua atomizada en el hidratador, este procedimiento produce temperaturas más altas para una velocidad de combustión de fósforo dada y por lo tanto aumenta la corrosión; es ventajoso evitar este incremento

de temperatura por enfriamiento indirecto para compensar la disminución en la evaporación.

El enfriamiento indirecto puede ser proporcionado por enfriadores tubulares de gases, entre la cámara de gas y el hidratador, pero el mejor procedimiento es enfriar el ácido como producto y recircular parte de él mediante boquillas de nebulización en el hidratador.

La planta puede producir alrededor de 5.25 ton./hr de ácido superfosfórico, la cámara de combustión construida de grafito se enfría con agua.

El gas que sale de esta cámara tiene una temperatura de 1120°F y entra al hidratador, que es el recubierta de ladrillo de carbón, acondicionada en dirección contraria al flujo de agua. Aproximadamente la mitad del P_2O_5 se recoge en forma de superfosfato. El resto sale por la parte superior como una niebla a 200°F y se colecta como ácido de concentración menor en un precipitador electrostático. El ácido diluido se nebuliza de nuevo en el hidratador. El gas que sale del precipitador electrostático con una temperatura de 150°F es enviado a la chimenea por medio de un soplador.

El ácido superfosfórico que fluye del hidratador a una temperatura de 300°F , se envía a un tanque de acero inoxidable 316 que contiene serpentinas de enfriamiento y una película de agua enfria su exterior.

El ácido se agita para tener una mejor transferencia de calor y mantener una temperatura uniforme de alrededor de 220°F . El producto ácido derrama a un tanque selector del cual se extrae una corriente para recircularla al hidratador y el resto se envía a almacenamiento.

La planta emplea serpentinas, enfriadas por agua, en la parte inferior de la cámara de combustión y del hidratador, en donde se mantienen charcos de ácido viscoso, para proteger el equipo cerrando cualquier fuga que se pueda presentar. La medición periódica de la conductividad del agua que sale de la planta indicará cuando se presente una fuga de ácido, de modo que puedan hacerse reparaciones.

Alternativas.- La combustión y la hidratación pueden efectuarse en forma separada, como se ha descrito, o en una sola cámara del tipo de paredes húmedas. Las cámaras de combustión pueden construirse de grafito o de acero recubierto con ladrillo refractario. Los hidratadores pueden ser de grafito o de acero inoxidable, empleando una torre empacada o de agitación. El enfriamiento se proporciona con películas de agua o en el caso del acero inoxidable por medio de una chaqueta de agua. Al recircular el ácido superfosfórico enfriado, hacia el hidratador, se evita la corrosión.

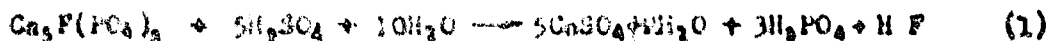
2. ACIDO FOSFORICO DE VIA HUMEDA

El ácido fosfórico obtenido del procesamiento de roca fosfórica con un ácido inorgánico en medio acuoso se conoce con el nombre de "ácido de vía húmeda o ácido húmedo".

En el proceso de vía húmeda se produce ácido fosfórico y la sal de calcio del ácido empleado. El ácido sulfúrico, ha sido hasta ahora, el --

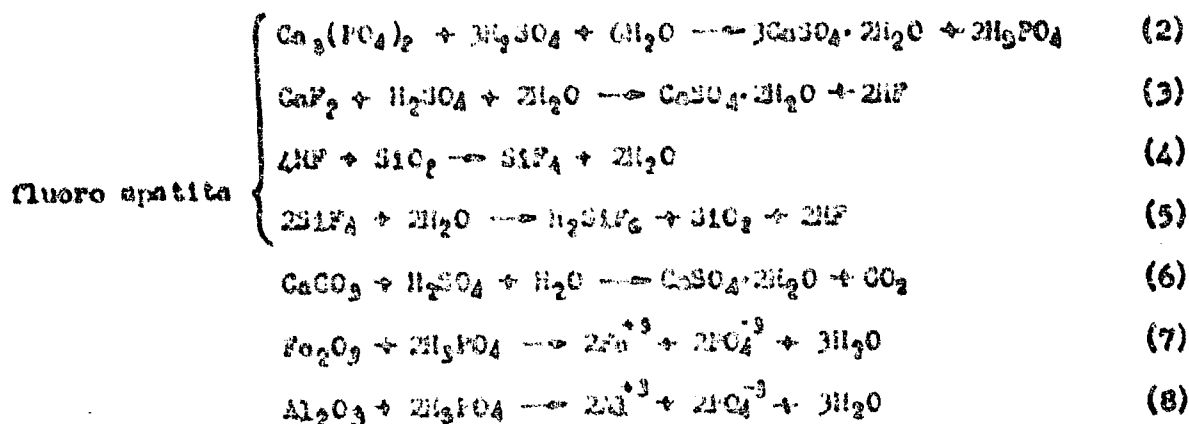
más empleado en el proceso comercial, por la razón de que no produce sulfato de calcio insoluble que se puede filtrar. Al utilizar ácido nítrico o clorhídrico se produce nitrato o cloruro de calcio que implican técnicas de separación más complicadas.

La principal reacción, en la obtención del ácido fosfórico, en el proceso de vía húmeda es la siguiente:



en la práctica esta reacción se lleva a cabo por la adición continua de ácido sulfúrico y roca fosfórica finamente sólida, en una suspensión de reactivos y productos, con suficiente volumen de ácido fosfórico diluido recirculado para mantener la consistencia de fluido. A los tanques, en donde se procede la reacción, se los llama digestores. Después de la digestión, la suspensión, se filtra, se lava y los lavados se regresan al digestor. La torta del filtro se democha o se procesa.

Una representación formal de las reacciones de la mayoría de los componentes de la roca fosfórica aparecen a continuación:



La reacción (2) incluye dos procesos: 1.- solución de la roca con ácido fosfórico produciendo iones calcio y fosfato en la solución y 2.- precipitación de los iones calcio como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sobre la superficie de nucleos de cristales de yeso.

La solubilidad de los iones de calcio es limitada, la velocidad de solución por unidad de área de superficie de roca no sigue efectivamente, - todos los otros ingredientes del proceso (PO_4^{-3} , H^+ , SO_4^{-2}) son, a menor independencia, altamente solubles. Así, el control del proceso de cristalización depende de las condiciones que se mantengan sobre la suspensión, en la cual la velocidad de solución de la apatita no exceda la capacidad de difusión de la solución, para transferir los iones de calcio de la superficie rocosa a la superficie del yeso.

Cuando la concentración de roca o del ión sulfato (el cual disminuye la solubilidad del ión calcio) es excesiva, la supersaturación se desarrollará en un volumen adyacente a la superficie rocosa y resultará una nucleación, sobre la roca, de cristales finos de yeso.

Las reacciones (3), (4) y (5) incluyen fluoruros, no son cuantitativas. En el proceso el flúor se encuentra como sólido, líquido y gas, en cantidades que varían grandemente. En el gas, el flúor se encuentra como tetrafluoruro de silicio. El flúor remanente en sólido, es parcialmente insoluble en el agua, probablemente está en la forma de fluoruro de calcio. Si el sodio está presente, la solubilidad del silicofluoruro de sodio en el ácido es baja y puede permanecer en la fase sólida, de la cual se puede extraer por disolución en agua. La presencia o ausencia de pequeñas cantidades de sodio no parecen afectar significativamente la cantidad de flúor remanente en los insolubles en agua.

La reacción (6) de carbonato de calcio, es muy rápida comparada -- con las otras, se completa generalmente en la primera etapa cuando la roca es humedecida. La desprendimiento de CO_2 contribuye considerablemente a dificultar el proceso con problemas de espumación y mayor consumo de ácido sulfúrico, por lo tanto deberá evitarse su presencia.

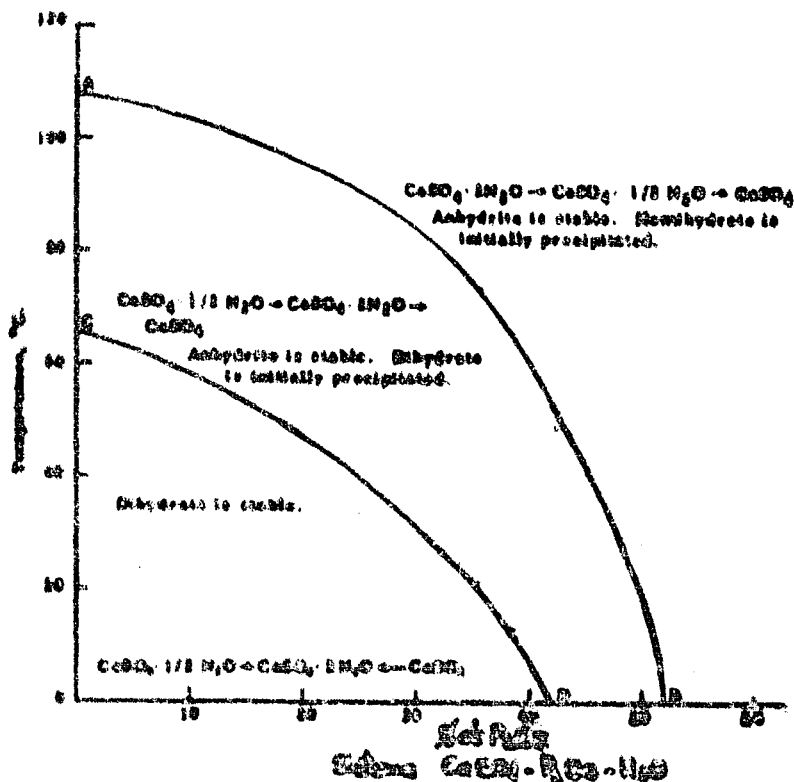
Una variedad de minerales de hierro está representado por Fe_2O_3 en la reacción (7) y el grado de completamiento depende, probablemente, de un grado considerable de la cinética de la reacción con los diversos minerales. Las rocas generalmente empleadas contienen poco hierro para saturar el ácido a las condiciones de acidulación. La presencia de hierro es perjudicial en el proceso. La neutralización del ácido resulta en la precipitación de fosfato férrico hidratado, el cual varía desde FePO_4 hasta $\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en composición y a menudo los sólidos están disponibles como alimento para plantas, la cantidad disponible para la conversión de fosfatos disminuye en una cantidad significativa.

Los compuestos de aluminio, reacción (8), no comportan de una forma similar al hierro durante la acidulación y la neutralización. La solubilidad de los fosfatos de aluminio, en el ácido, es mayor que la del hierro, aunque los minerales raros parecen ser solubles lentamente.

Un número de ingredientes adicionales presentes en pequeñas cantidades en la roca se disuelven en el mismo grado, y estos son los siguientes: I_2 , Na , K , Mn , Cu , Zn , Pb , Ti , Cr , Mo , Ni y As .

Tres formas cristalinas del sulfato se pueden obtener: CaSO_4 (anhidrita), $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (hemihidrato) y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihidrato o yeso). Vanthof demostró el efecto de solutos sobre la reducción de la presión del vapor de agua, sobre el estado de hidratación de sales precipitadas de soluciones. Nordengren aplicó este conocimiento al sistema $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y estableció las condiciones bajo las cuales el dihidrato y el hemihidrato se precipitaron inicialmente. La línea de transición de Nordengren fue aproximadamente la misma línea AB de la figura que aparece a continuación. En la solución, arriba y a la derecha de esta línea, el hemihidrato fue precipitado inicialmente; en las soluciones abajo y a la izquierda se precipitó el dihidrato.

El hecho de que ningún hidrato es estable en el área implicada se ha apreciado recientemente. D'Amos y Hofer en 1937 estudiaron la solubilidad de las tres modificaciones del sulfato de calcio en ácido fosfórico de varias concentraciones, llegando a estas conclusiones.



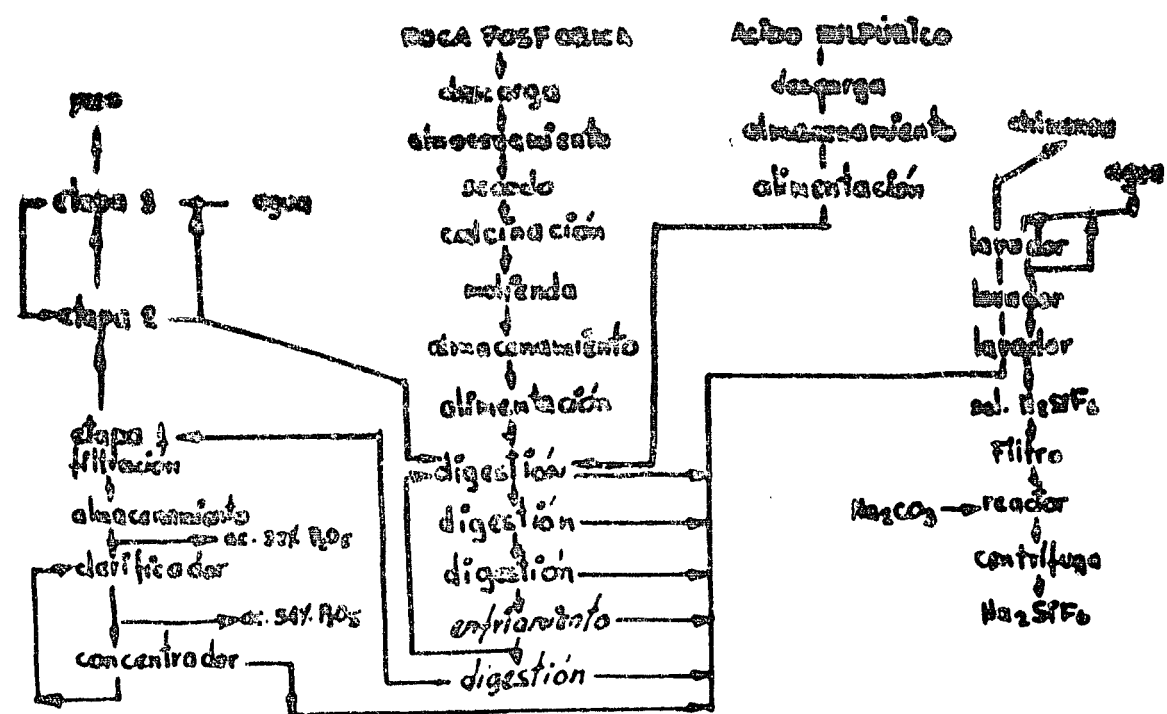
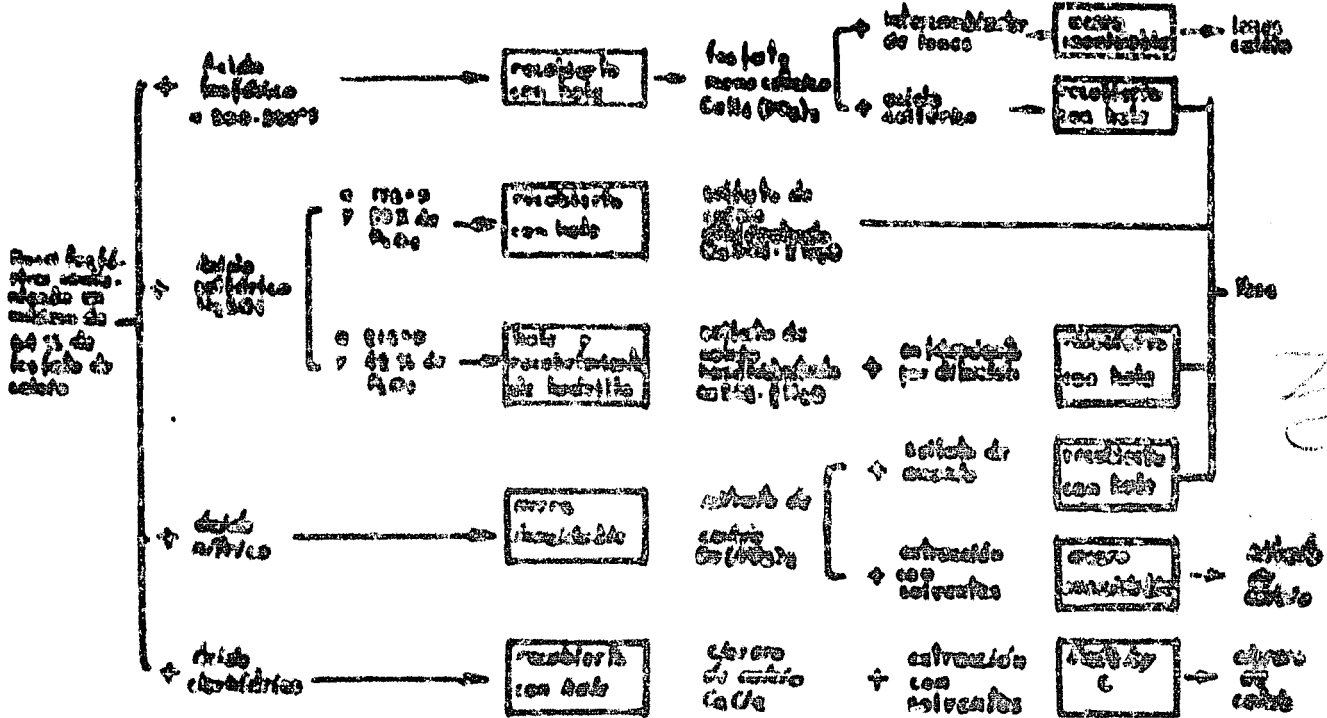
Taperova y Shulgina extendieron el trabajo de D'Anno y Hefur a una variedad de temperaturas y estabilizaron las áreas en donde el yeso y la anhidrita son las modificaciones estables. La anhidrita es la modificación estable en el intervalo de interés para la fabricación de ácido sulfúrico. El yeso, sin embargo, es lentamente soluble abajo de la línea AB y las condiciones de equilibrio son de interés práctico en donde los períodos de tiempo son mucho mayores que los utilizados en la fabricación de ácido sulfúrico.

Las velocidades de transición del hemihidrato a la anhidrita y al dihidrato fueron investigadas. Se mostró que la máxima estabilidad del hemihidrato ocurre cerca de la línea AB y se incrementa cuando la temperatura disminuye. También se encontró un retraso apreciable antes de la transformación real, el retraso o período latente de transformación, siendo más o menos proporcional al tiempo de transformación. El período de retraso probablemente representa el tiempo requerido para el desarrollo de la super-saturación, suficiente para causar nucleación de la fase más estable. Los resultados de Nordengren en el desarrollo del hemihidrato estable pueden deberse a la necesidad de producir un hemihidrato absolutamente libre del dihidrato o posiblemente producir un hemihidrato mezclado o cubierto con anhidrita.

La presencia de varias impurezas tiene un efecto marcado sobre las velocidades de transformación observadas. Los sulfatos orgánicos y el uso de minerales impuros reduce las velocidades de transformación de las sales puras. La presencia de ácido sulfúrico aumenta el efecto de deshidratación del ácido sulfúrico, de modo que el tamaño de la región, en donde el dihi-

-trato es inicialmente precipitado, será restringida según la concentración del sulfato, que no ha reaccionado, al momento.

A continuación aparece un cuadro sobre las variaciones del proceso y un diagrama de flujo para el ácido fosfórico de vía húmeda.



3.-1.- PROCESO AL DIBIATO

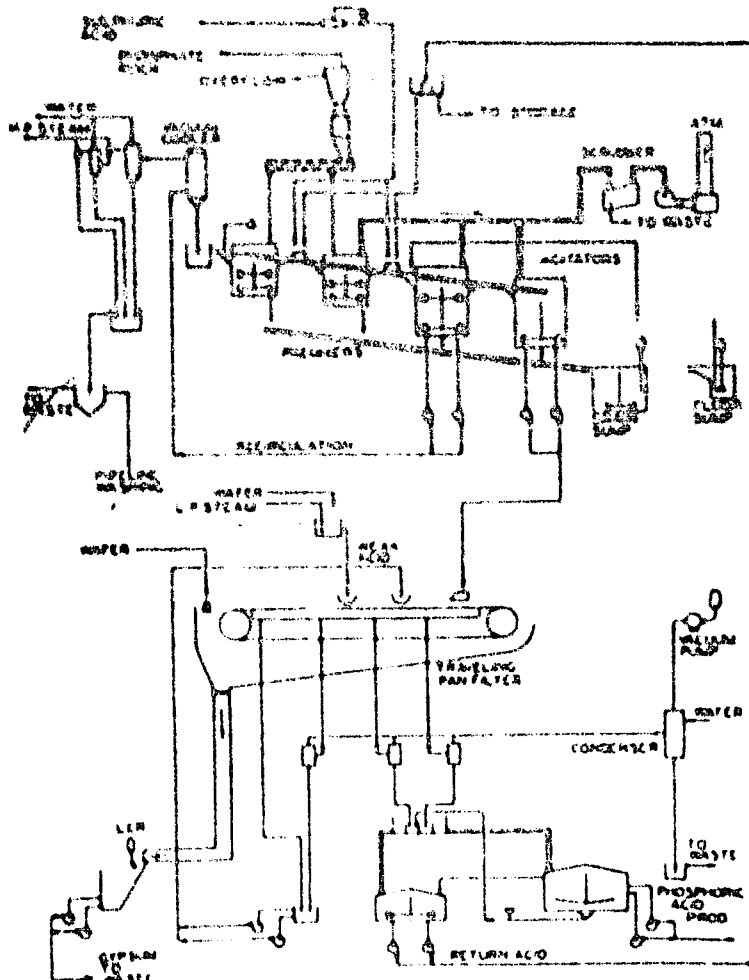
El proceso al dibrato es esencialmente el más importante debido a las condiciones de operación pocas avanzadas, temperaturas más bajas, menos corrosión y un control más fácil.

Brevemente, el proceso incluye la digestión de la roca fosfórica finamente molida con un ácido sulfúrico concentrado y ácido fosfórico diluido recirculado, por un período de 6 a 8 horas, que es el tiempo requerido para un desarrollo completo de cristales de yeso filtrables y lavables.

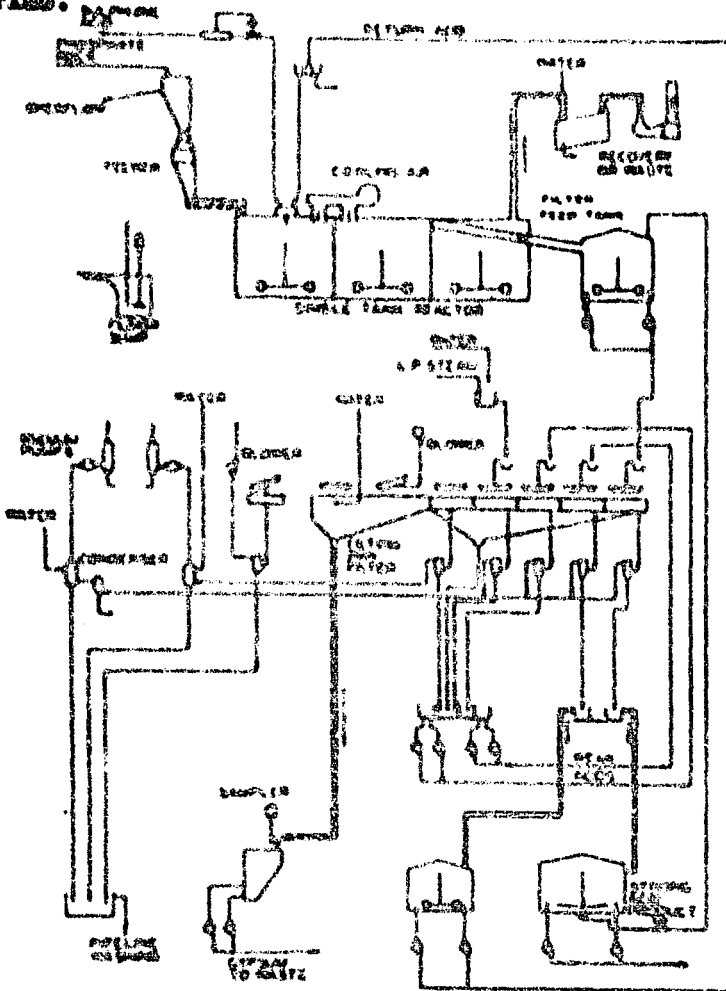
La medición exacta de los reactivos primos es esencial. Puede emplearse uno o varios tanques de reacción. La suspensión se extrae continuamente se enfría y se filtra. El yeso se lava con un licor que contiene de 2 a 5% de P_2O_5 , el yeso lavado que se retira del filtro puede transformarse a yeso para recubrimientos o sulfato de amonio por la reacción de Henschelburg. Con este proceso se obtiene un ácido de 22 a 33% de P_2O_5 .

A continuación aparece un diagrama de flujo para un sistema que emplea uno o varios tanques de reacción.

Plant de ácido fosfórico que emplea un sistema múltiple de tanques con un filtro de charolas viajantes



Proceso de un solo reactor y filtro de charolas giratorias.



Se ha establecido que los principales objetivos en un proceso de ácido fosfórico de vía húmeda son los siguientes:

- 1.- Extraer la máxima cantidad de P_2O_5 de la roca
- 2.- Precipitar un sulfato de calcio que sea rápido de filtrar y fácil de lavar
- 3.- Producir un ácido fosfórico con el mayor contenido posible de P_2O_5 .
- 4.- Una producción continua por períodos largos empleando la mínima capacidad de diseño.
- 5.- Costos de operación, mano de obra y mantenimiento mínimos
- 6.- Una operación segura de la planta, limpia y sin contaminación de aire y de agua.

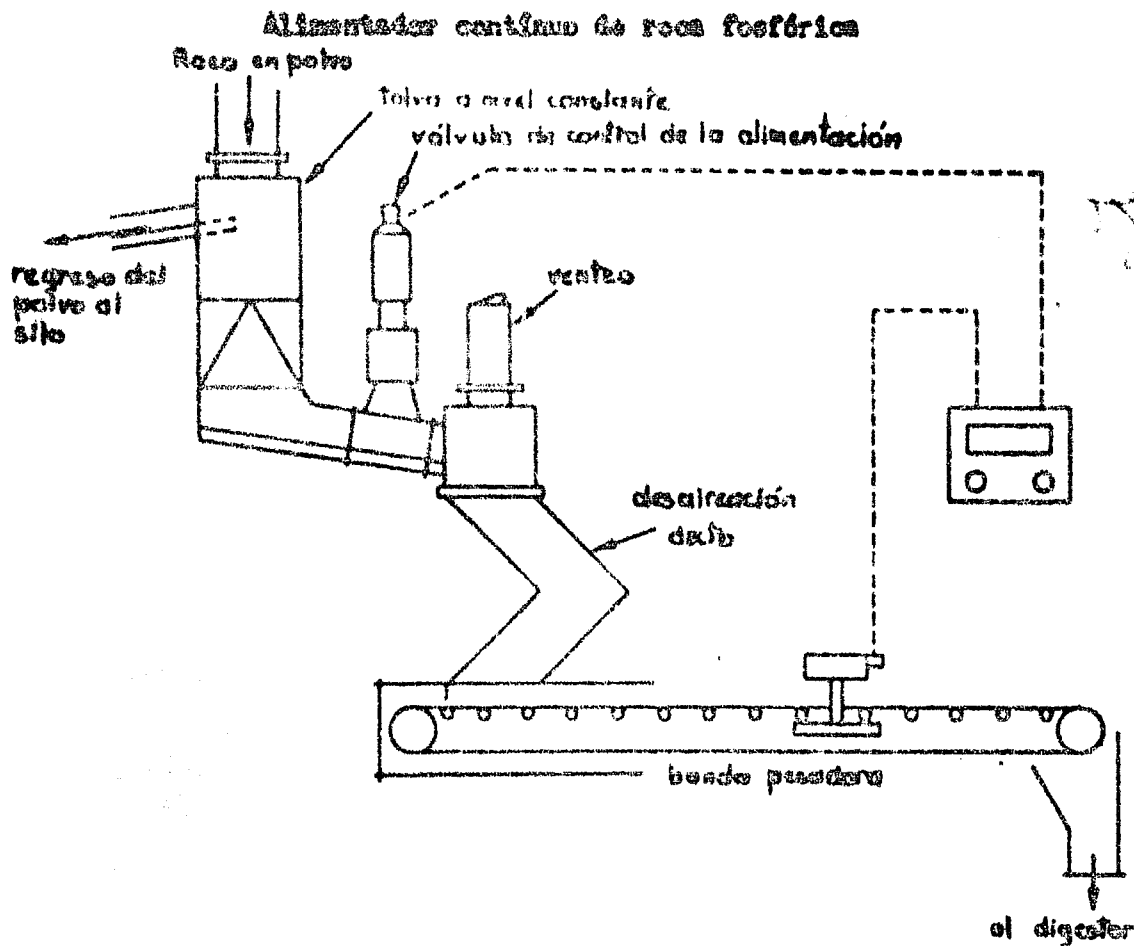
A.- Materias primas

1.- Roca fosfórica.- La roca fosfórica más adecuada es la que contenga un máximo de P_2O_5 y un mínimo de impurezas. Sin embargo, ya que el costo de la materia prima en el proceso de ácido fosfórico es demasiado alto

esto, la roca de una calidad menor pero de un costo de transportación menor puede ser la más adecuada.

La roca se muele en seco en un molino de bolas o de rodillos; la lienda húmeda no se ha practicado mucho. Se prefiere que la molienda se haga en un sistema cerrado, unido con el sistema de reacción, de tal manera que la roca molida pueda manejarse con una corriente de aire en forma vertical y horizontal.

El pesado automático intermitente es un método bastante exacto para la alimentación de la roca fosfórica (0.2% de error). También se pueden emplear bandas transportadoras gravimétricas particularmente en plantas grandes. A continuación aparece un esquema sobre un alimentador continuo de roca fosfórica.



Empleo de roca calcinada o refractaria.- Existen dos tipos de rocas: reactivas y refractarias. El tiempo de retención en el digestor, para las rocas menos reactivas es crítico; el yeso de estas rocas refractarias es totalmente difícil de filtrar. Los minerales reactivos, los cuales han sido calcinados, también exhiben estas dificultades.

Algunas de las dificultades con las rocas refractarias implican la

-ja eficiencia en la filtración, requiriendo, por lo tanto, superficies de filtración mucho mayores para un tamaño de planta dado y una separación eficiente del ácido fosfórico del yeso, debido a que una fracción relativamente grande del producto ácido permanece atrapado en la torta del yeso.

Se cree que estas dificultades son atribuidas a la forma de los -- cristales del yeso, los cuales se forman cuando estas rocas refractarias -- se emplean. Con la ayuda del microscopio se encontró que la forma de estos cristales es como la de las agujas, con una relación de longitud y ancho de aproximadamente 20:1. Cuando se emplean rocas reactivas los cristales son hexagonales y tienen una relación de 2 a 3:1.

Se ha encontrado que si se emplea una pequeña cantidad de ácido alquil aril sulfónico como aditivo se obtiene una mejor filtración de los -- cristales de yeso obtenidos de las rocas refractarias. La adición de este aditivo deberá hacerse cuando los cristales de yeso empiecen a formarse. -- La adición de este reactivo deberá ser en una cantidad medida para evitar resultados adversos.

Impurezas.- La presencia o ausencia de impurezas es también un -- factor importante en la selección de la roca. El fierro se convierte a flúoruro de hidrógeno, el cual reacciona con el silicio de la roca para formar ácido fluorosilícico; si el silicio presente en la roca no es suficiente se deberá agregar silicio adicional para evitar la corrosión del ácido fluorhídrico. Los materiales orgánicos y las rocas beneficiadas con aceite de flotación, pueden causar problemas de espumación. Los carbontos consumirán una cantidad extra de ácido sulfúrico; el fierro y el aluminio formarán fosfatos insolubles en el agua, causando pérdidas de P_2O_5 y problemas de lodos. Los alumbres pueden causar un incremento en la corrosión; los iones de sodio y potasio pueden reaccionar con el ácido fluorosilícico y dar fluorosilicatos que producen incrustación. Un exceso de ácido fluorosilícico puede descomponerse por el calentamiento y dar tetrafluoruro de silicio el -- cual interfiere en la filtración debido a que es un sólido gelatinoso.

2.- Acido sulfúrico.- se puede emplear ácido sulfúrico de cualquier concentración o de cualquier fuente. Sin embargo, se prefiere un ácido concentrado (66°Bé) para obtener un mayor contenido de P_2O_5 o mayor -- eficiencia de lavado. El ácido es satisfactorio si está lo suficientemente limpio. Es importante que el ácido sulfúrico alimentado se mida exactamente y esto puede hacerse empleando un medidor de flujo magnético o instrumentos del tipo de orificio controlados electrónicamente.

Una de las variables más importantes que afectan la velocidad de -- reacción de la roca con el ácido, la filtrabilidad de la suspensión de reacción y el grado y las propiedades físicas del ácido como producto, es el contenido de ácido sulfúrico libre en el sistema de vía húmeda. Aunque -- otras variables del proceso, tal como el tamaño de partícula de roca, tiempo de reacción y temperatura, son importantes pero pueden fijarse por el diseño de la planta y experiencia. El contenido de ácido sulfúrico libre en el sistema (que determina la relación ácido/roca) es la variable más -- sensible en la producción de ácido fosfórico de vía húmeda.

Un contenido bajo de ácido sulfúrico causa la formación de subproductos pegajosos, como impurezas gelatinosas del ácido silícico el cual se --

obtiene en la torta del yeso del filtro, impidiendo la filtración efectiva del ácido a través de la torta. La torta del filtro retiene una cantidad pequeña pero significativa de P_2O_5 .

Si el contenido de ácido sulfúrico libre en el sistema empieza a ser alto, aparece en el filtrado y cuando este producto es concentrado se emplea para reaccionar con roca fosfórica, en la producción del superfosfato triple, dando como resultado sulfato de calcio en vez del superfosfato. De esta forma se obtiene un superfosfato triple con un contenido disponible de P_2O_5 bajo. También causa que el superfosfato triple se forme en trozos y sea difícil de manejar. Otras objeciones son que aumenta la corrosión, la solubilidad del sulfato de calcio disminuye hasta el punto en que el ácido sulfúrico reaccionaría con las partículas más grandes de la roca fosfórica antes de que se disuelvan en el ácido fosfórico y también afecta al tipo de cristal de yeso que se forma.

B.- Contenido de P_2O_5

Ya que el ácido de 54% de P_2O_5 es el producto comercial puede parecer ventajoso producirlo de esta concentración en una sola etapa sin la formación del semihidrato. Sin embargo, la práctica comercial ha sido producir un ácido de 33 a 35% de P_2O_5 y concentrarlo hasta 54% de P_2O_5 en una etapa separada. Las razones son las siguientes:

- 1.- Los cristales de yeso son pequeños, lo cual causa problemas en la filtración y lavado.
- 2.- Requiere un excesivo enfriamiento
- 3.- La filtración y el lavado con ácidos de viscosidades y densidades mayores.

C.- Evitar la formación del Semihidrato

Es importante evitar la formación de sulfato de calcio semihidrato de debido a que es difícil de filtrar y tiende a hidratarse en el filtro cuando se lava. El punto de transición entre el dihidrato y el semihidrato no está únicamente relacionado con la temperatura y el contenido de P_2O_5 sino que también es una función de la presión del vapor de agua sobre la solución, el contenido de iones sulfato y el contenido de impurezas.

La figura que aparece a continuación muestra las discrepancias encontradas por varios investigadores para definir la temperatura de transición. Los datos obtenidos para representar la gráfica fueron a partir de sustancias grado reactivo. La gráfica es válida para el sistema:

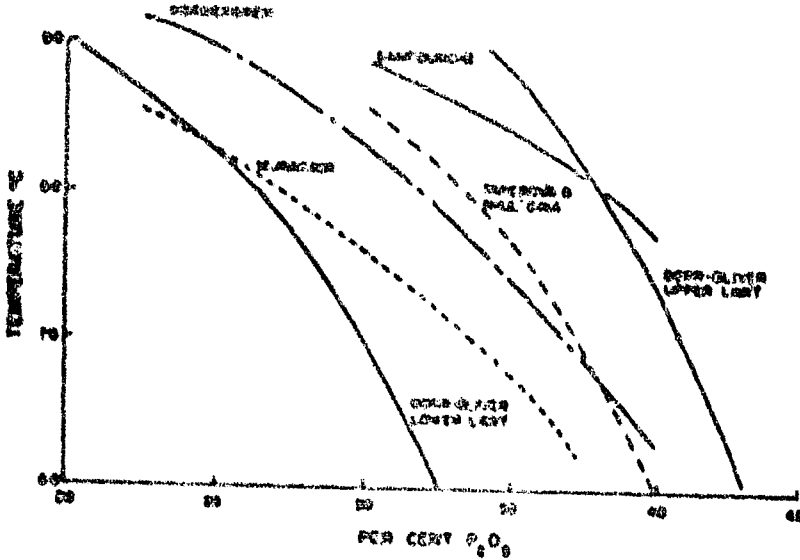


D.- Acidulación

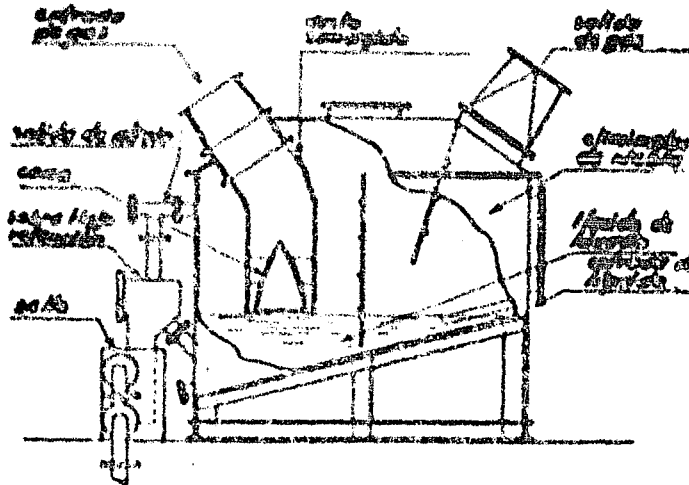
La acidulación se puede llevar a cabo en una serie de tanques, para permitir la limpieza sin suspender la producción. En estos sistemas la recirculación de suspensión se hace en función de la relación roca/ácido. El proceso de un solo tanque es el más adelantado, ofrece menores necesidades de espacio y bajos costos de operación. La limpieza del tanque es minimizada por condiciones de operación más uniformes. Los gases, del reactor y enfriadores, se lavan a alta velocidad en un lavador Doyle (ver -

al esquema a continuación) u otros medios para eliminar los compuestos del flúor y el silicio.

Temperatura de transición contra por ciento de P_2O_5 .



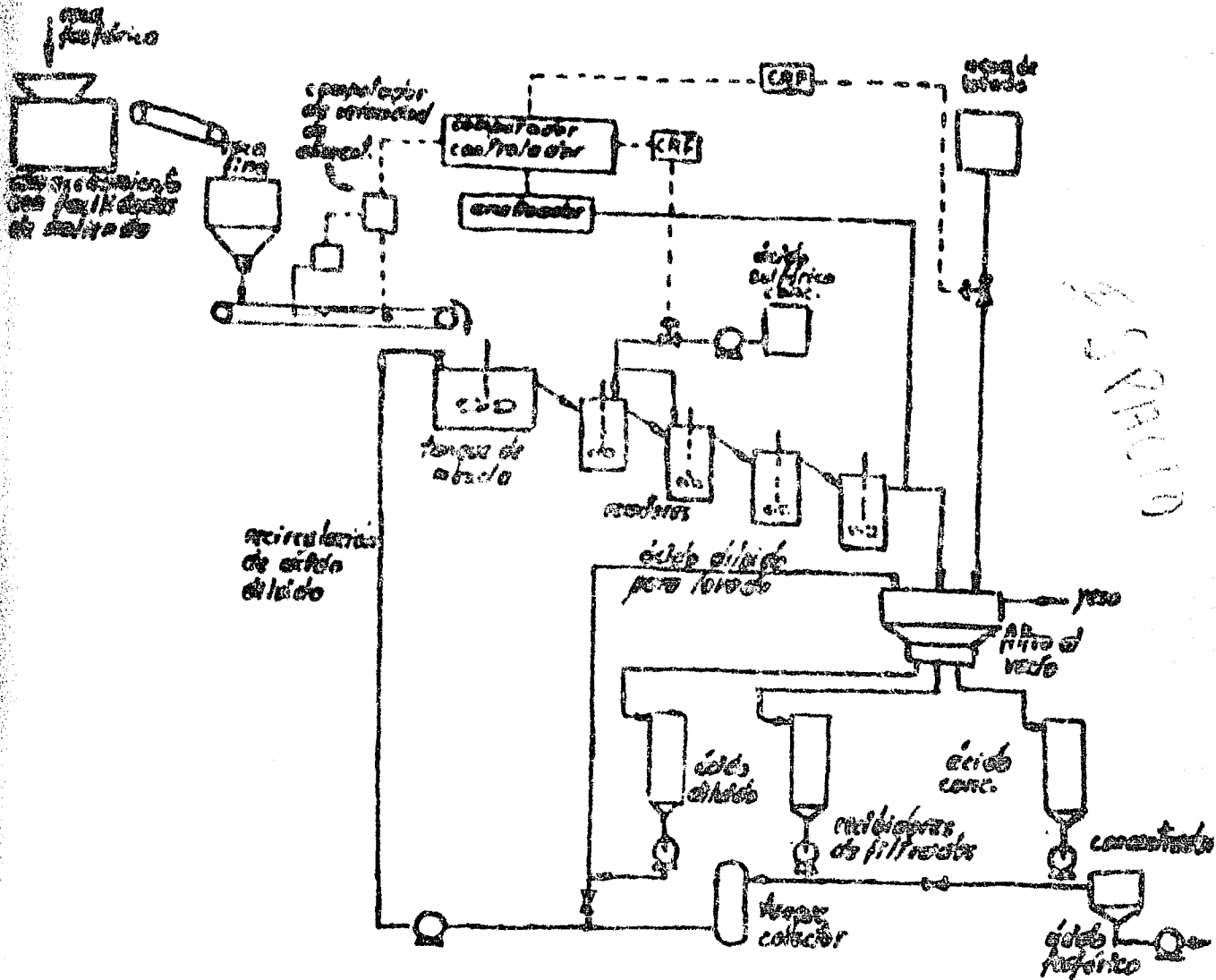
Lavador de alta velocidad Doyle.



Un tanque cerrado, provisto con medios para admitir y descargar un líquido de lavado a una velocidad establecida. El exceso de flujo se mantiene a un nivel constante. El gas de entrada, conteniendo humos o polvos, es introducido en el líquido lavador por medio de un ducto sumergido, el cual está diseñado para que la velocidad del gas aumente grandemente inmediatamente antes de que caiga por el ducto de salida y entre en el líquido. El cono del ducto se ajusta para dar una abertura anular decaída y por lo tanto una velocidad para el gas.

D-1.- Sistema múltiple de tanques

A continuación aparece un diagrama de flujo, para la fabricación de ácido fosfórico de vía húmeda, de un sistema múltiple de tanques.



La roca fosfórica como materia prima se manda a almacenamiento que cuenta con facilidades de molienda, posteriormente se transfiere por medio de una banda transportadora a un silo, el cual está provisto con un alineador de roca en la parte final como una válvula de estrella. La roca fina cae en una banda en la cual se pesa exactamente y se transporta a una velocidad constante a un mezclador, en donde se acidula con ácido fosfórico diluido recirculado. El tanque de mezcla cuenta con medios de agitación - adecuados para asegurar la humidificación completa de la roca con el ácido fosfórico.

Se prefiere que el ácido recirculado tenga una densidad de al rededor de 1.2, el cual sirve para reaccionar con la roca inicialmente, dando

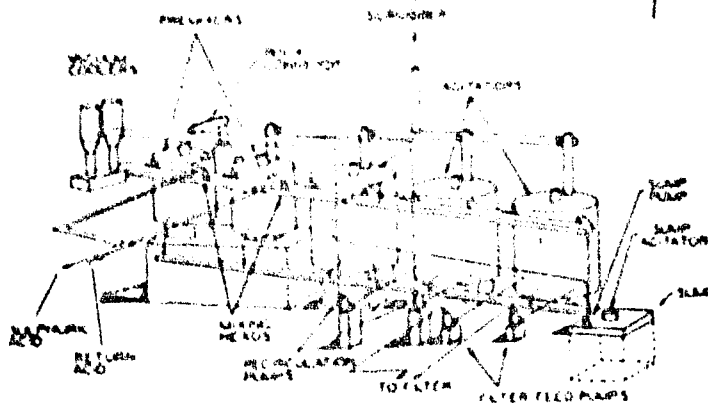
el agua necesaria para diluir el ácido fosfórico formado en los reactores con una densidad de 1.3, formar una suspensión con el yeso y además proveer el agua de evaporación enfriando los reactores. Para una velocidad de alimentación de roca dada la velocidad de recirculación del ácido fosfórico se mantiene constante; esta velocidad controla la cantidad de sólidos en el último reactor, que es preferible mantenerlo a 25%.

La roca humedecida reacciona parcialmente, con el ácido sulfúrico concentrado, en el primer reactor. El ácido sulfúrico se suministra de un tanque de almacenamiento. La mezcla resultante pasa por derrame a un segundo reactor en donde se adiciona más ácido sulfúrico. La suspensión de la roca pasa por derrame al tercer reactor y de aquí al último. Si es necesario también se puede agregar ácido sulfúrico a los últimos reactores. Los reactores están provistos con sedes de agitación y con suficiente tiempo de retención para completar la reacción.

La reacción entre el ácido sulfúrico y la roca fosfórica es exotérmica y cantidades considerables de calor se liberan por la dilución del ácido sulfúrico concentrado, con ácido fosfórico recirculado, a una concentración de al reactor de 93%. Los reactores generalmente se operan en un intervalo de temperatura de 105 a 140°F, pero para una producción de ácido fosfórico de 200 de H_2O_2 se prefiere una temperatura de 170 a 175°F. Los gases y el vapor desprendido durante la reacción se envían a un lavador de gases.

La suspensión de ácido fosfórico soluble y sulfato de calcio insoluble se descarga del último reactor al filtro. Al rededor de las 2/3 partes del ácido fosfórico en el último reactor proviene del ácido recirculado y la otra 1/3 parte es producida por reacción de la roca fosfórica. En la suspensión se encuentran presentes diversas impurezas.

Sistema múltiple de tanques de reacción.



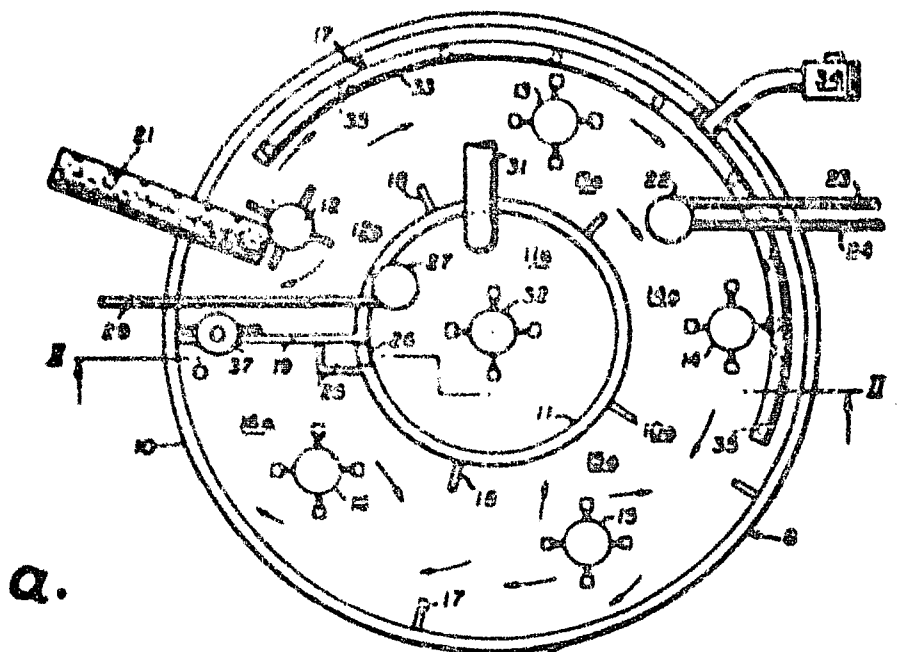
D-2.- Sistema JOHN - OLIVER de un solo tanque

Este sistema consiste de un solo tanque de reacción que es un recipiente formado por un solo tanque dentro de otro tanque, con la mayoría del contenido del volumen en la parte anular en donde esencialmente se con-

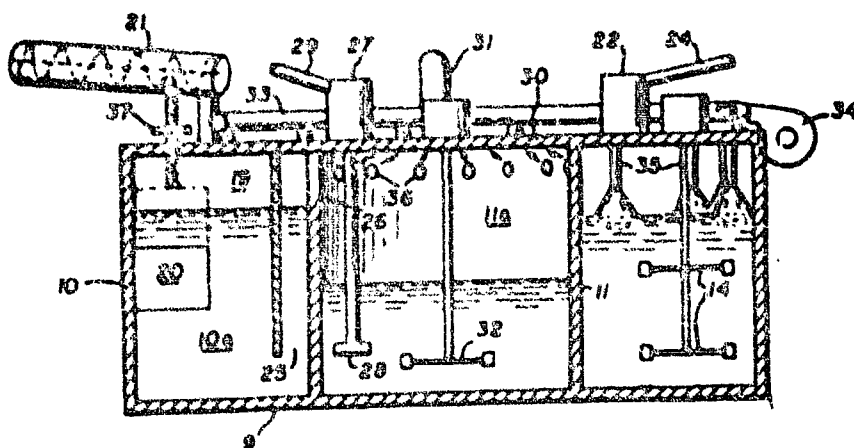
-piens la resaca. El compartimento del centro provee una segunda etapa que sirve para eliminar cualquier suspensión de la roca y reducir la super saturación de la fase líquida.

Para que se entienda claramente el proceso, a continuación se describe acompañado por un esquema.

La figura a es una vista de abajo hacia arriba del recipiente de resaca para la producción de ácido fosfórico de vía húmeda. La figura b es una sección tomada de la línea II - II de la figura a. Las figuras c, d y e son elevaciones frecuentadas de ciertas modificaciones que se pueden incorporar en el diseño.



a.



b.

Refiriéndonos a las figuras a y b, la referencia 8 indica un recipiente cilíndrico de tratamiento con un fondo 9 rodeado de una pared exterior 10 y una pared interior 11, definiendo un compartimiento interior 11a. El compartimiento interior 11a está rodeado por un compartimiento anular exterior 12a, definido entre las paredes exterior e interior. Los agitadores 12, 13, 14, 15 y 16 se encuentran suspendidos de la estructura, proyectados hacia abajo en el espacio anular exterior, espaciados a intervalos definidos para una reacción continua, creando zonas de agitación 12a, 13a, 14a, 15a y 16a.

El recipiente de tratamiento está provisto de ventanas periféricas 17 y 18 sobre las paredes 10 y 11 respectivamente, para facilitar el movimiento de la suspensión al rodar del compartimiento anular 12a y minimizar la posibilidad de que existan zonas en donde no reacciona la roca. -- Del compartimiento interior se extiende hacia el exterior una separación 19, la cual comprende una lámina radial vertical teniendo una abertura 20 del área substancial extendida completamente.

Las partículas de roca fosfórica que van a reaccionar son introducidas, por medio de un gusano transportador 21, en el remolino producido por el agitador 12, en la primera zona de agitación 12a. Generalmente se prefiere que el agitador 12 produzca un alto grado de agitación de tal manera que la roca introducida sea totalmente humedecida con el líquido de la suspensión circulando en la primera y segunda zonas de agitación 12a y 13a. El ácido sulfúrico para atacar las partículas de roca es convenientemente introducido en la suspensión, entre el segundo y tercer agitador, debido a que parece ser una mejora general en el proceso si la roca firmemente mojada se humedece antes de entrar en contacto con el ácido que la ataca. El ácido sulfúrico fluye a la unidad mezcladora 22 a través del ducto 23 y posteriormente se descarga en forma diluida, por el licor de lavado que puede venir de la última etapa del proceso y que es ácido fosfórico diluido, introducido a través del ducto 24.

La reacción entre las partículas de roca y el ácido continúa progresivamente en las zonas de agitación sucesivas hasta que la suspensión resultante del yeso en el ácido fosfórico alcanza la zona final de agitación -- del compartimiento exterior. Existe un flujo circular continuo en una dirección, comenzando en la primera zona de agitación y continuando progresivamente a través de las zonas intermedias hasta alcanzar la última. Este remolino se ocasiona por el giro en el mismo sentido de todos los agitadores. Este modo de flujo es extremadamente importante, debido a que el compartimiento exterior casi siempre tendrá una capacidad mayor de retención de suspensión, durante el cual la reacción puede completarse. La suspensión reaccionada fluye al compartimiento central únicamente de la zona final de agitación, las partículas de roca sin reaccionar no se encontrarán en el compartimiento interno, por lo tanto de aquí se extrae el producto final.

Sobre la cara del baffle 19 está un ducto de transferencia 25, el cual se abre interiormente en el compartimiento interior cuando el nivel del líquido en el recipiente alcanza la altura de descarga 26. Una bomba 27 con la succión sumergida 28 en el compartimiento interior sirve para extraer la suspensión y enviarla a través del ducto 29 a una estación de separación, la cual no aparece y que generalmente es un filtro; en el cual --

los sólidos se separan y se lavan. El filtrado que proviene del filtro es ácido fosfórico y el licor de lavado colectado en ácido fosfórico diluido el cual se regresa a la unidad mezcladora 22.

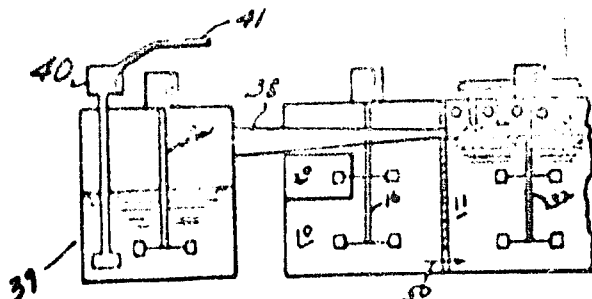
En una semejanza preferida del proceso que el recipiente esté completamente cerrado por una estructura techada 30, por lo cual el interior del recipiente puede ventearse a través de una sola chimenea 31, generalmente conectada a un lavador. El compartimiento interior está provisto con un agitador 32 para evitar el asentamiento de los sólidos. El aire de enfriamiento de la suspensión que está reaccionando se puede introducir a la superficie del líquido o introducirse abajo de la superficie, a través de unas boquillas 35 unidas a un múltiple común 33 y un ventilador 34.

Como está representado en la figura a, la masa de reacción es generalmente enfriada durante las etapas de reacción iniciales cuando el ácido está atacando a la roca, ya que la mayoría del calor se genera en este punto.

Es conveniente mantener el recipiente bajo presión negativa, para extraer los humos, aire y vapor de agua a través de la chimenea 31. Los agujeros 36, en la parte alta de la pared interior 11, permiten pasar a los vapores del compartimiento exterior al interior y posteriormente extraerlos por la chimenea.

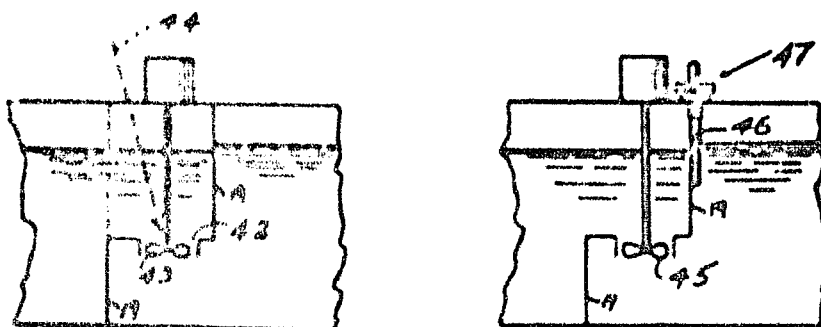
La abertura 20 en la campana 19 provee paso para una cierta cantidad de la suspensión para recircularla. El control de la velocidad de flujo de recirculación se logra variando el área de la abertura 20 por medio de una lámina ajustable la cual se puede mover por medio del gusano exterior 37.

Para estabilizar la alimentación a los filtros y evitar interrupciones, se puede operar con el compartimiento interno siempre lleno y descargar el exceso a un tanque a lado del reactor, como puede verse en la figura a, dicho tanque 39 tiene un agitador 39a, la suspensión se descarga por medio de la bomba 40 conduciéndola por el ducto 41 a los filtros. El tanque 39 se puede operar a diferentes niveles para dar lo requerido por la unidad filtrante. Otra alternativa que puede verse en la figura a es que, en este caso, la suspensión pasa de la última zona de agitación, del compartimiento exterior, al compartimiento interior a través de un boquete - el pie de la pared como se indica por la flecha 50.



Otra alternativa en donde la recirculación se controla se muestra en la figura g. El baffle está provisto con una abertura fija 42, en la cual se opera una velocidad axial variable 43. Se puede introducir la roca fosfórica directamente al remolino producido por el impulsor, como se indica con la flecha punteada 44, tomando la ventaja de la agitación extra que prevalece en esa área.

Otra variación para el control de la recirculación puede verse en la figura g, en donde hay un impulsor de velocidad constante 45, el cual opere en conjunto con la compuerta 46, la altura de la compuerta se puede ajustar por medio del huso exterior 47. Este arreglo opera bajo el principio de que el impulsor puede desarrollar suficiente potencia o caída de presión a través de la compuerta para producir el remolino o la recirculación deseada.



El compartimento control puede estar provisto con aire de enfriamiento, como se muestra en la figura g.

Se espera, en las pruebas de planta piloto, que las pérdidas de P_2O_5 en el yeso sean del orden de 1 a 1.5% del P_2O_5 total en la roca, menores que las que se obtienen con el sistema convencional de tanques múltiples.

En el caso más serio de pérdidas de P_2O_5 es la formación de fosfato dicálcico insoluble en asociación con el yeso (llamado pérdida soluble en citrato). Las pérdidas de P_2O_5 pueden ser despreciables en un sistema bien diseñado. Las pérdidas solubles en agua son una función del filtro. Las pérdidas solubles en citrato, sin embargo, son una función del sistema $P_2O_5 - CaO - SO_4$. Las pérdidas son proporcionales a la relación P_2O_5/SO_4 por lo tanto mayor es el sulfato menor son las pérdidas. Por otro lado, si los sulfatos son también altos tienden a incrementar las pérdidas insolubles por cubierta del yeso en la roca además de un yeso pobre. Con un sistema múltiple de tanques y recirculación, se puede aceptar el intervalo de sulfatos en el alto, en donde el ácido sulfúrico es agregado y bajo en donde se agrega la roca. No se puede agregar simultáneamente sin resultados indeseables.

Con el recipiente de tratamiento único, más recirculación, es posible mantener un nivel alto de sulfatos sin exceder el máximo al cual el yeso será afectado y aparecerá la cubierta. Es posible ajustar la velocidad del remolino o la recirculación, por lo tanto es posible aumentar la recu-

-paración total y al mismo tiempo obtener un yeno excelente en una extensión - que económicamente no es posible con un sistema múltiple de tanques o con un reactor simple convencional.

Para la producción de ácido fosfórico el recipiente de tratamiento es conveniente que se encuentre parcialmente lleno con ácido fosfórico, si se encuentra disponible. Si la planta se opera por primera vez en un sitio apartado en donde no se dispone del ácido, el recipiente de tratamiento puede llenarse parcialmente con agua y la concentración del ácido se lo gradú evaporando eventualmente el exceso de agua.

D-3.- Sistema de un solo tanque FISONS

El reactor de un solo tanque FISONS se describe en la patente de - Janekowski y Sheldrick (U.S.P. 3, 170, 761 de 1965)

El recipiente puede tener cualquier forma o tamaño, pero es más conveniente que sea cilíndrico. El tubo de alivio puede colocarse en cualquier parte del recipiente, pero generalmente se encuentra colocado al centro en forma vertical. Las divisiones que forman los compartimientos pueden ser equidistantes una de otra o pueden arreglarse a diferentes distancias, dando compartimientos de diferentes tamaños. Esto puede ser deseable para ciertas reacciones cuando se quiere aumentar el tiempo de residencia en alguna de las etapas. De acuerdo a lo anterior, el primer compartimiento es mayor que los subsecuentes.

Los medios de comunicación de un compartimiento con el otro puede ser por medio de ventanillas o derrames que se encuentran en la parte superior de la división, o por otros medios adecuados.

El tubo de tiro es conveniente proveerlo con un impulsor, una propela, turbina o paletas, o algo similar, lo cual mueva el fluido hacia arriba o hacia abajo. La velocidad de recirculación del sistema varía de acuerdo a la velocidad del impulsor. Tiene bajo costo de mantenimiento debido a que requiere un sistema de bombeo externo. El tubo de tiro puede ser substituido por algún sistema de agitación en los compartimientos. Esto puede resultar en una caída de presión que cause el flujo entre los compartimientos interconectados. El número de compartimientos puede ser 3 o más, hasta 20, es conveniente emplear de 3 a 6 compartimientos.

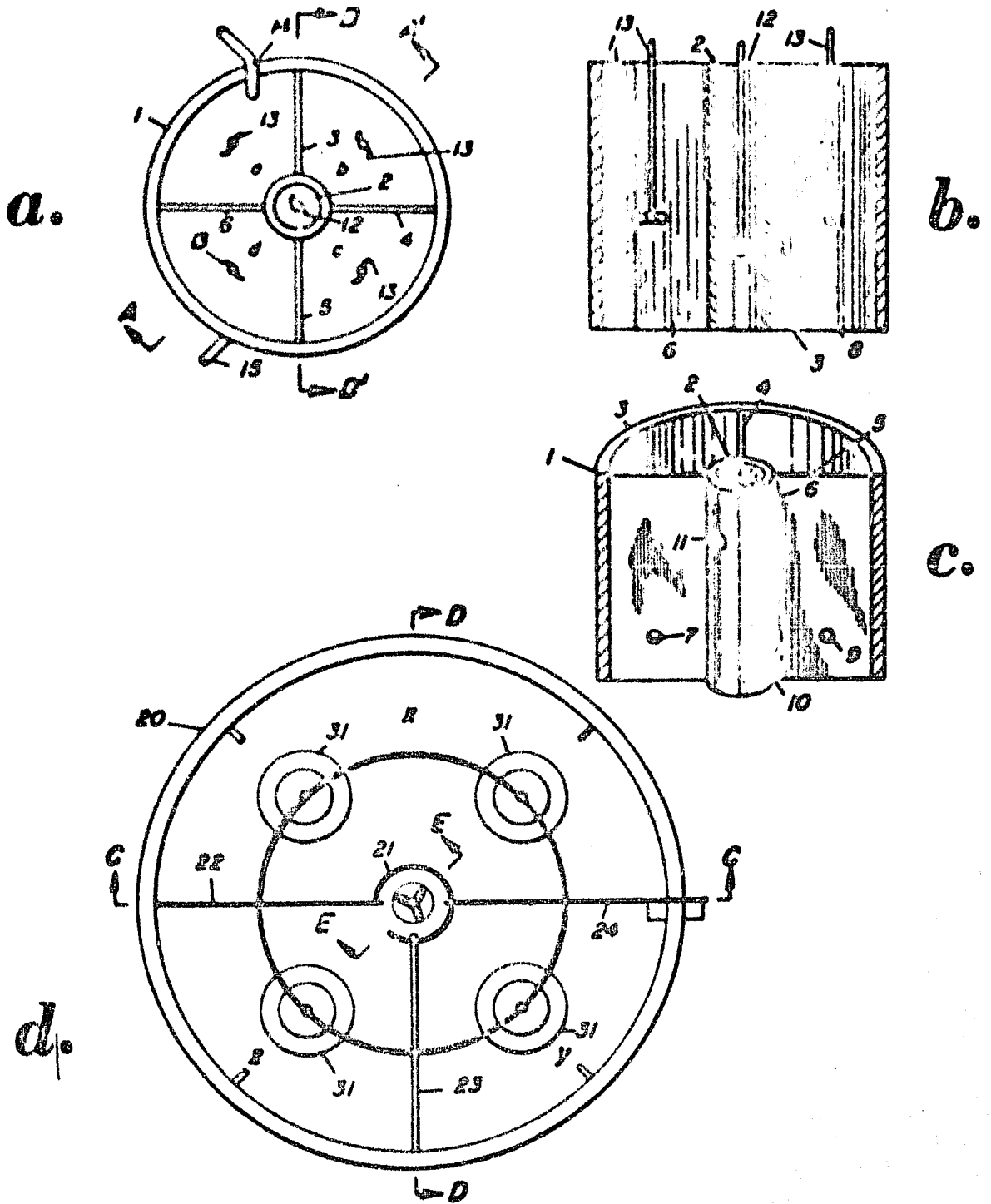
Se ha encontrado que es ventajoso, en la fabricación del ácido fosfórico, que el primer compartimiento sea mayor, que los compartimientos subsecuentes sean de 20 a 70% del volumen del primero. Se prefiere que el volumen del primer compartimiento sea el doble del que le sigue.

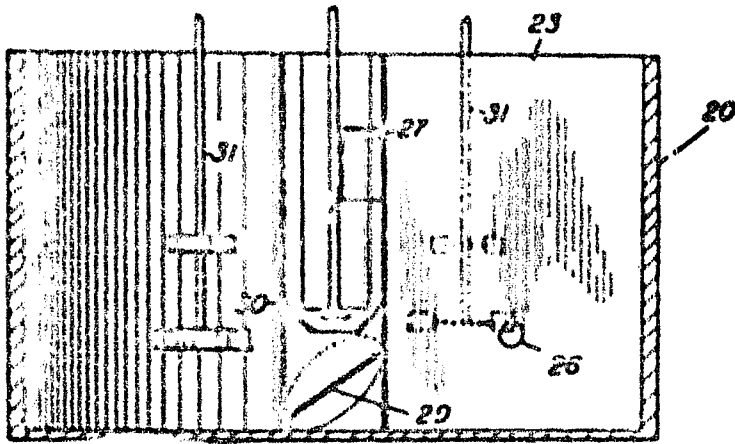
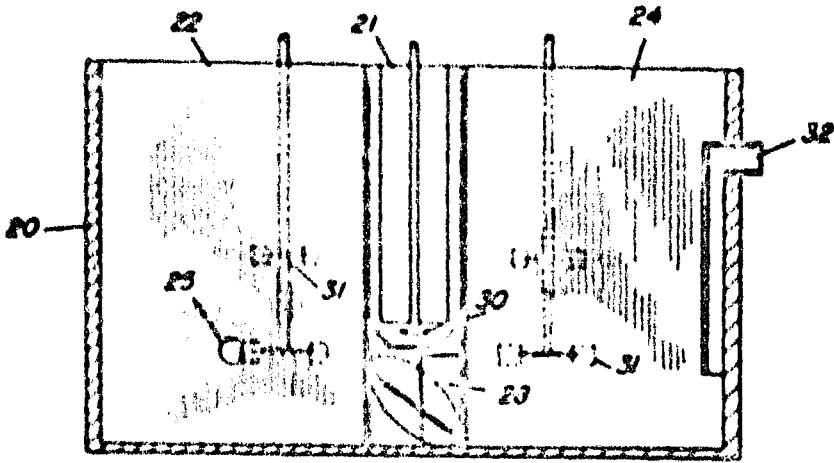
La adición de la roca fosfórica se hace al primer compartimiento, - el ácido sulfúrico se agrega a los diversos compartimientos, la mezcla de reacción se circula por medio de agitación a través de los diversos compartimientos, recirculando parte de la mezcla del último al primer compartimiento, quitando parte de la mezcla de reacción del último compartimiento, el tiempo de retención del primer compartimiento es mayor que el de los subsecuentes.

Se encontró adecuado que el tiempo de retención en el primer compa

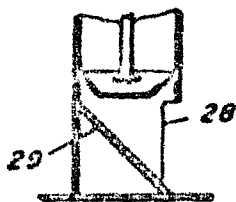
-timiento sea de 1.5 a 5 veces el tiempo de retención de los subelementos.
 Ha adorado que sea el doble.

A continuación se muestra el esquema del sistema FISONS





g.



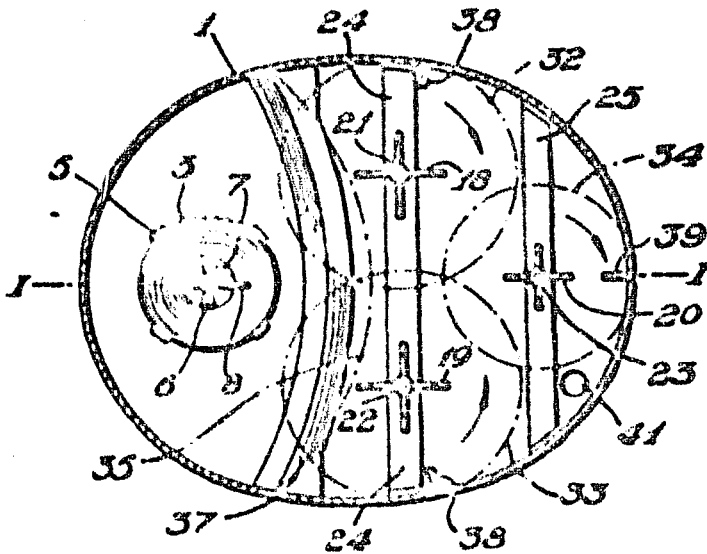
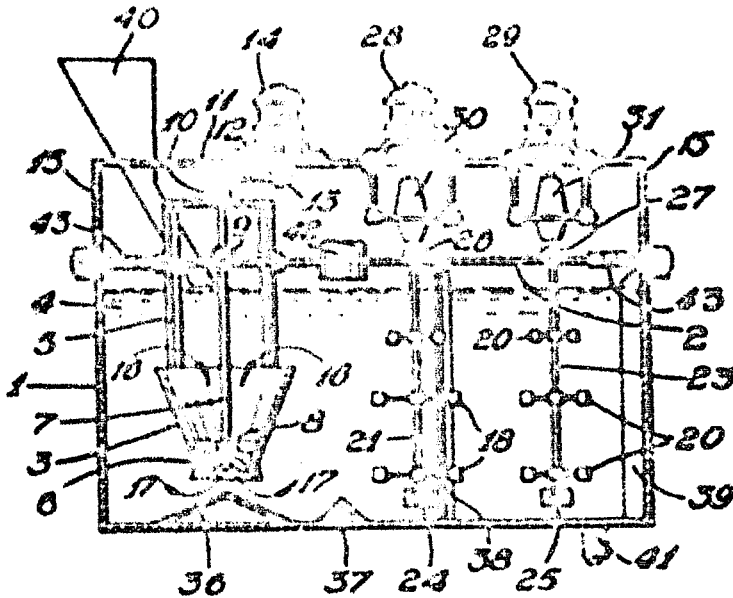
D-4.- Sistema de un solo reactor U.C.B. - St. Gobain

Este proceso incluye un solo tanque sin compartimientos, ha sido patentado por Macq. U.S.P. 2, 950, 171 de 1960.

El proceso de acuerdo al actual invento consiste en efectuar la fabricación de ácido fosfórico en forma continua en un solo recipiente, sin compartimientos, con medios de agitación para mantener el medio de reacción homogéneo, se requieren condiciones especiales para que la roca fosfórica sea reaccionada y para la formación de cristales de sulfato de calcio.

La agitación debe ser particularmente eficiente en el punto en donde las materias primas se introducen, para que inmediatamente después entren en contacto con la mayor parte del líquido. Si las dimensiones del aparato son tales que un agitador no es suficiente para mantener condiciones de trabajo homogéneas, se deberán emplear diversos agitadores, que pueden ser de diferentes tipos.

En el siguiente esquema aparece el reactor con una capacidad de 1 ton de fosfato/día.



El aparato comprende un tanque 1, hecho de material a prueba de ácido y cerrado en la parte superior por una cubierta plana 2. En el inte-

-rior del tanque está colocado un embudo 3 sumergido en el líquido 4. El embudo 3 está fijado a la cubierta 2 por medio de las barras 5, está provisto de una propela 6 unida a la flecha 7 soportada en las chumaceras 8, 9 y 10. Las chumaceras 9 y 10 están montadas sobre la lámina 2 y la flecha 7, está provista en su extremo con una polea 11 con una banda de transmisión 12 y 13, un motor eléctrico 14 colocado sobre el soporte 15 fijado a la placa de cubierta 2. La propela 6 mueve el motor 14, de tal manera que provoque en el tanque una circulación intensa del líquido en la dirección indicada por las flechas 16 y 17 en una dirección descendente en el interior del embudo 3.

El tanque 1 está provisto de agitadores de paletas 18, 19 y 20 - montado sobre las flechas verticales 21, 22 y 23, soportados por las chumaceras 24 y 25 fijadas al tanque 1 y las chumaceras 26 y 27 fijadas a la cubierta 2. Las flechas de los agitadores 21, 22 y 23 se mueven por los motores eléctricos 28 y 29 a través de los engranes 30 y 31 fijados al soporte 15.

Los agitadores se encogen de tal manera que las zonas de influencia de su actividad están indicadas diagramáticamente por los círculos 32, 33 y 34 en la figura h. Para evitar la formación de zonas estacionarias o de bajo movimiento.

Para facilitar la dispersión del líquido que sale del embudo 3, el fondo del tanque está provisto, frente a la salida del embudo, con una protuberancia cónica 36 separada por una barrera baja 37 de sección transversal adecuada y de longitud arqueada, de la parte del fondo situada frente a los agitadores 18, 19 y 20. Fijas a la pared se encuentran las rampas 38 y 39 para mejorar la acción agitadora producida en la suspensión.

El tanque está provisto de una tolva 40, para alimentar la mezcla de fosfato y ácido fosfórico al embudo 3; la suspensión se descarga por el ducto 41 para enviarla al filtro. El ácido sulfúrico se suministra por el ducto 42. La placa tiene unos venteos 43.

D-5.- Sistema PRAYON de un solo tanque

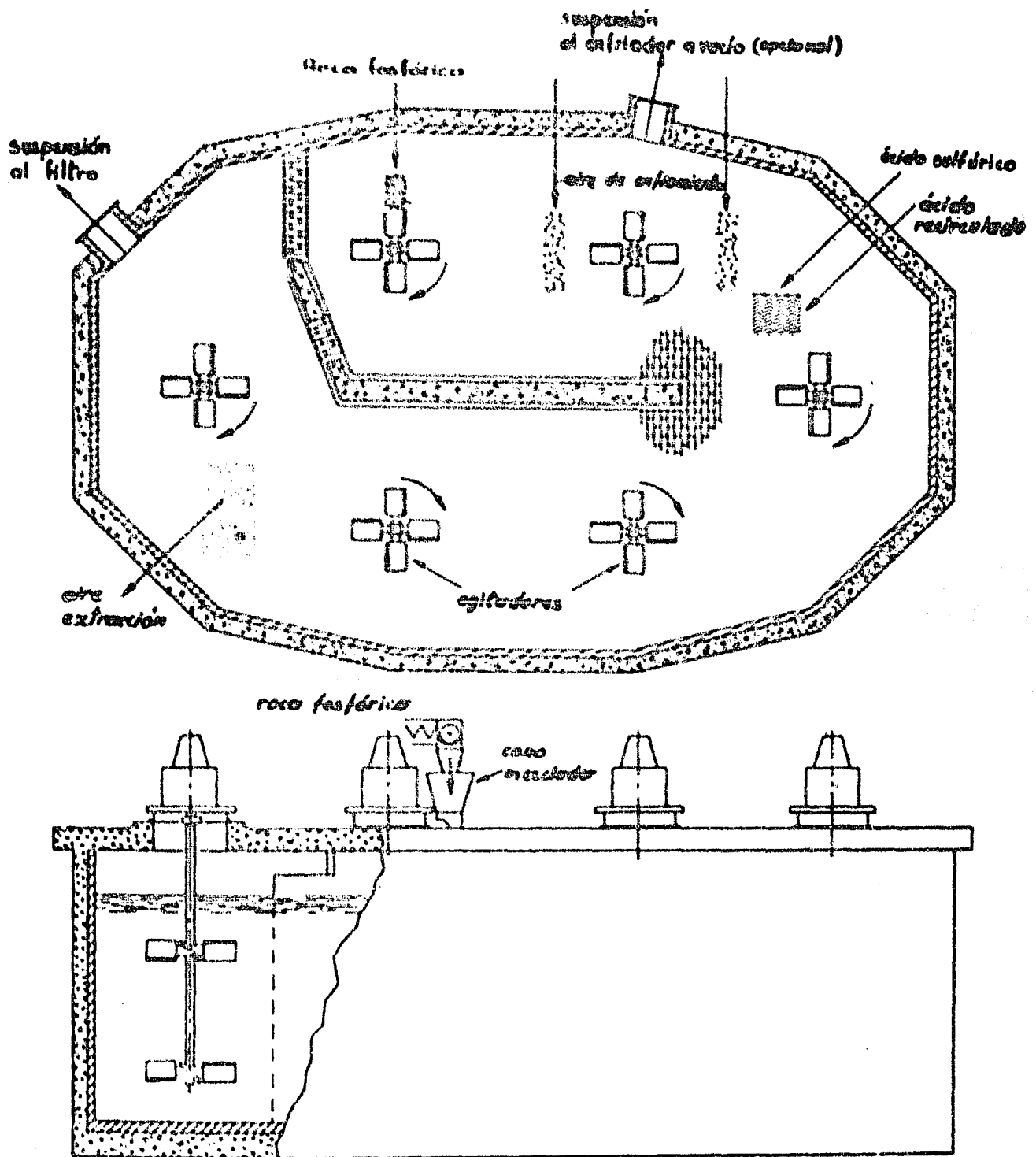
Es un tanque rectangular, para plantas grandes, en donde la suspensión se mueve por medio de bombas. El tanque puede manejar 600 ton de P_2O_5 por día. Está construido de concreto recubierto con asfalto y tiene 7 o más compartimientos.

D-6.- Proceso de un solo tanque de la CHEMICAL & INDUSTRIAL

El proceso ha sido descrito por Politti. El reactor tiene forma rectangular poligonal, con una división longitudinal, la cual se une a la mitad haciendo que la parte final y el principio están separados, el circuito se cierra por medio de una pared exterior. Tiene una serie de agitadores para mantener una agitación completa creando un gradiente hidráulico que mueve la masa de reacción de uno a otro de los extremos del reactor. En el punto en donde los extremos se unen se emplea una restricción para regular el flujo de la masa de suspensión de reacción.

Combinando suficiente potencia de agitación con la posición adecuada

-da de las unidades agitadoras se pueden lograr condiciones de recirculación - casi equivalentes al sistema múltiple de tanques. Este tipo de reactor puede reducir el ión sulfato y el gradiente de temperatura a valores despreciables dentro del sistema, aprovechando condiciones de operación ideales.



Se estima que con el nuevo diseño se pueden obtener niveles de circulación en el interior del reactor equivalentes a por lo menos 10 veces - los que se pueden alcanzar empleando bombas para la recirculación externa.

Para la carcasa del tanque se empleó concreto reforzado sobre la base de un monolito continuo, la cubierta del reactor es de concreto reforzado. Al fondo y a las paredes se le aplicó una espesura de hule y a la parte inferior de la cubierta se le aplicó una membrana de PVC y una capa de masticado anticorrosivo. Al fondo y a las paredes se les puso una capa de ladrillo de carbón, poniendo un aislamiento entre la capa de hule y la capa de carbón en la parte del muslo.

El diseño de agitación cuenta con 6 unidades. Para los impulsores se empleó acero inoxidable 316L, a la flecha se le dió un recubrimiento especial en la parte que se encuentra en la interfase líquido-vapor.

Los agitadores son unidades Mixco estándar, con engranes reductores huscos, con coples especiales para la protección de los choques. Los agitadores están montados de tal forma que todos ellos puedan cambiarse de posición a cualquiera de 4 puntos diferentes, para modificar y mejorar los modos de agitación en el interior del tanque. Los agitadores se pueden ajustar verticalmente.

La suspensión fluye por derrame, del reactor a un tanque alimentador del filtro, de donde se bombea al filtro.

La alimentación de la roca se hace en forma intermitente, acompañada de un alimentador fluidizado provisto de exotitud extrema. El mayor pa recido del sistema alimentador es el de un cono promozalador del tipo TVA, para humedecer la roca con suspensión recirculada. Este sistema es exitoso ya que evita que la roca flote en la masa reaccionante y los polvos que se desprendan tapon el sistema de extracción de husos.

E.- Enfriamiento

Ya que la reacción es exotérmica es necesario eliminar el calor para obtener un control exacto de la temperatura de reacción. Las temperaturas en los reactores son de 165 a 175°F. El enfriamiento que se puede aplicar puede ser por medio de aire de enfriamiento o por vacío. El aire de enfriamiento causa excesivo arrastre de vapor y es necesario emplear equipo para lavado de gases y evitar la contaminación del aire. El enfriamiento por vacío parece ser el método más popular de enfriamiento para las nuevas plantas. Las patentes de Boyle y Gross (U.S.P. 3, 197, 230 de 1965), y la de Lutz (U.S.P. 3, 148, 948 de 1964) incluyen aire de enfriamiento. Las patentes de Dalruelle (U.S.P. 2, 699, 985 de 1955), Lamb, Smith y Otgaal (U.S.P. 2, 807, 521 de 1957) incluyen enfriamiento por vacío.

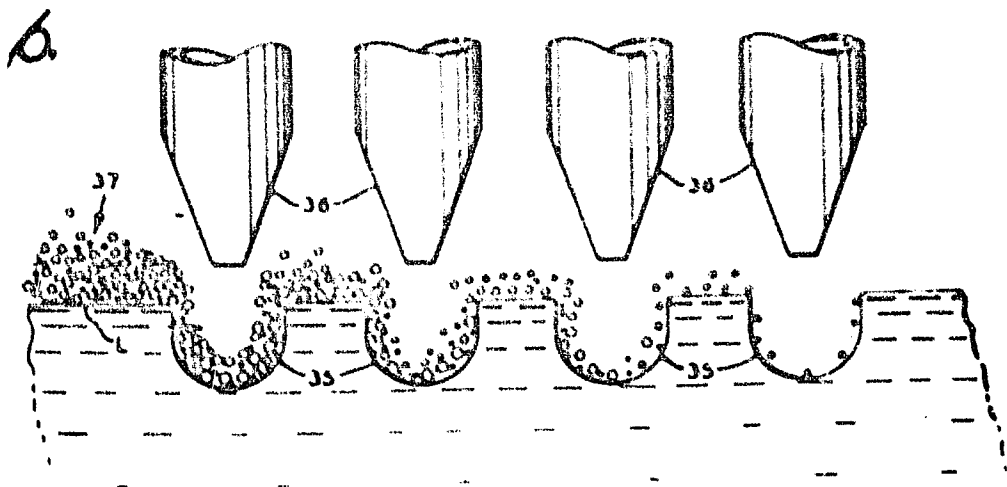
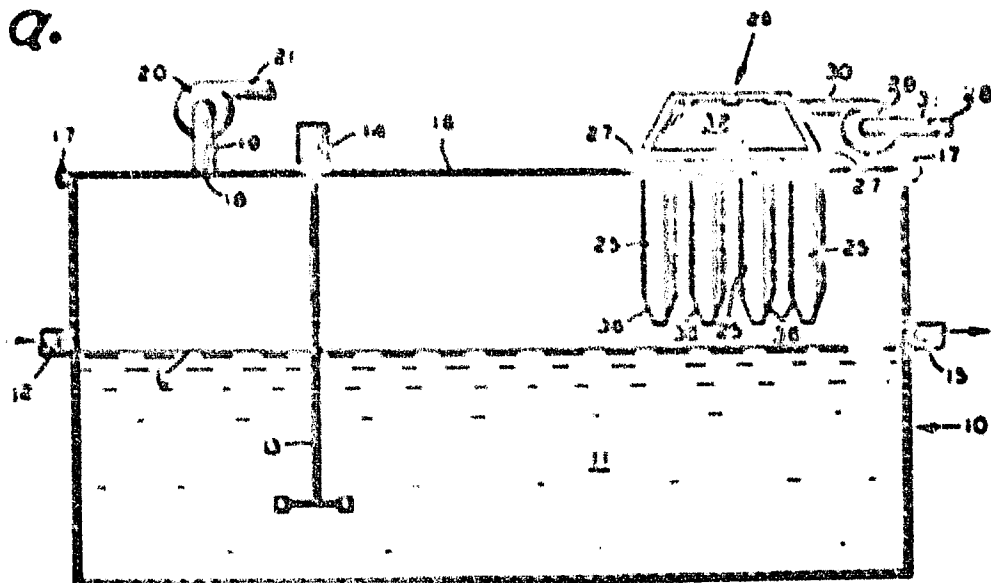
Enfriar la suspensión es complicado por el hecho de que el sulfato de calcio sólido precipita continuamente de la solución según procede la reacción. Así, los medios de enfriamiento convencionales, tales como serpentinas de enfriamiento dentro del recipiente de reacción, no dan el efecto de enfriamiento deseado en un proceso continuo, debido a que se forma un depósito de sulfato de calcio que cubre al serpentín dando interferencia en la transferencia de calor. Bajo las mismas circunstancias, tal como se da

-cribe en la patente U.S.P. 2, 340, 916 de 1959 de Banoffield, se emplea un serpentín de enfriamiento, en tanto la cubierta se retira periódicamente. - La cubierta se elimina por el paso de vapor a través del serpentín de enfriamiento, la expansión resultante causa que la cubierta de sulfato de calcio se rompa.

En un sistema con aire de enfriamiento, el aire se introduce en la periferia del tanque arrastrándose a través de la superficie y extrayéndose del centro. Otra combinación es la recirculación de suspensión con enfriamiento, la carga se enfría y posteriormente se agrega al ácido sulfúrico para diluirlo.

E-1.- Proceso de enfriamiento empleando aire.

Un proceso reciente de aire de enfriamiento y de desgasación ha sido descrito por Lutz (U.S.P. 3, 148, 948 de 1964). A continuación aparecen las figuras sobre el proceso.



Un sistema que se le emplea intencionalmente incluye soplar aire frío a baja presión en compartes sumergidas en la suspensión. El aire burbujea a través de la suspensión dando el enfriamiento necesario, principalmente por evaporación del agua. Los problemas de días o unidades con los del tipo de instalación hacen necesario controlar el enfriamiento sumergido bajo límites muy estrechos, la acumulación de depósitos de sulfato sobre las compartes sumergidas reduce la eficiencia, por esta razón instalaciones múltiples son difíciles de balancear y requieren un ventilador separado para cada unidad.

En el otro sistema la suspensión de reacción está sujeta a un vacío parcial bajo el cual se produce la evaporación del agua dando como resultado una disminución en la temperatura. Sin embargo, este sistema sufre problemas de diseño y de operación, tales como depósitos de incrustación sobre el enfriador de vacío, erosión y corrosión del enfriador y la necesidad de grandes cantidades de agua de enfriamiento, la necesidad de manejar presiones bajas y cantidades considerables de gases no combustibles.

La figura g es una vista vertical del tanque de reacción en donde se emplea aire para enfriamiento; la figura h es una vista de la parte final del sistema de enfriamiento, que aparece en la figura g, mostrando particularmente la depresión que se forma sobre la superficie de la suspensión

El nivel de la suspensión se mantiene constante. El tanque de reacción está techado y los húmos que se desprenden durante la reacción se eliminan a través de la chimenea localizada sobre la cubierta del tanque, la cual está unida por medio de un ducto a un ventilador extractor, los húmos se mandan a través de un ducto a una estación de lavado para una posible recuperación del flúor.

El tanque de reacción está provisto con medios de enfriamiento, tal como una serie de boquillas o charros verticales de aire suspendidos en el tanque, que caen sobre la superficie de la suspensión, con ayuda de un múltiple común que está unido a un ventilador. El extremo de las boquillas está inmediatamente arriba de la suspensión. Es conveniente localizarlas en donde la suspensión se descarga.

El aire de enfriamiento se suministra a las boquillas por medio de un ventilador centrífugo, el cual toma el aire de una fuente exterior y lo manda al múltiple de distribución a través de un ducto a una velocidad determinada. El aire se descarga del múltiple a través de unas boquillas sobre la suspensión. Es conveniente que el múltiple tenga una entrada para limpieza y reparación de las boquillas.

La temperatura de la reacción exotérmica alcanza 212°F, para mantener una operación efectiva esta temperatura debe reducirse a el rededor de 176°F. Se encontró que la mayor eficiencia para la eliminación de este calor es soplando una corriente de gas frío sobre la superficie de la suspensión, a una velocidad tal que se forma una depresión.

Como previamente se mencionó, la reacción del fosfato con ácido sulfúrico generalmente es acompañada por la formación de una cantidad substancial de espuma. Sin embargo, durante el enfriamiento por medio de chorros de aire la espuma se disipa.

E-2.- Proceso de enfriamiento por medio de vacio

El proceso de enfriamiento por medio de vacio ha sido descrito por Dulruelle (U.S.P. 2, 679, 535 de 1955) en una patente asignada a Prayon.

Con el fin de obtener una eficiencia de control de temperatura adecuada para una buena cristalización del yeso es necesario obtener lo siguiente:

- 1.- Que la temperatura deseada se pueda mantener en cualquier zona seleccionada.
- 2.- Que la diferencia de temperaturas existente entre dos zonas -- cualesquiera se pueda establecer y mantener constante para evitar efectos adversos por exceso del calor de la reacción.
- 3.- La temperatura o diferencias de temperaturas mantenidas se puedan ajustar fácilmente a cualquier valor deseado.
- 4.- Que la suspensión enfriada sea de una concentración tal que no perjudice la cristalización del yeso.
- 5.- Las operaciones de enfriamiento se efectúen con un mínimo de energía adicional o potencia motriz.

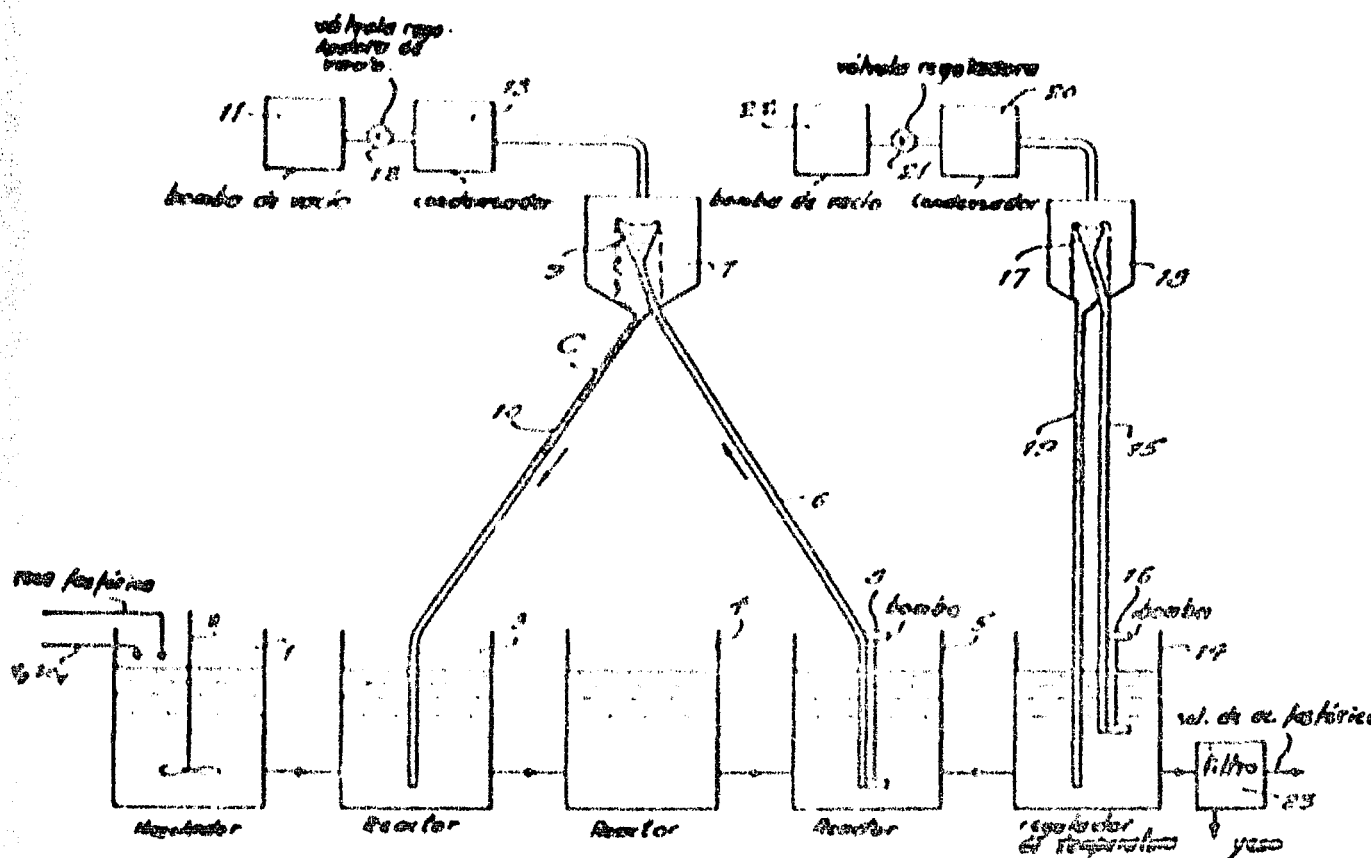
Otro objetivo de este invento es dar un método por el cual la suspensión reaccionante se enfría eficientemente y al final de la reacción se tenga un material de baja temperatura para la filtración, por ejemplo en el intervalo de 10° a 11° F, con el fin de condotar la cristalización del yeso y evitar depósito sobre la superficie de ductos y aparatos de filtración a través de los cuales la suspensión circula.

Otro objetivo es proporcionar que una parte de la suspensión caliente se pueda recircular, después de que se ha enfriado, de la parte más avanzada a la menos avanzada en la zona de reacción.

El enfriamiento es ocasionado por la evaporación del agua al presentarse el vacio, lo cual tiene como efecto una reducción de la temperatura. El vacio que se aplica no deberá exceder la presión de vapor del agua a la temperatura que se desea establecer, el agua que se evapora de como resultado una concentración de la suspensión y una cristalización del yeso.

Además de un vacio, puede ser posible tener un control de la temperatura de la suspensión, la temperatura deseada se logra mediante un ajuste del grado de vacio aplicado. Para limitar la temperatura de reacción la suspensión reaccionante de una zona de reacción avanzada no decanta y se enfría para reaccionar a una zona de reacción no avanzada.

La suspensión puede ser controlada a través de una vía de flujo -- que comienza en un punto de 2000' de altura y se canaliza a un recipiente tan o comparable a un tubo. Una tubería de alimentación unida a una boca proximal continúa a lo largo de la suspensión, la zona de reacción relativamente avanzada a un recipiente de distribución y una decantación posterior dentro de una cámara de agitación, desde el cual el material fluye y cae al fondo de un tubo de distribución de 2000' de altura, desde donde cae, cristaliza y se decanta en un tubo de 2000' de altura. Desde el tubo de distribución cae al fondo de la cámara de distribución y la suspensión a la zona de reacción no avanzada.



La roca fosfórica sólida y la solución de ácido sulfúrico se alimentan al tanque 1 en donde se mezclan por medio del agitador 2 dando comienzo a la reacción. La suspensión reaccionante fluye sucesivamente a través de los tanques reactores 3, 4 y 5 en donde la reacción procede a completarse.

El enfriamiento de la suspensión reaccionante se mantiene a una temperatura media adecuada entre 140 y 176°F , además se incluye la recirculación - que implica el flujo de una parte de la suspensión, calentada por la exotermia de la reacción del tanque 5 a través de la tubería 6 al evaporador 7 que se encuentra por arriba del nivel del tanque 5. El vacío que se mantiene en la cámara 7 eleva a la suspensión a una cierta altura en la tubería 6 ayudando a la acción de la bomba 8, la cual mantiene una velocidad de flujo adecuada a través del sistema de enfriamiento, en el extremo de la tubería 6 se encuentra un embudo en donde la suspensión rebosa y cae por derrama, en donde no aplica el vacío y por lo tanto se efectúa la evaporación.

En las paredes de la cámara de evaporación no se forman núcleos de cristales debido a que existe un flujo excesivo hacia el fondo de la cámara y además la cámara presenta una extensa superficie para el enfriamiento y condensación de vapores de agua.

El exceso de flujo de la suspensión pasa de la cámara 7 al reactor 3, a través de la tubería 10, uniéndose la suspensión fría con la suspensión del --

reactor 3, que se eleva por la tubería 10 hasta un nivel 2, dicha altura depende del grado de vacío aplicado en 7. El vacío parcial se mantiene en el evaporador por medio de la bomba de vacío 11 y la válvula reguladora de vacío 12 conectada al condensador 13.

Otro medio de distribución de la suspensión es la parte final de la tubería 9 que tiene la forma de un cono para aumentar la superficie de exposición de la suspensión. La mayor parte de la suspensión que no ha circulado pasa del tanque 5 al tanque 14, el último en la vía de flujo, el cual está provisto con enfriamiento, cristalización y control de temperatura. La tubería de alimentación se está conectada con la bomba 16 para dar un flujo de suspensión en la cámara de evaporación 18. En el fondo de la cámara aparece una tubería que conduce a la suspensión entrante de regreso al tanque 14; el condensador 17 está unido a la válvula reguladora de vacío 21 y a una bomba de vacío 22 y todos están unidos a la cámara 18 para suministrar el vacío deseado.

Con un control adecuado del vacío en la cámara 18 y la velocidad de flujo de la masa reaccionante a través de ella, la suspensión del tanque 14 se mantiene a la temperatura deseada para una operación eficiente de filtración, cuya temperatura ordinaria está abajo de 122°F y ventajosamente puede ser de 104 a 113°F .

Un sistema de evaporación como el descrito presenta la ventaja de que el líquido o suspensión que se está enfriando y concentrando fluye vigorosamente dentro de la cámara de evaporación causando la precipitación del sulfato de calcio disuelto en el ácido fosfórico diluido y promueve la formación de cristales grandes de yeso los cuales son más fáciles de filtrar.

Ventajas del proceso:

- 1.- Al enfriamiento se completa por acción directa en el material de reacción sin necesidad de superficies de transferencia.
- 2.- La temperatura se regula convenientemente por control del grado de vacío; dicho control puede manejarse por medio de un control automático convencional o por una válvula simple o por medio de otros medios de ajuste manual.
- 3.- La operación del proceso es económica debido a la cantidad pequeña de potencia que se requiere.
- 4.- La evaporación por medio de vacío concentra la suspensión obteniendo un ácido fosfórico de mayor concentración.
- 5.- Todo el exceso de calor se extrae de la suspensión como calor latente de evaporación del agua.
- 6.- La cristalización del yeso se tiene bajo un control cuidadoso para obtener cristales grandes fáciles de filtrar.
- 7.- La parte principal de la suspensión se mantiene en reacción continua en los tanques, a una temperatura y concentración tal que el yeso se mantiene disuelto en el ácido diluido de esta suspensión a la concentración deseada y la precipitación del yeso se lleva a cabo fuera del tanque en la cámara de evaporación en donde los efectos obtenidos están sujetos a un control exacto.

F.- Formación de espuma

Como se hizo notar al principio, la formación de espuma es causada

por la presencia de materia orgánica o carbonatos en la roca fosfórica. - Una patente de Suiza (Ch.F. 3, 077, 022 de 1963) y una de Brujon hablan sobre el control de la o para.

El CO_2 originado en los circuitos así como resultado de la descomposición de la materia orgánica que en la formación de espuma en la masa de reacción. Dicha espuma es problema por que puede causar un derrame del recipiente, hace inadecuada la suspensión para que se pueda separar por medio de bandas centrifugas y evita el trabajo normal del proceso de reacción del fosfato con el ácido sulfúrico y la cristalización del sulfato de calcio resultante.

El proceso se puede aplicar en donde se permita el uso industrial de fosfatos con un contenido alto de bicarbono y aún de materia orgánica, facilita el tratamiento de los fosfatos que tienen un contenido de CO_2 de 0 a 5%.

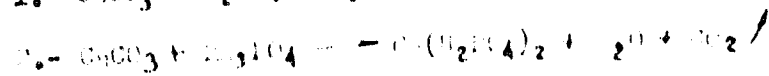
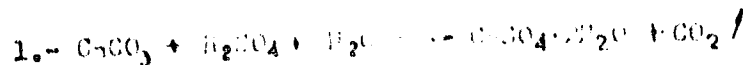
Para evitar la formación de espuma causada por el CO_2 que se desprende de la roca fosfórica, es conveniente tratarla primero con ácido fosfórico para eliminar la mayor cantidad posible de CO_2 , y continuar con el proceso sin dificultad. El tratamiento de la roca se hace por medio de agitación mecánica, preferiblemente con pelotas de eje horizontal, trabajando con un volumen total en el cual la espuma pueda formarse y obtener una destrucción efectiva de la misma. Este proceso aprovecha la base de que el carbonato de calcio reacciona más rápidamente que el fosfato de calcio, así que es posible efectuar una reducción del carbonato sin convertir una cantidad grande del fosfato tricálcico a fosfato monocálcico. Se entiende que es imposible limitar la descomposición únicamente al carbonato y que una gran proporción del fosfato tricálcico es atacado simultáneamente por el ácido.

El invento puede aplicarse con ventaja particular al proceso continuo de fabricación de ácido fosfórico en el cual el fosfato mineral es atacado por ácido sulfúrico, en uno o más recipientes de reacción, en donde una parte de la suspensión se enfría por evaporación y se recircula, la suspensión resultante se sujeta a filtración con repetidos lavados, el ácido fosfórico diluido producto de los lavados se recircula para el tratamiento de la roca.

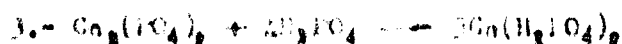
El ácido fosfórico diluido que proviene de los lavados contiene de 20 a 23% de P_2O_5 y 1.5 a 2.5% de SO_3 en exceso en la forma de H_2SO_4 .

La pulpa recirculada contiene al rededor de 40% en peso de una fase sólida (yoso) y la fase líquida contiene al rededor de 20 a 32% de P_2O_5 y al rededor de 2 a 3% de SO_3 en la forma de H_2SO_4 .

La reacción se lleva a cabo en la forma siguiente:



El exceso de ácido fosfórico reacciona con el fosfato tricálcico para convertirlo a fosfato monocálcico:



Debido a las cantidades relativas expresadas como P_2O_5 y SO_3 , la mayor proporción del carbonato de calcio se convierte a fosfato monocalcico y durante la reacción que se produce por el exceso de SO_3 presente en el ácido fosfórico resulta en la formación de sulfato de calcio. Es muy importante que esta cantidad de sulfato de calcio formada, en el promezclador, se reduzca a un mínimo, debido a que las condiciones de reacción en el promezclador no permiten que se formen cristales de yeso adecuados para la filtración, la cual es muy necesaria en el proceso. Por esta razón, de todos los reactivos empleados en la fabricación de ácido fosfórico únicamente el ácido sulfúrico no se introduce en el promezclador y así sólo se tolera la presencia inevitable del SO_3 contenido en el ácido fosfórico proveniente de los lavados. Es esencial que esta cantidad de SO_3 no exceda el 10% de la cantidad total de SO_3 introducido en la torre de ácido sulfúrico al recipiente de reacción, por la reducción substancial de la velocidad de filtración del yeso.

Finalmente, el ácido fosfórico introducido en el promezclador sirve para disgregar el carbonato de calcio contenido en la roca por una reacción que va acompañada con el desprenderse de CO_2 . El ácido fosfórico contenido en la fase líquida de la pulpa sirve precisamente para la misma función mientras que la fase sólida participa en una acción mecánica. Es conveniente que la cantidad de pulpa que se pasa al promezclador se ajuste para que la cantidad de sólidos en el producto promezclado se encuentre prácticamente al mismo valor que en el recipiente de reacción; bajo estas condiciones la pulpa promezclada es suficientemente abrasiva para las partículas de carbonato de calcio por el efecto de agitación de las paletas en el promezclador, acelerando de esta forma la reacción química. La acción abrasiva rompe la película gelatinosa de fosfato monocalcico que se forma sobre la superficie del carbonato de calcio, prometiendo un ataque más profundo.

Otra parte de esta acción mecánica es el control y destrucción de la espuma formada por el desprenderse de CO_2 en las reacciones (1) y (2) las cuales de acuerdo al volumen de los reactivos pueden aumentar 3 veces en pocos segundos y finalmente una agitación vigorosa del volumen total, en el cual la espuma puede formarse, destruye su efectividad. Tal agitación se alcanza fácilmente en el tipo usual del recipiente de reacción. Por esta razón es preferible la agitación en un promezclador, preferiblemente de ejes horizontales.

El tiempo de promezclado deberá ser lo suficiente para que las reacciones 1 y 2 se completen y se evite la espumación durante la reacción. -- Sin embargo, este tiempo no deberá ser muy largo por que puede ser peligroso destruir los cristales de yeso introducidos con la pulpa y la conversión de fosfato monocalcico a partir del fosfato tricálcico. El tiempo varía según el tipo de fosfato que se va a tratar, generalmente se encuentra en el intervalo de 30 a 25 segundos.

6.- Filtración

El tamaño y forma de los cristales de yeso es un factor extremadamente importante en la filtración y lavado. Como se hizo notar anteriormente, la etapa de acidificación toma lugar en pocos minutos, sin embargo no

requiere un tiempo de retención de 6 a 8 horas en el tanque de reacción para un crecimiento adecuado de los cristales. Hay tres factores importantes que afectan el crecimiento de los cristales y son:

- 1.- Contenido de ión sulfato
- 2.- Contenido de ión fosfato
- 3.- Tipo y cantidad de impurezas presentes

Las condiciones de operación y el diseño del reactor también influyen en la formación del cristal. Los cristales deseados son rómbicos o en forma de racimo y los que deben evitarse son en forma de placas o de agujas.

Como se mencionó al principio de este capítulo, un control adecuado de la concentración de ión sulfato es extremadamente importante. Con una concentración alta de ión sulfato (arriba de 4%) se forman cristales en forma de agujas, los cuales tienen excesivos huecos y son difíciles de lavar. En una concentración baja de ión sulfato (abajo de 1%) se forman cristales que tienen el aspecto de placas delgadas, los cuales se compactan juntos dando como resultado una filtración y un lavado imposibles de llevarse a cabo en forma económica.

La concentración de ión sulfato de 2 a 3% es conveniente para la obtención de cristales rómbicos con una longitud de al rededor de 2 a 3 veces el ancho.

Los filtros que se emplean comercialmente son: Filtro de Charolas viajantes Giorgini, filtro de Charolas Giratoria Bird-Prayon y filtro Rotatorio Horizontal UCAFO.

G.-1.- Filtro De Charolas Viajantes

Este tipo de filtro se emplea en plantas pequeñas. A continuación aparece un esquema del filtro de charolas viajantes. Presenta una banda de succión 10 a la cual están fijas las cajas 11, cada una de las cuales tiene un filtro 12 y en el fondo una abertura 13 por la cual se aplica la succión. Las cajas están unidas a una banda formando una cadena continua sin fin, cuyo movimiento le da una rueda dentada en forma de araña S_1 y S_2 .

La construcción de las arañas S_1 y S_2 comprende un núcleo de rueda de la cual se extienden unos brazos huecos, cada uno de los cuales tiene en el extremo una abertura como una boca y una abertura en el otro extremo inferior. Los brazos huecos de estas arañas están dispuestos para que sus extremos o bocas se unan sucesivamente con las correspondientes aberturas en el fondo 13 de las cajas 11, coincidiendo con la rotación de la cadena.

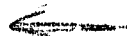
La rotación empieza en la alimentación del filtro, en donde se alimentan las cajas 11 que van ascendiendo y que son alimentadas con la suspensión F , la cual es una solución química mezclada con sólidos, entrando a la zona de succión marcada con Z de la longitud L. Esta zona de succión Z está definida por la longitud de una flecha elongada que coincide con la longitud de la caja de succión B con la trayectoria del viaje de las charolas a lo largo de la parte horizontal alta del filtro. La succión Z está dividida funcionalmente en zonas de filtración: Z_1 , zona de filtración propia de longitud L_1 ; zona de lavado de la torta Z_2 de longitud L_2 ; zona de seca

se extrae y recibe el filtrado concentrado de las charolas pasando a través de la zona 23; la segunda succión la operación 23 de la caja de succión está conectada a 23' para extraer y recibir el agua de lavado empleada en la torta del filtro por medio de las boquillas de lavado provistas para el paso de las charolas a través de la zona de lavado 22, el agua que talia representa el ácido diluido del lavado químico de la torta; la tercera succión de operación 24 de la caja de succión conectada a 24' para extraer o recibir el lavado residual de la torta a través de la zona de succión 24. La torta pasa a través de una zona descendente neutral 24 en donde no existe presión ni succión. Sin embargo, en esta zona los brazos de la araña hacen contacto con las carcassillas, para efectuar un soplado a través de la parte inferior de éstas desprendiendo la torta la cual cae en la zona 25, en dicho movimiento las terminales internas 21 de los brazos huecos 19 se conectan con una cámara estacionaria que suministra aire a presión - en el sector 27, el suministro de aire está indicado por la línea 28. - Con el movimiento descendente de las charolas y con la ayuda del soplado posterior a la caja se desprende la torta C que cae a la tolva H. La charola queda totalmente invertida con respecto a la posición de carga.

En efecto, la parte de la rueda rotatoria 18, de la estructura de la araña S₂, conteniendo las aberturas 21 de los brazos de la araña, conlleva junto con la estación de suministro de aire a presión a la cámara - 27 una válvula de control tipo rotatoria, la cual opera coincidiendo con la rotación de la estructura de la araña S₂ manteniendo las aberturas internas terminales 21 cubiertas durante toda la parte circular inactiva durante la trayectoria circular, en la cual están desconectadas de la cámara de suministro de aire.

De la zona de descarga de la torta Z₃ las charolas invertidas viajan vacías a través de una zona neutral Z₄, hasta una zona de lavado por aspiración Z₇, en donde el aspersado del lavado es ascendente 31 para eliminar las partículas sólidas de la torta del filtro que quedaron adheridas después de la descarga de la torta. Saliendo el agua de lavado de la zona Z₇ junto con el remanente del agua que fué soplada con corriente de aire por la tolva H₂. Al ir ascendiendo las charolas se van acoplando los brazos de la araña 3, con su parte inferior para efectuar un soplado del agua remanente del lavado del filtro, siendo similar al primer soplado. De esta forma se cierra el ciclo.

G - 2.- Filtro de charolas giratorias



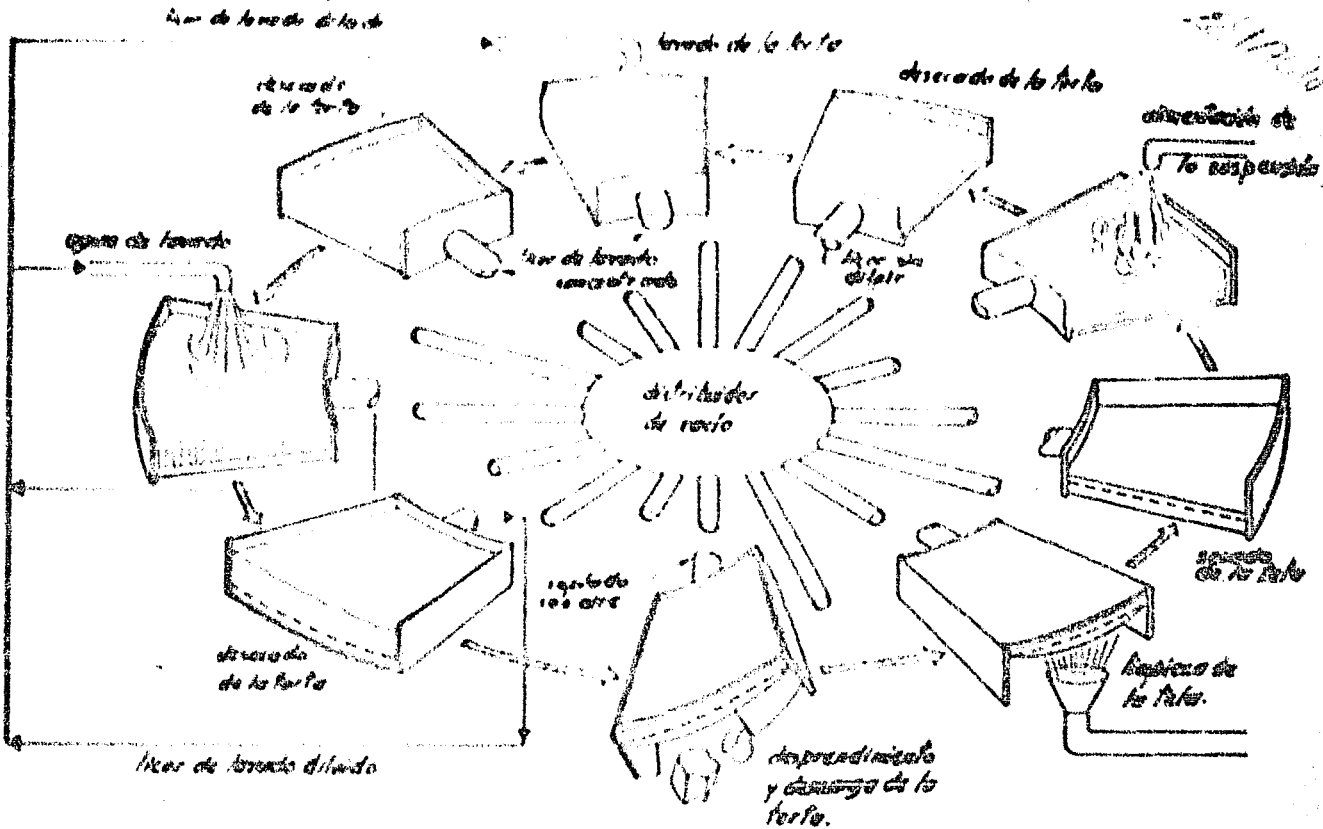
En la siguiente página aparece un diagrama sobre este tipo de filtro. El filtro de charolas giratorias de la Prayon ha sido el equipo estándar en todas las plantas grandes, puede construirse de diversos tamaños y su funcionamiento pueda verse en el esquema.



G - 3.- Filtro Horizontal rotatorio

La Union Chimique Bolgo y la Pechiney - St. Gobain han desarrollado un filtro rotatorio continuo que no requiere inmersión o elementos de filtración. La ventaja incluida es una alta productividad, poco espacio, puede construirse de diferentes tamaños, tiene un mínimo de mantenimiento, buenas características de lavado y selectividad, rapidez y facilidad para

eliminar los sólidos filtrados y simplicidad del mecanismo. El filtro fue desarrollado específicamente para ácido fosfórico y esta demanda que también se pueda emplear en los procesos de amoníaco y anhídrido.



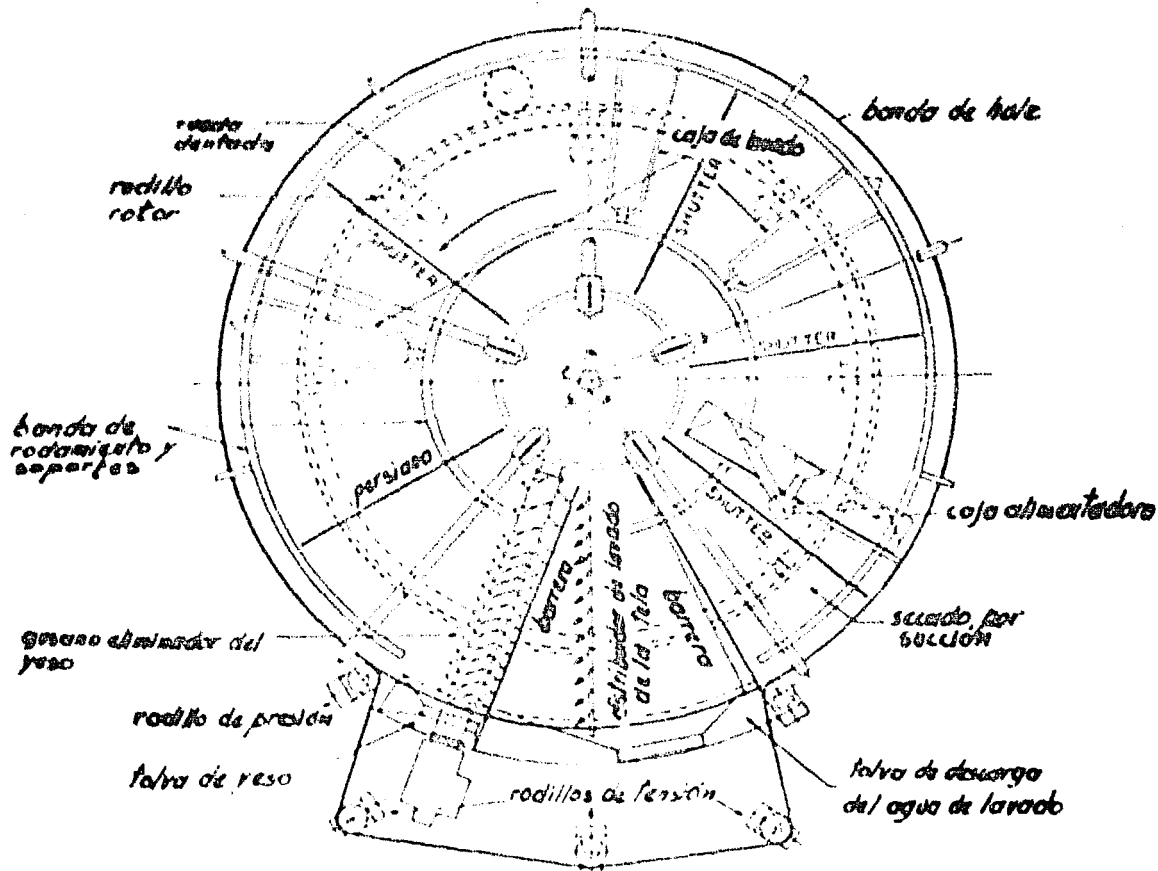
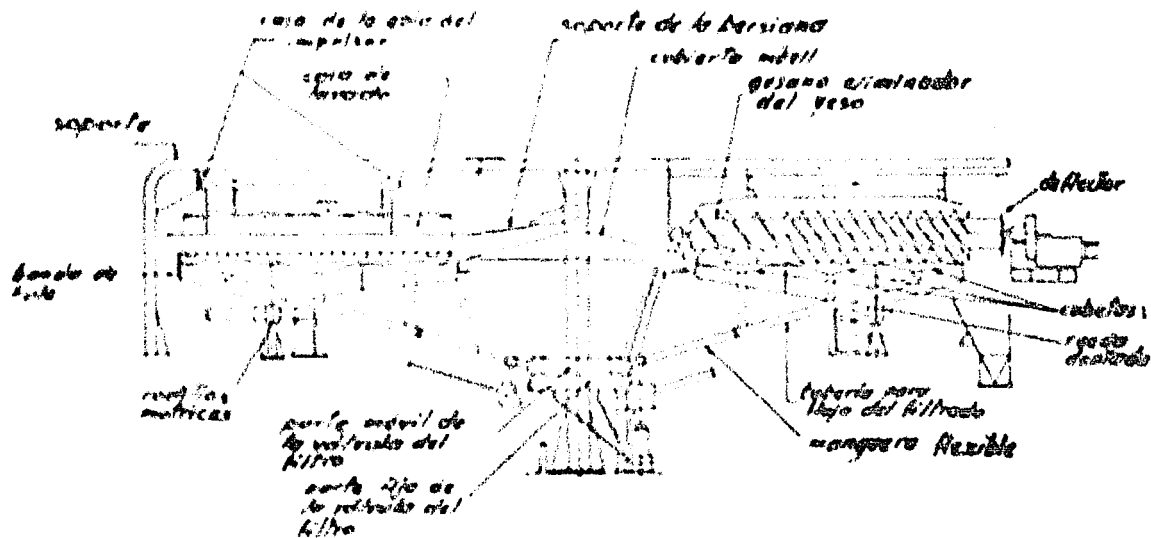
Filtro de charolas giratorias

El filtro comprende una mesa rotatoria perfectamente horizontal de construcción robusta. La suspensión se alimenta a la superficie del filtro en la circunferencia interior por medio de un borde fijo y a la circunferencia exterior con una banda terminal fabricada de hule. Esta banda se mantiene en su posición por unos rodillos de tensión. El comportamiento de esta banda es mover todo el material hacia la parte exterior de la mesa a un punto en donde la materia sólida se pueda eliminar por un lavado a través del filtro.

Las soluciones se extraen a través de la superficie del filtro, bajo el efecto del vacío, para colectarlas en cubetas especialmente diseñadas con pendiente en el fondo, dando una descarga rápida y evitando en esta forma que los filtrados de diferentes calidades se unan. Las cubetas constituyen elementos radiales, las cuales están conectadas por medio de cilindros flexibles a una válvula distribuidora del filtro, que se encuentra localizada por debajo al centro de la mesa y que sirve para extraer los diferentes filtrados.

El número de alimentaciones móviles y cajas de ácido de lavado, así

Como comportan en las curvas se distribuyen los diversos licores de lavado y la suspensión que se va a filtrar, se encuentran localizados encima de la mesa. Por medio de un eje con o otro mecanismo similar los sólidos se eliminan después de que se han lavado. La mesa está integrada con una rueda de corona movida por medio de un rotor y cuya velocidad se puede ajustar de acuerdo a la calidad de la suspensión que se va a filtrar. A continuación aparecen dos esquemas sobre este tipo de filtro.



3 - 2.- PROCESO A LA ANHIDRITA

El ácido fosfórico de 40 a 50% de P_2O_5 , no puede producir directamente, sin evaporación, el sulfato de calcio en la anhídrita en el cual el sulfato de calcio se produce sin agua de cristalización. Existen ventajas obvias en la eliminación de la etapa de cristalización. Sin embargo, esto requiere una operación a $200^\circ F$, siendo calentados los reactores indirectamente con vapor. La corrosión es más severa en este proceso, la filtración es más difícil y se requiere un lavado adicional. Nordengren efectuó un trabajo considerable sobre este proceso y algunas plantas se construyeron empleando un filtro de lecho de carbón de Nordengren.

El proceso a la anhídrita no ha sido un método practicado para la producción de ácido fosfórico debido a problemas de corrosión, temperatura, filtración y lavado.

De acuerdo a Nordengren son tres los factores importantes en este proceso: Temperatura, concentración y tiempo.

A.- Proceso de KNOLES Y CHELMINSKI

De acuerdo a la patente de Knoles y Chelminski (U.S.P. 2, 710, 247 de 1955) el ácido fosfórico concentrado puede obtenerse eficientemente en este proceso sin los costos de evaporación. En este proceso, se mantiene una temperatura considerablemente alta en la zona de reacción, específicamente cerca del intervalo en el cual el sulfato de calcio anhidratado inestable se forma (cerca de $230^\circ F$) cuando la concentración de ácido fosfórico está en el intervalo de 40 a 50% de P_2O_5 . En el intervalo de 45 a 50% de P_2O_5 no puede tomarse como límite bajo $212^\circ F$, aunque para operaciones prácticas la temperatura deberá ser de alrededor de 10° mayor. El límite superior está fijado por consideraciones prácticas de la conveniencia y economía del calentamiento y por los puntos de ebullición de la mezcla. A concentraciones abajo de 40% los límites de temperatura inferior aumentan rápidamente y a concentraciones encima de 45% los límites de temperatura disminuyen más lentamente; pero ordinariamente la viscosidad llega a ser el factor limitante. Ventajosamente, en este proceso, se produce sulfato de calcio en la forma de anhídrita filtrable.

Una ventaja adicional de este proceso es que el tiempo de retención de los materiales en las zonas de reacción es materialmente reducido y la eficiencia de utilización de la planta es elevada. Las condiciones de flujo se pueden ajustar de tal manera que el tiempo de retención es menor de 2 horas.

Otra característica de este proceso es que el agua agregada a la mezcla de reacción permanece como agua de dilución en vez de tenerla como agua de cristalización, reduciendo de esta forma la cantidad de material de desperdicio y permitiendo un lavado fácil de los sólidos de sulfato de calcio. Por ejemplo, cuando la operación es en el intervalo de 158 a $176^\circ F$ con una concentración de ácido fosfórico de 32%, produciendo sulfato de calcio dihidratado, por cada tonelada de roca tratada se produce al rededor de 1.66 ton de sulfato de calcio dihidratado; sin embargo, cuando la operación es en el intervalo de $230^\circ F$ y la concentración de 45%, produciéndose sulfato de calcio anhidro, únicamente 1.31 ton de la anhídrita se pro-

-duce por ton. la masa tratada. Teniendo un ahorro de más del 10% en peso de los sólidos que se rotajan en este proceso en comparación con el proceso al dihidrato ventrosolal.

Las pérdidas de ácido fosfórico se reducen ya que las pérdidas de ácido en los sólidos suprimidos dependen de la superficie del área y por supuesto del incremento de la tasa de la partición, proceso que reduce el área y facilita el desapego de la solución ácida de los filtros. La disminución de los sólidos recirculados y el incremento de las velocidades de reacción, así como la mejora en la recuperación total resulta en una mayor eficiencia de la planta, para una capacidad de producción dada, puede emplearse equipo más pequeño u obtener mayor producción con uno existente.

En esta parte del proceso puede obtenerse un ácido fosfórico más concentrado, a pesar de que su viscosidad es mayor, minimizando los sólidos precipitados recirculados, los cuales por otro lado espesan la mezcla de reacción y la suspensión reaccional.

La clasificación de la suspensión resultante en porciones finas y gruesas se efectúa ventajosamente, de acuerdo al proceso, por medio de una fuerza centrífuga. Se prefiere emplear un cono llamado Ericsson, que es un cilindro en cual la suspensión se bombea tangencialmente y en el cual, -- por acción de la fuerza centrífuga del flujo espiral en él, la parte superior descarga relativamente libre de sólidos gruesos teniendo cristales finos en suspensión y el flujo inferior de partículas relativamente gruesas en una suspensión relativamente espesa. La suspensión fina diluida se recircula al principio de la operación, esta suspensión recirculada sirve para diluir la mezcla de reacción y el ácido fosfórico concentrado producido en la reacción. El ácido concentrado se separa finalmente de la suspensión gruesa por una etapa de filtración o centrifugación, o por una centrifugación más intensa en el cono clasificador.

En la producción de ácido fosfórico concentrado de acuerdo a este proceso, deberá notarse que la zona de reacción se mantiene a una temperatura ligeramente más baja que el punto de ebullición del ácido fosfórico. Esto permite que la operación del proceso pueda llevarse a cabo en recipientes abiertos y a presión atmosférica, sin el peligro de una pérdida exotérmica de ácido concentrado por evaporación.

Por la necesidad obvia de un estrecho control de la temperatura en las diversas zonas, puede operarse en recipientes de reacción cerrados a una presión superior a la atmosférica y a temperaturas de reacción superiores a la temperatura normal de ebullición del ácido concentrado producido. Por ejemplo, puede operarse entre 242 y 257 F con 45% de P_2O_5 , operando en la región de temperatura y concentración de ácido en donde se produce el sulfato de calcio anhídrido estable. Puede ser necesario suministrar calor además del que se genera en la zona de reacción por los materiales mismos, pero este costo de operación adicional es recompensado por las velocidades de reacción aceleradas que se obtienen a temperaturas de operación altas.

La práctica de este invento no está limitada a la agitación mecánica. En la zona de reacción se puede emplear agitación con aire para evitar el movimiento de partes mecánicas, las cuales tienen una vida relativa

-mente corta debido a las condiciones abrasivas y de corrosión. Sin embargo, ya que la agitación con aire tiende a provocar la formación de espuma, deberá emplearse un mezclador de oxígeno. Esto puede comprender un disco rotatorio de alta velocidad en un tanque cerrado en donde la espuma introducida choca contra la pared central del disco rotatorio, causando que la espuma fluya contra las paredes del tanque a una velocidad alta rompiendo -- las burbujas de aire y convirtiendo la alimentación en un líquido o suspensión normal.

El ácido fosfórico que se obtiene en este proceso tiene la concentración lo suficiente alta para emplearse en la fabricación de superfosfato triple. Este ácido tiene la limitación de que contiene trazas de sulfato de calcio, las cuales se pueden eliminar por medio de una centrifugación. - Esto se puede practicar económicamente debido a los ahorros que se obtienen en la eliminación de la etapa de concentración.

B.- Proceso de Anhidrita

El proceso a la anhidrita está caracterizado en que la reacción se lleva a cabo a alta temperatura y que se obtiene un ácido fosfórico de alta concentración en los licores madre, que la tensión del cristal es mayor que la presión de vapor de la solución, los licores madre son substancialmente ácido fosfórico al principio de la reacción en la presencia de una cantidad relativamente grande de ácido sulfúrico.

Se ha encontrado que en el proceso a la anhidrita puede obtenerse cristales relativamente grandes y también cristales de tamaño pequeño pero que se aglomeran formando grupos. La primera clase de cristal, resultante en una velocidad de filtración de 200 a 300 l/m^2 de superficie del filtro por hora, se obtiene operando el proceso continuamente. Los cristales aglomerados pueden obtenerse operando el sistema en forma intermitente. - Estos cristales muestran una velocidad de filtración mayor de alrededor de 10 000 l/m^2 por hora.

Se ha encontrado que la formación de aglomerados de cristales de anhidrita son influenciados por ciertos factores. Lo más importante en la etapa de reacción, entre la roca y el ácido sulfúrico, es mantener, tanto como sea posible, una alta concentración iónica en la mezcla para obtener buenos resultados en la aglomeración de los cristales. Esto se logra comenzando la reacción con una mezcla caliente de ácido sulfúrico y ácido -- fosfórico, en la cual el agua presente en el ácido fosfórico disocia al ácido sulfúrico en iones. Los aglomerados dependen del hecho de que núcleos de cristales positivamente cargados se neutralizan con los iones negativos SO_4^{-2} .

Cuando la roca fosfórica reacciona con el ácido fosfórico se obtiene la formación de un gel de fosfato monodéxico. Cuando este gel de fosfato monodéxico se agrega a la mezcla de ácidos al principio se forma una suspensión de tamaño coloidal. Estas partículas son atacadas por el ácido sulfúrico y la precipitación y aglomeración comienza de inmediato. Se ha encontrado que para tener resultados superiores es necesario que la roca fosfórica reaccione en esta forma. Se han hecho pruebas con roca fosfórica sin reaccionar y una cierta parte de la roca reaccionada y los resulta-

dos que se encuentran son que la velocidad de filtración es directamente proporcional a la parte de sustancia reaccionada. También se encontró -- que la suspensión de fosfato monoclásico deberá ser de una reacción reciente, que esté en la forma de gel, debido a que si la mezcla de roca fosfórica y ácido fosfórico no debían reaccionar se endurecen y cristaliza y la suspensión resultante da lugar a una mala filtración porosa.

Se ha encontrado que la reacción con roca fosfórica sedimentaria, el gel de fosfato monoclásico es más instantáneo si la roca fosfórica se suela finamente. Este caso no aparece cuando se trabaja con apatita. Si se utiliza roca fosfórica del tipo de apatita el fosfato monoclásico que se obtiene da como resultado una producción pobre y una velocidad de filtración baja. Por otro lado, si se deja que la reacción se complete con la formación de gel de fosfato monoclásico, dejando a los materiales reaccionar durante media hora o más, con la adición de calor, la masa resultante con una temperatura de alrededor de 155°F produce una velocidad de filtración excelente, similar a la obtenida con roca fosfórica sedimentaria.

La producción de ácido fosfórico, a partir de fosfato y ácido sulfúrico con la formación de cristales de anhídrita, de acuerdo al proceso, está caracterizada por la adición en la mezcla de ácidos fosfórico conteniendo de 20 a 25% de P_2O_5 y sulfúrico, precalentados a por lo menos 266°F, preferiblemente a 275°F, durante un período de por lo menos 30 min. pero no mayor de 120 min., a una mezcla de roca finamente molida y ácido fosfórico de la concentración antes mencionada, reaccionando en las condiciones antes dichas. El sulfato de calcio formado se precipita en la forma de anhídrita; la cantidad de ácido fosfórico se calcula como P_2O_5 y en la mezcla con ácido sulfúrico y fosfato es de por lo menos el doble, de preferencia de 3 a 5 veces, la cantidad correspondiente a la reacción entre la roca fosfórica y el ácido sulfúrico. Después de que la reacción se ha efectuado se deja disminuir la temperatura hasta cerca de 230 a 239°F, la mezcla que consiste de anhídrita, ácido fosfórico formado y recirculado, roca fosfórica sin reaccionar y ácido sulfúrico se descargan del recipiente de mezcla. La roca fosfórica que no reaccionó y el ácido sulfúrico remanente se dejan reaccionar, en una etapa subsiguiente o en varios recipientes, durante un período de 1 a 2 horas antes de que la mezcla se filtre y el ácido fosfórico formado y el recirculado se recupere.

Manteniendo una temperatura de 230 a 239°F en el reactor se forman cristales de anhídrita. Debido al tiempo de reacción relativamente grande los cristales de anhídrita formados se aglomeran haciendo difícil la filtración.

El tener cristales fácilmente filtrables en la producción de ácido fosfórico es por supuesto importante para la economía del proceso en una planta que no produce ácido fosfórico de alta concentración. Una gran cantidad del ácido fosfórico se recircula en el proceso.

En el proceso, es de extrema importancia que la mezcla de fosfato y ácido fosfórico se agregue a la mezcla de ácidos fosfórico y sulfúrico y no inversamente. Para obtener cristales fácilmente lavables los cuales -- muestran velocidades de filtración altas, que son de alrededor de 2 a 3 veces mayores que las velocidades de filtración que se obtienen en la for-

en inversa. El hecho de que los cristales tengan una buena filtración probablemente se debe a que el ácido sulfúrico está presente en el licor madre por lo cual como se ha establecido su concentración iónica aumentará.

Para obtener un rendimiento aceptable aplicando este método es necesario permitir a la mezcla de reacción, consistiendo de anhídrido, ácido fosfórico preheated y recirculado, ácido sulfúrico reactivo y roca sin reaccionar, no dejen reaccionar en una etapa posterior, que puede comprender un número subsiguiente de recipientes de reacción. Por esta reacción subsiguiente el rendimiento en la producción de ácido fosfórico puede incrementar se considerablemente sin ningún efecto adverso con respecto a la filtrabilidad de los cristales de anhídrido obtenidos. Sin embargo, es importante que la agitación de la mezcla se haga con cuidado especial para que los aglomerados formados no se rompan, ya que la velocidad de filtración se perdería. También es importante que en la operación de carga la agitación se lleve a cabo sin que se rompan los aglomerados formados.

Por otro lado, es necesario proveer una buena mezcla de los componentes de reacción para obtener condiciones homogéneas. La temperatura en la etapa subsiguiente de la reacción es conveniente mantenerla a por lo menos 170°F. Esta temperatura se puede alcanzar enfriando la mezcla o permitiendo que se enfríe. La temperatura de 170°F se considera la más adecuada para la filtración, aunque el intervalo se encuentra entre 158 a 194°F.

Es preferible que el contenido de agua en la mezcla de roca fosfórica y ácido fosfórico alcance un valor de 35%. Como puede verse el contenido de agua incrementa la disociación de los iones de los ácidos sulfúrico y fosfórico; dichos iones dan como resultado un incremento en la concentración iónica lo cual favorece la precipitación y aglomeración de los cristales de anhídrido.

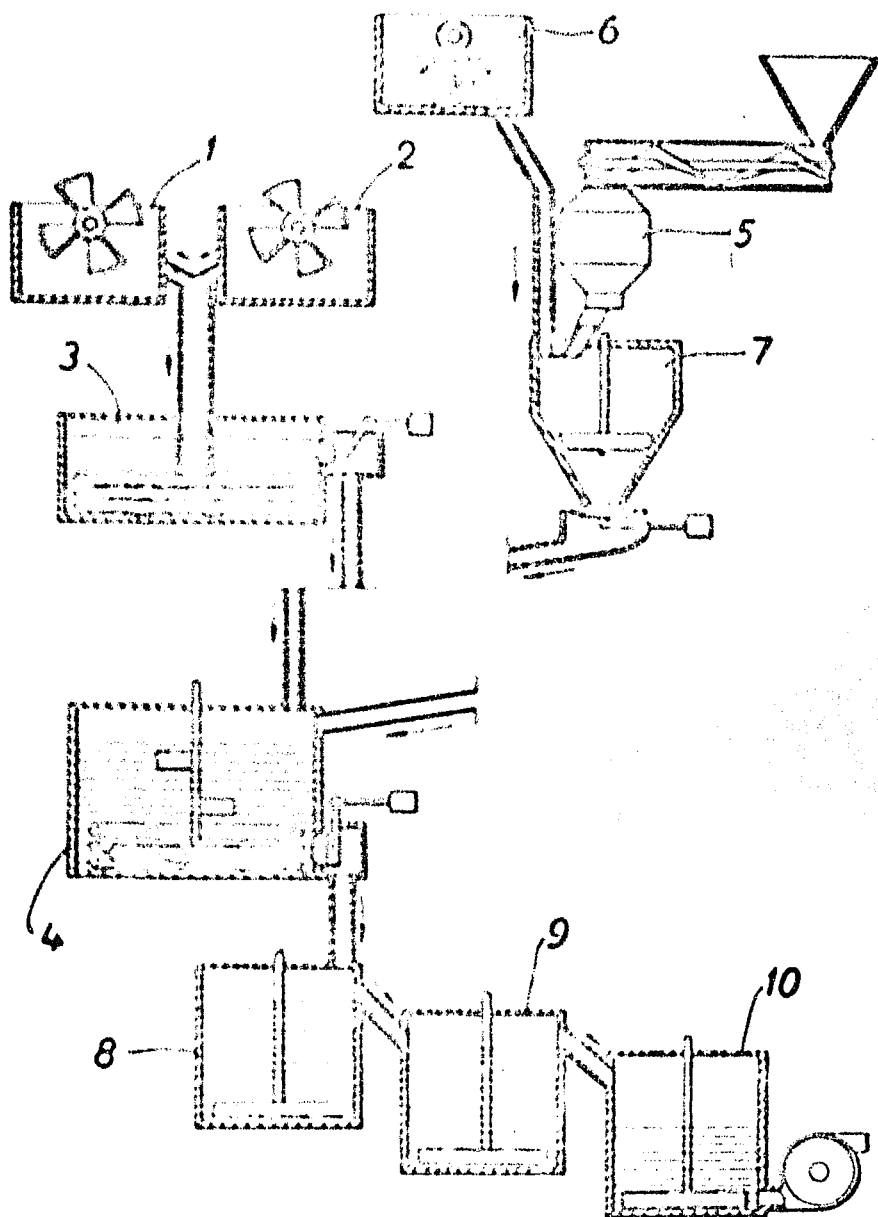
Es conveniente que la roca fosfórica se muele antes de emplearse en la reacción; un tamaño adecuado de partícula es de 90 μ a través de malla 100.

A continuación se describe una planta para la obtención de ácido fosfórico y sulfato de calcio anhidro.

El recipiente 1 contiene ácido fosfórico que se ha recirculado del proceso, el recipiente 2 contiene ácido sulfúrico. Ambos recipientes están provistos con medios de dosificación. El ácido de los recipientes 1 y 2 fluye hacia el recipiente 3 el cual está provisto con un sistema de calentamiento. La mezcla de ácidos calientes se introduce en porciones al reactor 4. El reactor 4 está provisto con medios de agitación y calentamiento, necesarios para obtener la reacción de la mezcla de ácidos con un lodo, el cual consiste de roca fosfórica y ácido fosfórico. El sulfato crudo se pesa en porciones en una máquina de pesado automático 5. El ácido fosfórico se mide en porciones, por ejemplo en un cubo alimentador 6. Ambas porciones fluyen simultáneamente al recipiente mezclador 7. Después la mezcla de componentes que forman un lodo fluye al reactor 4.

El reactor 4 contiene un exceso considerable de ácido sulfúrico al principio del período de la reacción, dicha cantidad disminuye gradualmente durante la reacción. Esto es de gran importancia para la formación de bug

-nos aglomerados de cristales de anhídrido.



Después de suministrar toda la roca cruda que corresponde a la cantidad de ácido sulfúrico que ha sido suministrado al reactor, la válvula del fondo del reactor 4 se abre y el contenido fluye al primero de una serie de recipientes de reacción 8, 9 y 10. El número de estos recipientes puede variar. En estos recipientes la reacción se completa en un período de 2 a 4 horas. Entonces se continúa con la filtración.

Por supuesto, es posible llevar a cabo la mezcla del fosfato crudo con ácido recirculado en forma continua, por ejemplo, en forma tal que la mezcla se efectúe en un girano mezclador continuo y permita al producto ---

fluir al reactor 4 continuamente. Sin embargo, la mezcla en porciones incluye ciertas ventajas como la de un mayor exactitud en la alimentación.

Se ha encontrado que una temperatura inicial alta en el reactor 4 es favorable para la formación de hebras aglomeradas de cristales. Este resultado puede obtenerse más fácilmente por calentamiento de la mezcla ácida a una temperatura alta en el recipiente 3, preferiblemente a 275°F -- durante la operación de alimentación la temperatura de la masa de reacción del reactor 4 puede disminuir. La temperatura final, justamente antes de que la masa de reacción se transfiera del reactor al recipiente 8 puede ser de 230 a 235°F, posteriormente la temperatura puede ir disminuyendo -- hasta 176°F sin que la filtrabilidad se reduzca. En plantas grandes la masa de reacción puede ser preparada empleando flujo de aire frío.

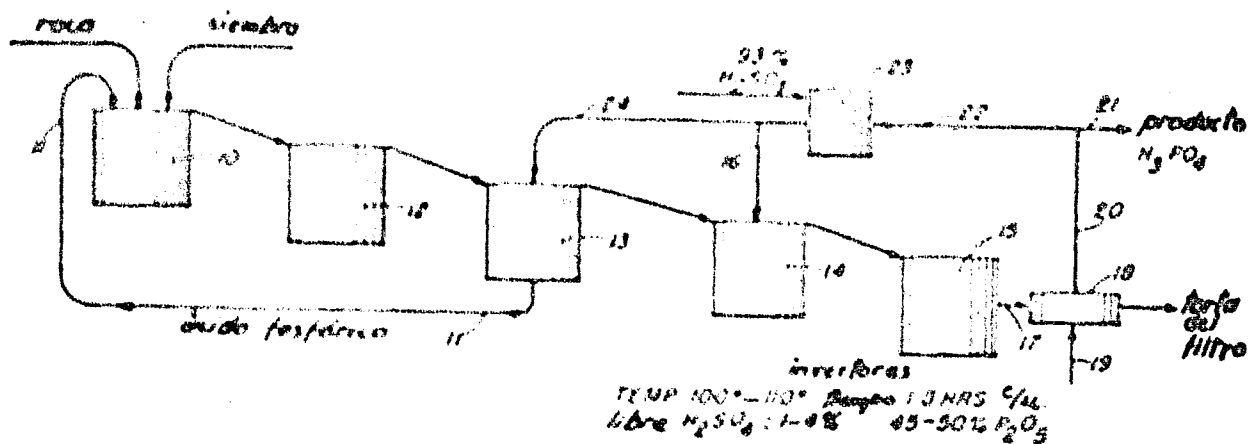
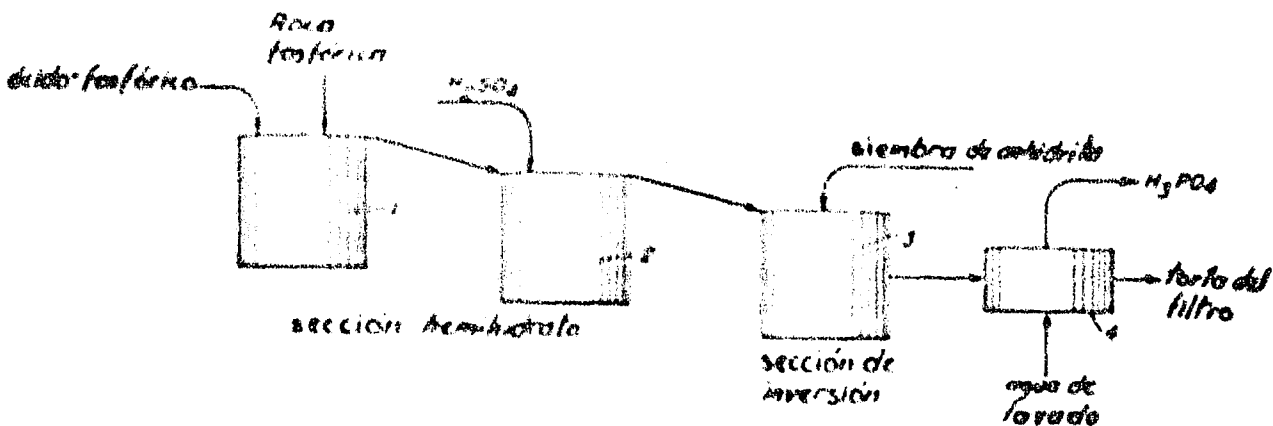
C.- Proceso PEB

La patente de Post (U.S.P. 2,835,463 de 1959, asignada a la Chemical Construction Corporation) incluye la inversión del sulfato de calcio semihidratado a una anhídrita fácilmente filtrable.

En este método se emplea roca fosfórica molida que ha sido digerida con una solución acuosa de ácido fosfórico concentrado para formar una solución de fosfato monocálcico el cual se trata con ácido sulfúrico para liberar el ácido fosfórico y formar cristales de sulfato de calcio hidratado. Para obtener una liberación rápida y completa de los valores de fosfato de la roca, la digestión se lleva a cabo a temperaturas elevadas en el orden de 176°F y mayores, con ácido fosfórico concentrado conteniendo por lo menos 40% de P₂O₅, pero estas condiciones de operación resultan en la formación de sulfato de calcio semihidratado el cual tiende a pegarse u obstruir la tela del filtro y requiere un excesivo lavado. El principal objetivo de este proceso es proveer métodos por los cuales la suspensión de sulfato de calcio semihidratado se obtenga por la adición de ácido sulfúrico a soluciones de fosfato monocálcico para convertir en anhídrita, la cual sea fácil de filtrar y de lavar.

Refiriéndonos a la figura, como puede verse el proceso se obtiene generalmente de la digestión del ácido fosfórico y un tratamiento con ácido sulfúrico, que se indica como acción de semihidrato, un tratamiento -- posterior de la suspensión resultante la cual está designada como una acción de inversión y una operación final de filtración y lavado. En la acción de semihidrato una mezcla de la roca fosfórica molida y de ácido fosfórico acuoso se lleva a cabo en un recipiente de reacción 1, agitado para formar una solución de fosfato monocálcico, el cual es introducido en un precipitador de sulfato de calcio 2. En este precipitador la solución se trata con ácido sulfúrico bajo ciertas condiciones para formar sulfato de calcio semihidratado y ácido fosfórico.

La suspensión de sulfato de calcio finamente dividido produce cristales que son difíciles de filtrar y de lavar eficientemente. Esta suspensión es tratada para modificar la forma de cristales de sulfato de calcio de la forma semihidrato a la anhídrita. Con propósitos ilustrativos, el proceso se muestra que se efectúa en un solo tanque de reacción o invertidor 3, es evidente que la siguiente descripción de la inversión puede llevarse a cabo en varios recipientes de reacción si se desea.



Después de invertir el sulfato de calcio semihidratado al cristal anhidro se obtiene una suspensión que es fácil de lavar y filtrar; la suspensión de los cristales se pasa al filtro que aparece con la referencia 4. Debido a la cantidad relativamente pequeña de ácido sulfúrico que se requiere para la inversión y la pequeña cantidad de agua de lavado para el filtro, el ácido fosfórico obtenido es de alta concentración y de una buena pureza. una parte del filtrado podrá extraerse directamente como producto ácido, el resto se recircula al proceso para emplearlo en la digestión de la roca fosfórica.

Se ha descubierto que los cristales de sulfato de calcio semihidratado finamente dividido pueden convertirse en cristales gruesos de anhídrido fáciles de filtrar, en concentraciones de ácido sulfúrico tan bajas como 1 a 4% cuando las condiciones de operación adecuadas se mantienen. Estas condiciones son: 1.- mantener una temperatura de alrededor de 212°F a 230 o mayor; segundo, tratar los cristales de semihidrato en una suspensión de ácido fosfórico relativamente concentrado teniendo un contenido de P₂O₅ de 40 a 90% o mayor; finalmente, la presencia de cristales de anhídrido sembrados en la suspensión. Cuando estas condiciones se mantienen, la conversión de sulfato de calcio semihidratado a anhídrido en cantidad suficiente para obtener una buena filtración y lavado se logra en un período de 1 a 4 horas.

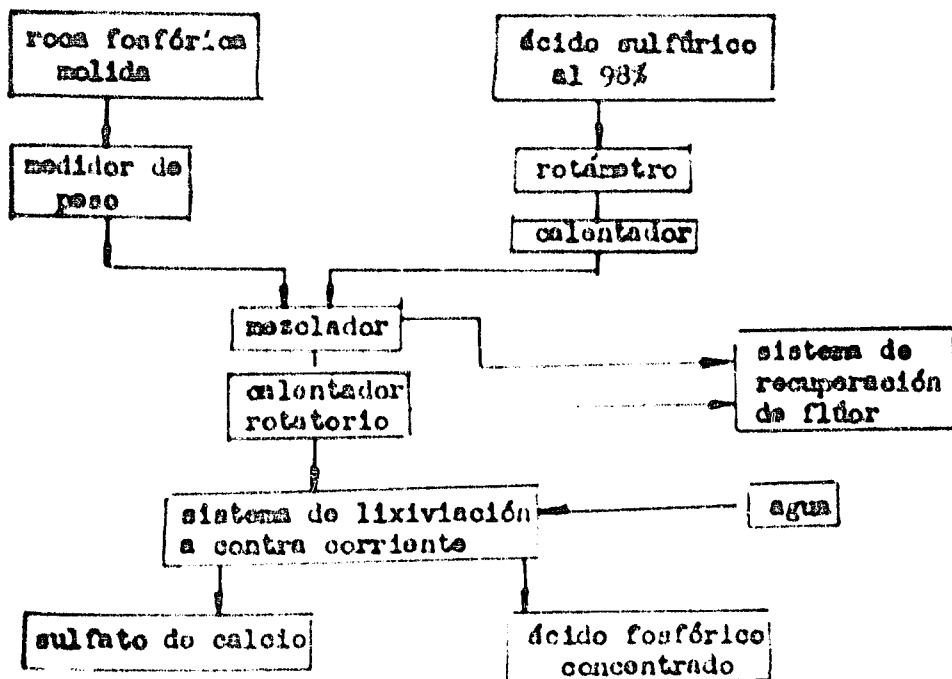
El grado necesario de la inversión para una buena filtración y lavado dependerá en una extensión considerable del tamaño del cristal de la anhidrita. Esto depende del tipo de cristal empleado en la siembra. Por esta razón se prefiere preparar los cristales de anhidrita para la siembra en forma separada al proceso y agregarlos cuando sea necesario. Esto es una ventaja importante del proceso, que no requiere únicamente una pequeña cantidad de cristales de anhidrita de siembra, generalmente en el orden de 0.01 a 2% sobre el peso de la roca fosfórica, la cual es ordinariamente al rededor de 0.01 a 1.5% sobre el peso del sulfato de calcio semihidratado. Los cristales de siembra obtenidos para el uso en el proceso son placas planas que varían de tamaño de 15 x 16 micras a 40 x 13 micras y son agregados en cantidad suficiente para producir el tamaño adecuado.

Cuando no emplean cristales de siembra y se mantienen las condiciones de inversión, inversiones de 75 a 100% del sulfato de calcio semihidratado a cristales de anhidrita se obtienen en un tiempo de al rededor de 1 a 4 horas. Las suspensiones resultantes de estas inversiones son fáciles de filtrar y recuperaciones de P_2O_5 alcanzan un valor de 90% con relaciones de agua de lavado de 0.1 a 0.2 lb/lb de torta del filtro seca. Ya que arriba de 0.4 lb. de agua se añaden con cada libra de la torta del filtro puede verse que es poca cantidad para la dilución del producto ácido fosfórico. Cantidades grandes de cristales de siembra requieren mayores tiempos de inversión.

3.- Proceso de escoria de la DAVISON

Legal, Tongue y Nighe patentaron un proceso para la producción de ácido fosfórico de 40 a 50% de P_2O_5 sin una etapa de concentración y con un contenido bajo de flúor, adecuado para propósitos alimenticios (U.S.P. 2, 504, 544 de 1950). No es una producción comercial pero muestra una técnica interesante para la fabricación de ácido fosfórico.

A continuación se muestra un diagrama de flujo.



Según el Diagrama, la roca fosfórica molida no pasa antes de alimentarla, el ácido sulfúrico contenido cerca de 90% no pasa continuamente a través de un rotámetro y a través de un calentador antes de que se mezcle con la roca fosfórica en el mezclador. En el calentador el ácido el cual la temperatura de 212 a 572°F, aunque no es absolutamente necesario. Cuando las temperaturas son superiores a 212°F es recomendable llevar la operación de calentamiento en un recipiente cerrado.

La roca fosfórica y el ácido sulfúrico se introducen en una relación - lo 210 partes en peso de roca fosfórica por 205 partes en peso de ácido sulfúrico al 90%.

Durante la operación de mezcla, aproximadamente el 65% del total del fílar presente en la roca fosfórica se volatiliza. Después del mezclado, la mezcla se pasa a un calentador rotatorio de fuego directo para elevar la temperatura de 212 a 572°F por un período de alrededor de 10 a 30 min. También puede emplearse un calentador de fuego directo, pero no se puede tener la misma recuperación del fílar. Durante el tratamiento de calentamiento aproximadamente 25% del fílar se extrae.

El producto calcinado se transporta directamente, sin que se enfríe a un sistema de tanques de lixiviación a contracorriente. El producto tratado por calentamiento se sumerge directamente en ácido fosfórico concentrado.

En la operación de lixiviación a contracorriente puede emplearse una serie de 6 u 8 unidades; el líquido lixivador que es agua fluye en forma descendente para entrar en contacto con la escoria consumida, mientras que el medio lixivador, después de que ha tomado una considerable parte del P_2O_5 de la escoria, se pasa en contacto con una mezcla recientemente calentada y el derrame de esta última etapa de contacto es el producto ácido. El residuo de la operación de lixiviación es sulfato de calcio.

Deberá emplearse suficiente ácido sulfúrico en la etapa de mezcla para evitar que el producto resultante después del tratamiento de calentamiento se comporte satisfactoriamente en el sistema de lixiviación debido a que tiene una tendencia a disgregarse y regular el sistema. Por lo tanto un ligero exceso del ácido es más conveniente.

El ácido fosfórico producido en el sistema de lixiviación puede tener una concentración de 75% de H_3PO_4 o mayor. Con este sistema se tiene una recuperación de 99% del P_2O_5 presente en la roca.

Una ventaja de este proceso es que no se requiere una etapa de evaporación ya que la concentración del ácido que se obtiene es lo suficiente alta para emplearse directamente en la fabricación de superfosfato triple.

Los factores de operación son: Tamaño de partícula de la roca, contenido de humedad de la roca, relación de fosfato de la roca a ácido sulfúrico, mezclado, temperatura del ácido sulfúrico, efecto del secado y manejo del material.

El tamaño de partícula de la roca fosfórica afecta la filtración o las propiedades de lixiviación de la escoria en el sistema de extracción.

Las partículas gruesas de roca no reaccionan completamente con el ácido sulfúrico. Partículas extremadamente finas forman un lecho que no se puede lixiviar o filtrar. El tamaño de partícula adecuado es de 40 a 55 μ a través de malla 20.

El contenido de humedad de la roca afecta la condición física de la mezcla. Es conveniente que el valor se encuentre en 0.5%.

La relación de roca fosfórica a ácido sulfúrico deberá controlarse para que el residuo de ácido sulfúrico libre que aparece en el ácido fosfórico no sea mayor de 2%. La cantidad apropiada de ácido sulfúrico necesario se deberá calcular partiendo del contenido de calcio en la roca fosfórica, también en el requisito estequiométrico. Una deficiencia de ácido sulfúrico conduce a problemas en la filtración, sin embargo, un exceso diluye el ácido fosfórico como producto.

La roca fosfórica y el ácido sulfúrico se mezclan hasta que se humedezca completamente la roca, hasta el punto en que son pastosa sin ser pegajosa.

Deberá tomarse cuidado sobre el tamaño de partícula y lo pegajoso de la mezcla, que puede disminuir aumentando la temperatura del ácido, la temperatura más satisfactoria se encuentra entre 83 y 105°C.

Es necesario secar la mezcla de ácido y roca para la etapa de lixiviación. Esto modifica las propiedades de la mezcla que de otra manera sería imposible de practicar. Si se intenta una filtración sin un secado previo se obtiene como resultado una mezcla desmenuzada impenetrable. Debe padecer de un secado adecuado no pueden llevar a cabo 8 etapas de filtración en aproximadamente 2 minutos. El tiempo de calentamiento es menos crítico que la temperatura, puede variar de 20 a 60 min., la temperatura puede variar de 200 a 220°C. Cualquier variación de esta temperatura da una lixiviación pobre.

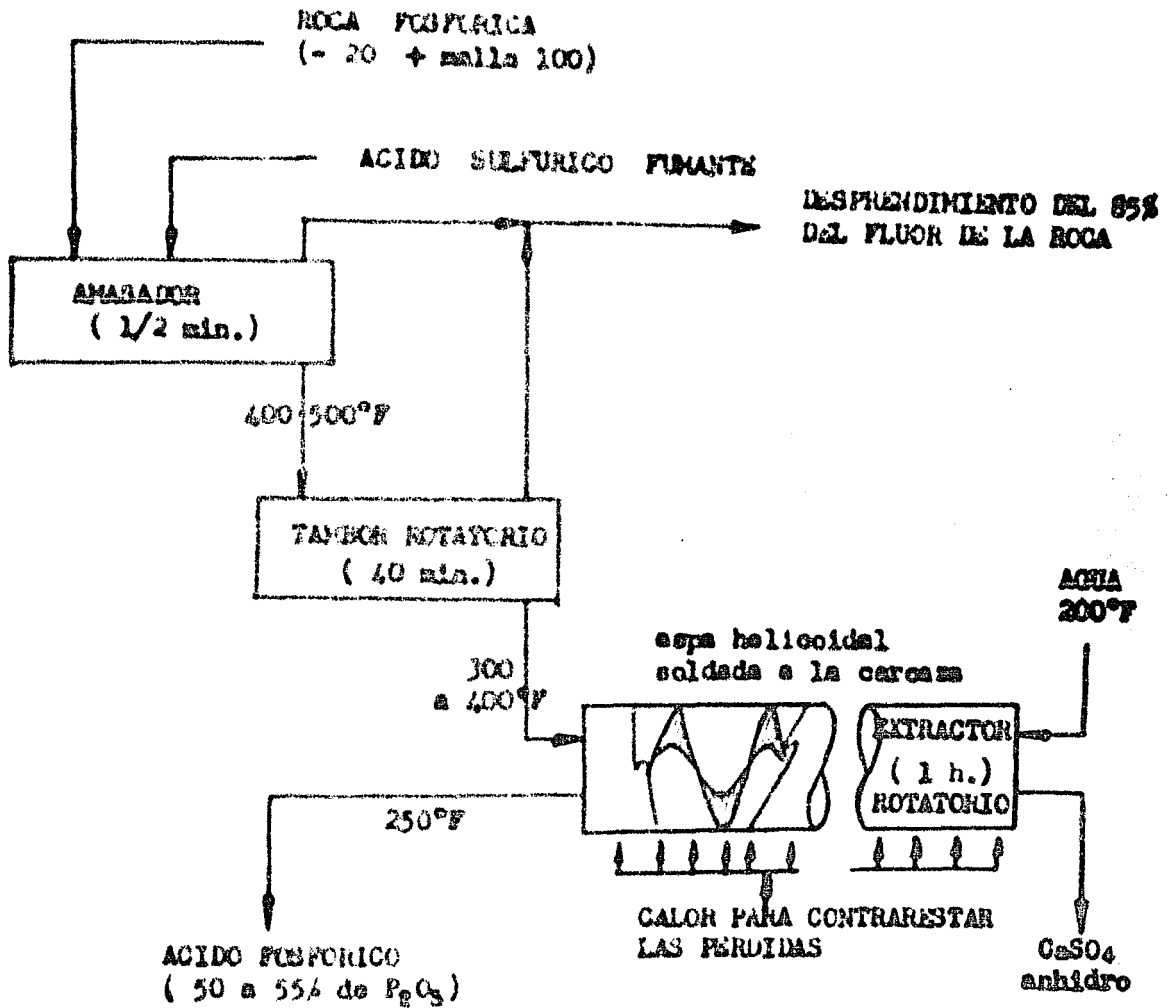
El secado puede llevarse a cabo en un horno estacionario o en un secador rotatorio, estos últimos son los que han dado el mejor resultado.

La escoria caliente no deberá enfriarse a menos de 200°C antes de que se humedezca con el licor de ácido fosfórico. La razón por la cual la escoria deberá transportarse en un estado seco y caliente es para evitar que se forme una excesiva cantidad de finos, los cuales obstruyen la tela del filtro o empujan desahogado el sistema de lixiviación.

- El proceso tiene 5 ventajas sobre otros procesos de vía húmeda:
- 1.- Puede obtenerse un ácido fosfórico concentrado (50% de P_2O_5) sin una etapa de concentración.
 - 2.- El contenido de fósforo del producto ácido es lo suficientemente bajo para permitir su uso directamente en la fabricación de suplementos alimenticios para animales.
 - 3.- El proceso es versátil, puede emplearse filtros o tanques de lixiviación para la recuperación del ácido fosfórico.
 - 4.- El tiempo empleado para la filtración de la escoria es menor de 60 min., comparado con varias horas de otros procesos.
 - 5.- El desperdicio de fósforo de la roca es casi 90%, haciendo posible su recuperación como un subproducto.

5.- Proceso directo de Acido Fosfórico Concentrado de la TVA

La Tennessee Valley Authority ha desarrollado un proceso para la producción directa de un ácido conteniendo de 50 a 55% de P_2O_5 sin la etapa de evaporación y con un contenido bajo de flúor. El proceso es algo similar al proceso de escoria de la levadura. Este proceso ha sido patentado por Hignett, Slack, Fatta y Bond (U.S.P. 3, 161, 467 de 1964).



Se encontró que un material granular o semigranular se produce cuando la roca fosfórica de un tamaño adecuado de partículas no acidula con ácido sulfúrico fumante. El tamaño de partículas de la roca siendo cercano a - 35% a través de malla 200, el ácido deberá contener de 15 a 20% de SO_3 libre. La riqueza de la roca varía inversamente con la concentración del ácido. La roca que se deberá emplear deberá tener un tamaño de partículas de - 20 a 90% a través de malla 200 y el ácido una concentración hasta de 65% de SO_3 libre. Es ventajoso precalentar el ácido hasta cerca de 150 a 200°F. Si se emplean temperaturas mayores será necesario emplear recipientes cerrados para evitar las pérdidas de SO_3 . La temperatura de la mezcla alcanza rápidamente 550 a 600°F.

La mezcla acidulada se mantiene en un recipiente aislado a una temperatura de alrededor de 400 a 600°F, para obtener unos buenos gránulos. Posteriormente se enfría con el licor de extracción (conteniendo cerca de 46% de P_2O_5) en la etapa del sistema de extracción a contracorriente para obtener un ácido de 50% de P_2O_5 y una recuperación del 95% del P_2O_5 presente en la roca. Se ha encontrado que el producto ácido contiene menos impurezas que el ácido de vía húmeda del método convencional.

Las ventajas de este proceso son: La producción directa de un ácido fosfórico de alta concentración que elimina la etapa de concentración; requiere un tiempo relativamente corto para la eliminación y recuperación del P_2O_5 presente en la roca y un ácido con un contenido bajo de impurezas. Una desventaja de este proceso es la necesidad de suministrar calor en la etapa de extracción para contrarrestar las pérdidas de calor que se presentan.

Al rededor del 93% del fílor presente en la roca se desprende durante la etapa de mezcla. Este fílor se puede recuperar en un sistema para obtenerlo como subproducto.

3 - 3.- PROCESO AL SEMIHIDRATO

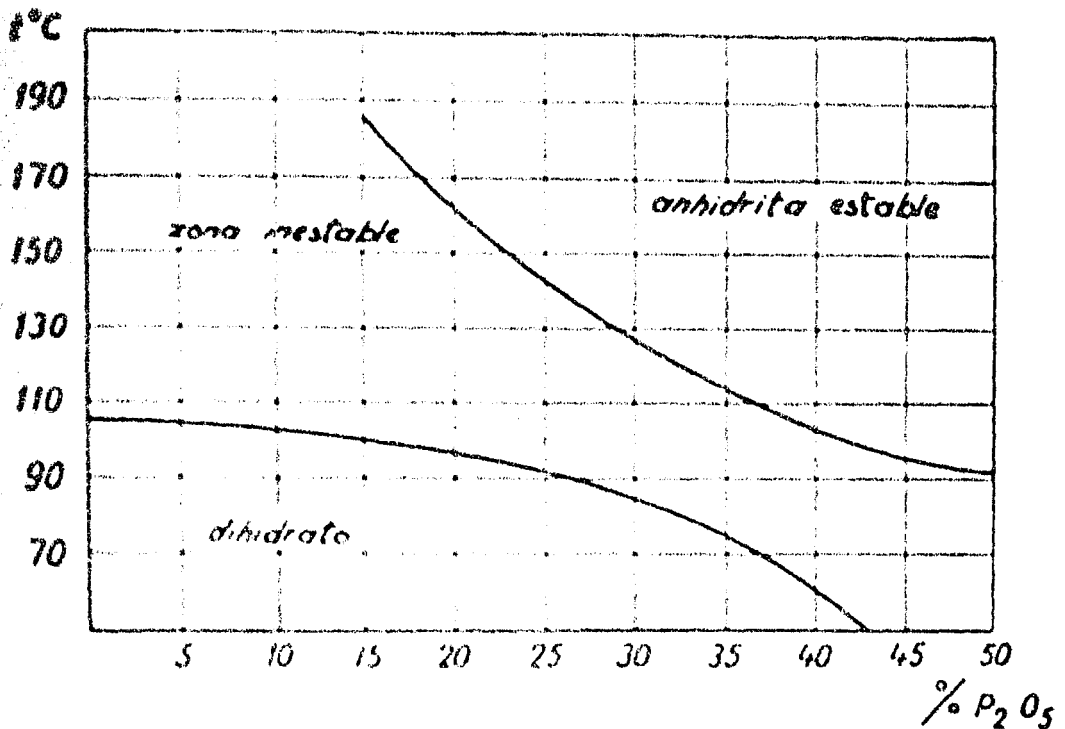
En el Japón, el proceso al semihidrato se desarrolló con el objeto de tener un yeso de pureza alta como un subproducto que se puede vender para los productores de yeso para recubrimientos. En este proceso el semihidrato se convierte al dihidrato por aire. El proceso Japonés está basado sobre el trabajo original del profesor Hori y Murakami de la Universidad de Tohoku.

Otro logro, tal como el proceso Singmaster & Breyer, es la producción de un ácido de 42% de P_2O_5 sin concentración. Otra vez, el semihidrato es recristalizado al dihidrato. Otra ventaja es que este método incluye tiempos de reacción menores debido a las temperaturas mayores; estas temperaturas mayores resultan en una viscosidad menor y una filtración más rápida. También los rendimientos pueden ser mayores ya que el P_2O_5 contenido en el precipitado de yeso es menor, la reacción es más rápida y la concentración del ácido es mayor, lo cual puede resultar en un equipo de reacción más pequeño.

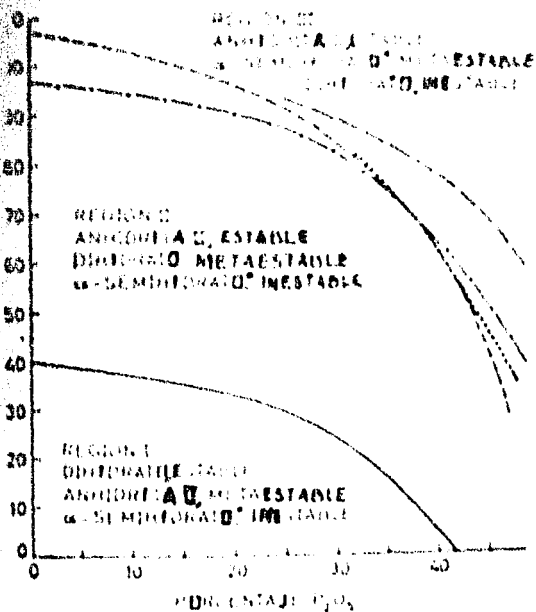
Las desventajas en algunos de los procesos al semihidrato incluyen un incremento en la corrosión como resultado de las temperaturas mayores (pero menos severa que en el proceso a la anhidrita) y dificultades en la filtración. Sin embargo, estos problemas se resuelven en algunos de los procesos actuales.

Se requieren temperaturas mayores para el proceso al semihidrato y menores para el proceso al dihidrato, como se muestra en la figura que aparece a continuación. Waggaman ha encontrado las curvas teóricas que representan únicamente condiciones promedio y que el equilibrio práctico varía considerablemente en las plantas comerciales. Estas curvas aparecen a continuación. El contenido de ión sulfato es un factor importante. La eliminación del agua de cristalización por ácido sulfúrico se demostró originalmente por Nordengren.

EVOLUCION DE SULFATO DE CALCIO CON UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA Y CONTENIDO DE P_2O_5



TRANSICION PARA EL SISTEMA $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$



— DIDRATO-ANHIDRITA II
 curva de equilibrio termodinamicamente calculada de la presión de vapor de soluciones de ácido fosfórico puro empleando las relaciones termodinámicas dadas por Kelley y colaboradores.

— DIDRATO-ALFA SEMIHIDRATO
 curva de equilibrio termodinamicamente calculada de la presión de vapor de soluciones puras de ácido fosfórico empleando las relaciones termodinámicas dadas por Kelley y colaboradores.

--- CURVA de HULTZMAN - LEHRECK

..... CURVA DE EQUILIBRIO DE LAS MEDICIONES DE SOLUBILIDAD de TAPEROVA y SHULGINA

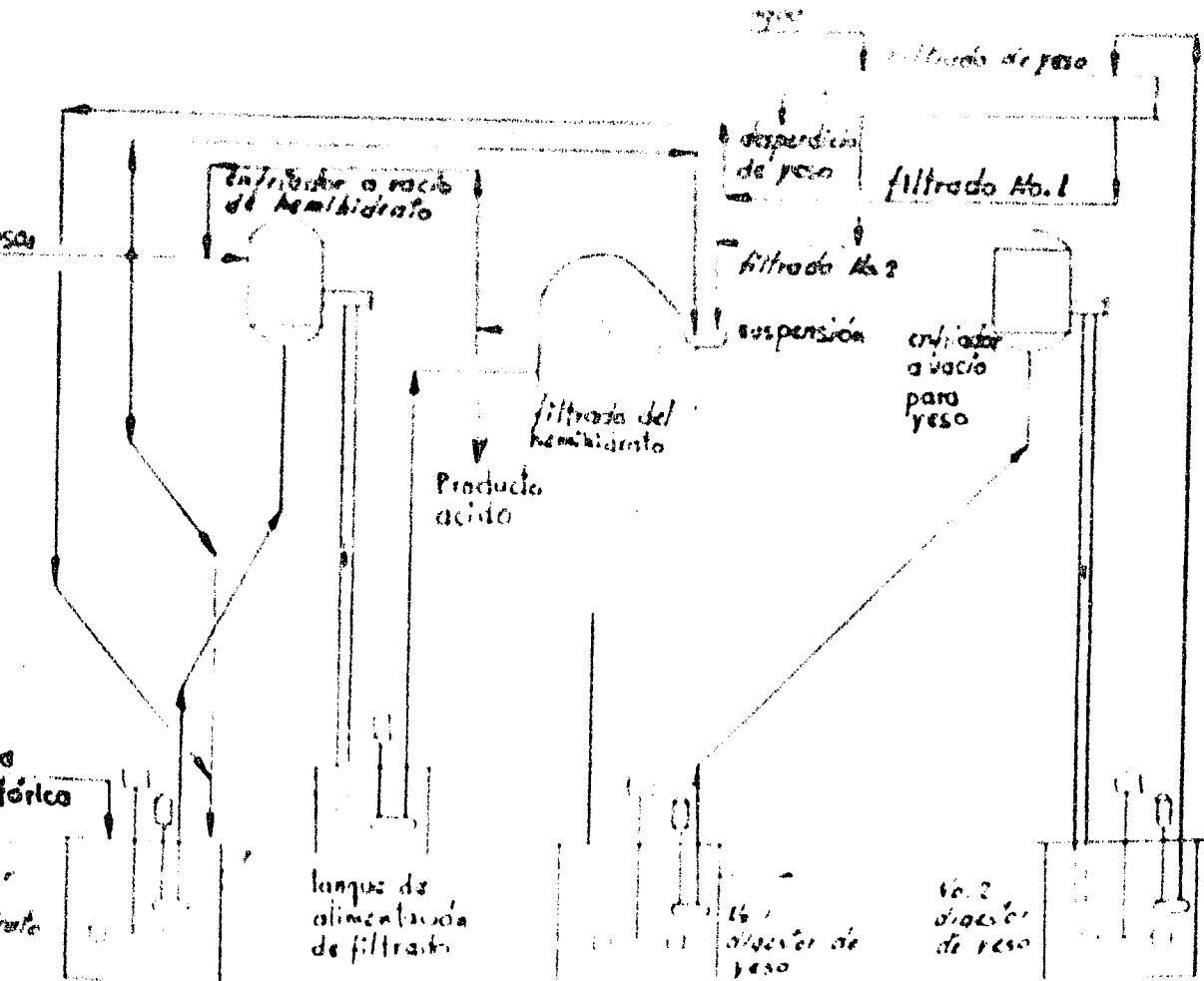
--- CURVA de SANFOUCHE

° indica el contenido de agua en el cristal en el estequiométrico.

A.- Proceso de la roca fosfórica

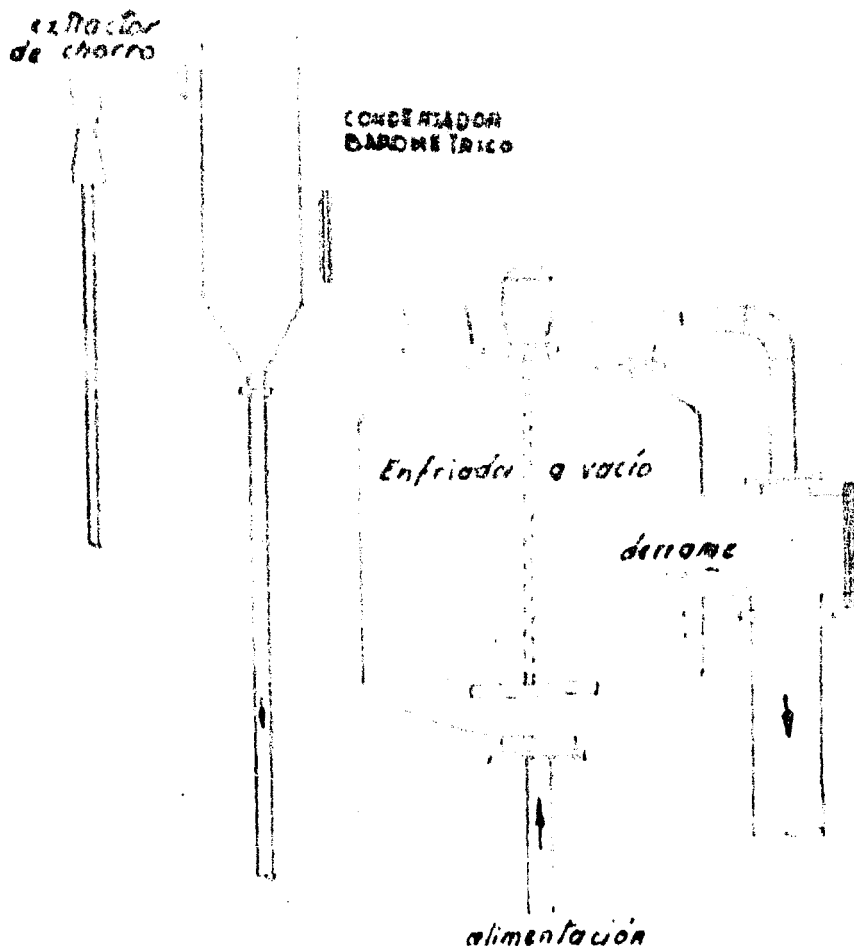
Este proceso es el descrito por Ghelardoni (U.S.P. 3, 257, 168 de 1966). Produce un ácido de 25% de P_2O_5 en forma directa sin concentración. Otras ventajas es que requiere poca energía, el yeso, un mayor rendimiento, menos del 1% sulfúrico en el producto de ácido fosfórico y para muchas rocas fosfóricas una reducción sustancial en el procesamiento y sulfúrico se pueden tolerar sin pérdidas en el residuo. Este proceso es menos costoso que el proceso convencional al sulfato. La recuperación promedio de P_2O_5 es del orden de 92%.

La roca fosfórica se alimenta al reactor No. 1 conocido como reactor de anhídrido. Al proceso incluye la calcinación en el primer reactor bajo condiciones de deficiencia de ácido sulfúrico a una temperatura de alrededor de 200°F. Esto significa que el licor madre de ácido fosfórico contiene algo de fosfato monobásico. Después de un tiempo de reacción de 1 a 2 horas, la suspensión se mueve al enfriador de vacío el cual reduce la temperatura en 25 a 30°F. La suspensión enfriada se filtra o se centrifuga, con el objetivo de calcio anhídrido (conteniendo cantidades importantes de P_2O_5 atrapado en la torta) se envía a recristalización. El yeso es recristalizado y se filtra rápidamente. El licor madre contiene de 20 a 25% de P_2O_5 y de 5 a 10% de H_2SO_4 , se recircula. Lo que la torta se lava típicamente sólo es necesario dos lavados a contracorriente.



Para el enfriamiento de la suspensión se emplea un enfriador a vacío de un diseño especial (ver la figura). La suspensión caliente entra al enfriador a través de una línea que se encuentra conectada en el fondo, la descarga de la suspensión fría se por debajo a través de una pierna ba redonda. Un mecanismo de succión es impulsado con un regulador de bombeo de baja presión mantiene una circulación alta y grande dentro del recipiente. Este diseño es una clave para la operación eficiente del sistema. -- Contrarresta la principal desventaja del enfriador de vacío de un solo paso; que sólo tiene una posibilidad una diferencia de la temperatura en 10°F sin que se prevenga la incrustación sobre las superficies caladas. En el diseño de Singmaster & Meyer, la suspensión caliente que entra al recipiente se enfría por dilución a una diferencia de pocos grados con la temperatura de salida, por la recirculación constante que existe en el enfriador. -- La circulación es tan grande que se produce una diferencia de temperatura pequeña en la superficie en donde se produce la evaporación. Así, prácticamente toda la precipitación de sulfato de calcio y silicofluoruros, de la solución supersaturada caliente, ocurre dentro del cuerpo de la suspensión sobre núcleos de cristales existentes.

Este fenómeno permite tener disminuciones de temperatura hasta de -45°F , sin que exista incrustaciones en la paredes. Esta posibilidad de operar a una diferencia de temperatura alta reduce las necesidades de bombeo a un mínimo necesario para enfriadores instantáneos de un solo paso.



La suspensión enfría la pasa a un tanque de alimentación agitado, - del cual una recirculación regresa al reactor 1 para controlar la temperatura. El licor que se recircula diluye la adición de ácido sulfúrico concentrado y controla la reacción ácido-álcali en la digestión.

Debe notarse que la filtración antes descrita implica una separación - burda de sólidos y líquido. No necesita lavado lavado y prácticamente todo el H_2O de la torta se recupera subsiguientemente en la succión de recristalización y se recircula a la etapa inicial.

Las velocidades de filtración de la torta de hemihidrato bajo estas condiciones son rápidas.

En la sección de recristalización, el sulfato de calcio se sujeta a un medio nuevo y completamente diferente, se precipitan cristales rómbicos de yeso que pueden alcanzar tamaños hasta de 100×500 micras y al mismo tiempo eliminar la recristalización del fosfato dicálcico en la estructura cristalina del yeso.

La composición del licor madre en la recristalización es de 20 a - 25% de H_2O y de 5 a 10% de H_2SO_4 . Su temperatura es de 165 a 170°F. Bajo estas condiciones de alta dilución y alta concentración de H_2SO_4 se forman cristales grandes y se obtiene una rápida filtración. Debido a que los lavados de la torta son tan fáciles finalmente se requieren 2.

Como se muestra en el diagrama de flujo, la suspensión se enfría - antes de la filtración en otro enfriador de vacío. Este enfriador sirve - para disipar el calor de dilución del H_2SO_4 agregado a la recristalización, así como también el calor de la recristalización del sulfato de calcio. - La temperatura de filtración es de 150 a 155°F.

Otro efecto benéfico de la operación de este proceso es la presencia de materia orgánica, la cual no causó problemas. El examen microscópico reveló que el material orgánico se aglomeró en grumos grandes de rápida filtración, debido probablemente a la alta temperatura en la succión de hemihidrato seguido por la alta temperatura y alta concentración de ácido sulfúrico en la succión de cristalización.

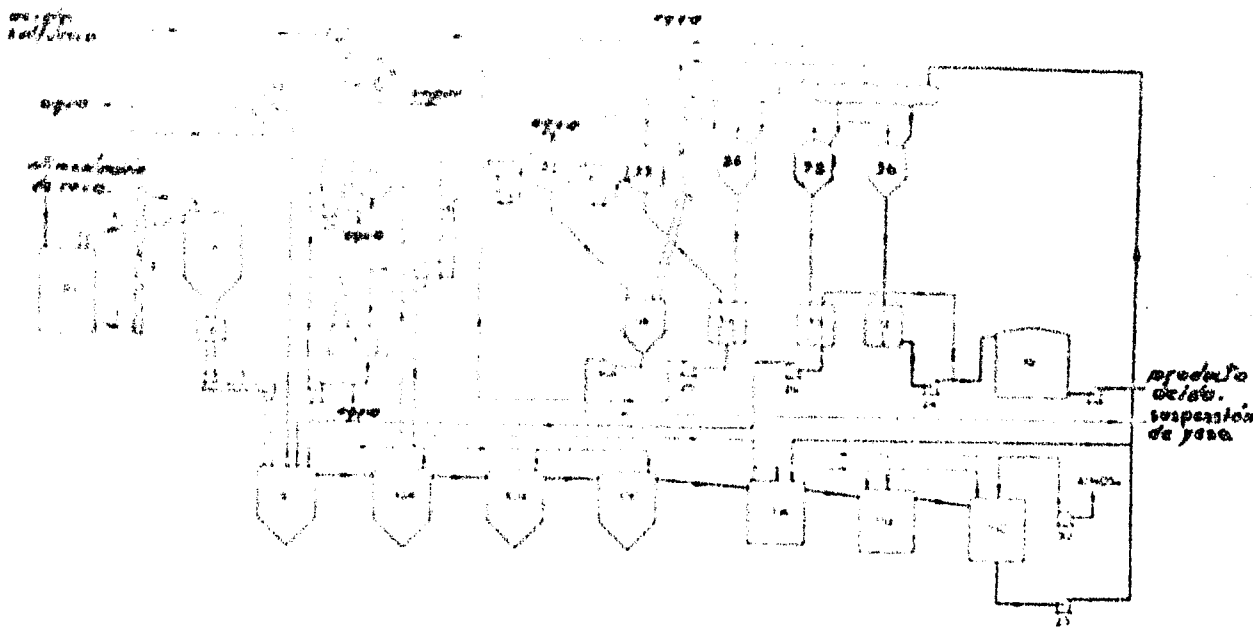
B.- Proceso NISSAN

Este proceso desarrollado en Japón ha sido descrito por Pratt. -- Primamente, se desarrolló para producir yeso como subproducto vendible a los fabricantes de recubrimientos de paredes, por lo tanto disminuir sustancialmente los costos de producción de ácido fosfórico.

La mayor diferencia entre el yeso del proceso Nissan y el yeso producido, está en la formación de sulfato de calcio precipitado. En el proceso Nissan, el sulfato de calcio hemihidratado se produce en la forma alfa, relativamente estable durante la reacción o etapas de ataque, la suspensión resultante de ácido fosfórico y hemihidrato se mezcla con una suspensión recirculada de cristales de yeso estabilizados con ácido fosfórico y agua. La transformación de hemihidrato a dihidrato ocurre sobre las partículas estabilizadas para dar cristales de forma y tamaño deseado. Al mismo tiempo esta recristalización desprendiendo HPO_4 (polifosfórico) insoluble

-ble mantenido en la estructura del sulfato de calcio. Así, un yeso esencialmente libre de P_2O_5 insoluble se produce, el cual tiene forma y tamaño medible con buenos resultados de filtración y lavado, si no mantienen las condiciones de operación.

Las características técnicas de ingeniería del proceso se muestran en la figura a continuación. En la reacción de reacción, la roca fosfórica pesada se introduce a través de un rodillo continuo o semicontinuo que la pesa y le manda a un tanque promesolador en donde reacciona con ácido fosfórico diluido, que proviene de la reacción de filtración, y con ácido sulfúrico concentrado. La suspensión resultante fluye a uno o más tanques digestores y subsecuentemente a un serie de tanques cristalizadores grandes. Todos estos recipientes están estrictamente aislados y su construcción es de fierro dulce recubierto con hule. No es la encontrado necesario poner un recubrimiento de la hule. En el tramo control de la temperatura en cada recipiente se logra por medio de instrumentos. El exceso de calor se elimina del cristallizador empleando aire de enfriamiento.



- 1.- ganano transportador
- 2.- elevador de sangilones
- 3.- deslizamiento de aire
- 4.- exceso de aire
- 5.- ducto de yeso
- 6.- pesador intermitente
- 7.- tolva de roca molida
- 8.- chimenea de aire de enfriamiento
- 9.- promesolador
- 10.- digestores (ABC)
- 11.- cristalizadores (ABC)
- 12.- tanque de producto ácido
- 13.- ácido de recirculación
- 14.- ácido de lavado
- 15.- torre de lavado
- 16.- tanque de agua de enfriamiento
- 17.- lavador de chorro
- 18.- suspensión de yeso
- 19.- almacenamiento de ácido
- 20.- silo de roca molida
- 21.- filtro continuo
- 22.- enfriador de ácido sulfúrico
- 23.- bomba de suspensión
- 24.- bomba de ácido producto
- 25.- bomba de ácido de lavado
- 26.- bomba de recirculación de ácido
- 27.- bomba de la torre de lavado
- 28.- bomba del lavador de chorro
- 29.- bomba de extracción de la torre de lavado
- 30.- soplador del cristallizador
- 31.- mezclador de agua y vapor
- 32.- condensador
- 33.- recibidor del socado
- 34.- ácido de lavado
- 35.- recirculación de ácido
- 36.- fondo producto.

Los gases se extraen por medio de un ventilador haciéndolos pasar a través de una torre de lavado para obtener los compuestos de flúor y posteriormente se envían a la atmósfera a través de la chimenea. Cuando se desea la recuperación del Clor, los gases del premezclador y digestores se tratan en forma separada en un lavador de chorro y el licor lavado se envía a la unidad de recuperación.

La suspensión que sale del último cristallizador se recircula al primer cristallizador y las condiciones de operación se ajustan para un crecimiento del tamaño y forma adecuados del cristal de yeso. Estas condiciones dependen en gran parte del tipo de roca empleada y de los instrumentos de control.

La suspensión residual del último cristallizador se bombea a un filtro continuo en donde el ácido concentrado (30 a 32% de P_2O_5) se separa del yeso y se envía al tanque de almacenamiento. El yeso antes de descargarse del filtro se lava dos o tres veces a contracorriente, obteniendo una torta húmeda o una suspensión, según el método que se quiere emplear para su disposición. El primer lavado de ácido fosfórico diluido el cual se manda a almacenamiento y posteriormente se emplea para reaccionar con la roca fosfórica y el ácido sulfúrico en el recipiente premezclador. El segundo lavado del filtro se efectúa con agua caliente, el filtrado de este paso se emplea como líquido de lavado en la primera sección.

El empleo de filtración a contracorriente y lavado junto con el crecimiento adecuado de los cristales, además de un buen diseño del filtro, — permiten una recuperación del P_2O_5 soluble extraordinariamente alto, al mismo tiempo el empleo de una cantidad mínima de agua.

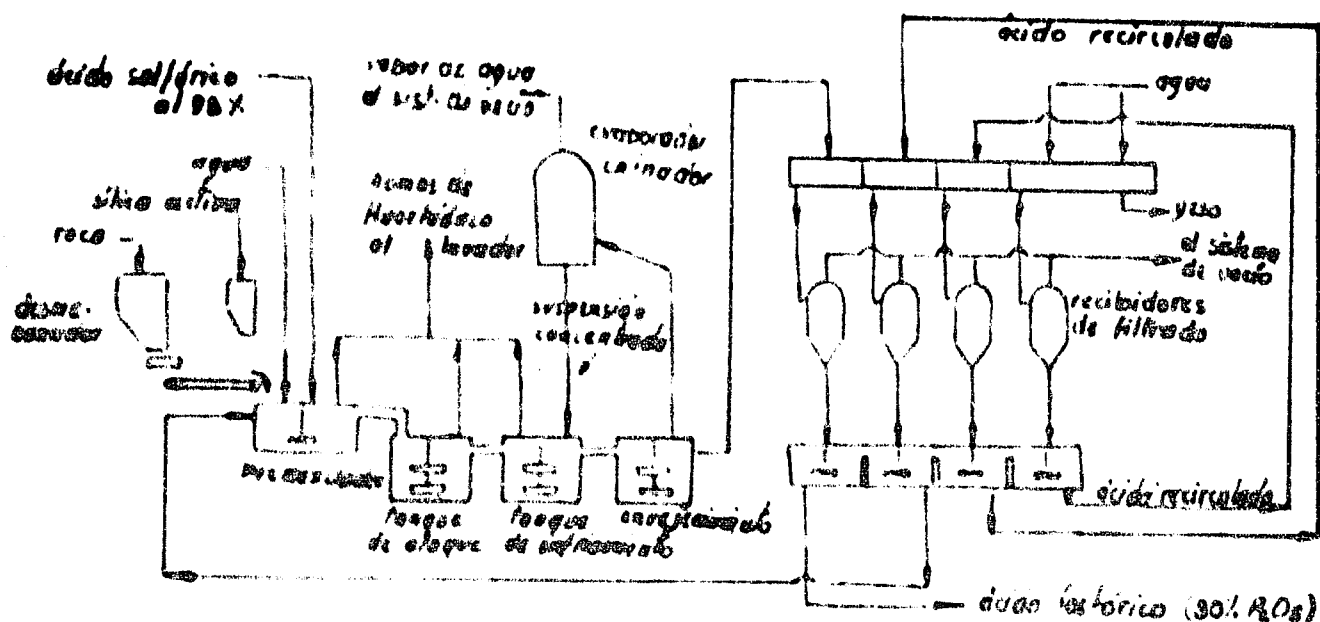
El ácido producto fluye al tanque de almacenamiento que está conectado con un mecanismo espesador y una bomba de lodos para eliminar los sólidos ocultos.

Si se desea concentrar el ácido puede emplearse evaporación al vacío o calentamiento directo. La formación de incrustación cuando se emplea ácido nítrico es menor que la resultante cuando se emplea ácido del proceso convencional. Probablemente se trata a temperaturas de reacción mayores y a la oportunidad para cristalizar el yeso en forma más completa durante la etapa de hidratación.

C.- Proceso Hishibishi

Un proceso al nohidrato se ha desarrollado comercialmente por Hishibishi en Japón. A continuación aparece el diagrama de flujo del proceso. Las ventajas de este proceso incluyen la producción de un subproducto yeso de alta calidad, altos rendimientos y un ácido fosfórico de pureza mayor que el convencional.

La roca fosfórica se pulveriza y se arena en un premezclador con una mezcla de ácido fosfórico y sulfúrico. Pueden emplearse rocas que contengan fierro, aluminio o impurezas orgánicas.



La descomposición de la roca toma lugar a 203°F, esta temperatura - alta se mantiene por la adición de ácido sulfúrico concentrado y la dilución - con agua, directamente en el promezclador. En esta etapa Mitsubishi agrega sulfato activado para recoger materia orgánica que puede obstaculizar el crecimiento de los cristales de yeso. La adición de un exceso de ácido sulfúrico disuelve las impurezas de fierro y aluminio evitando de esta manera que interfieran con el crecimiento de los cristales.

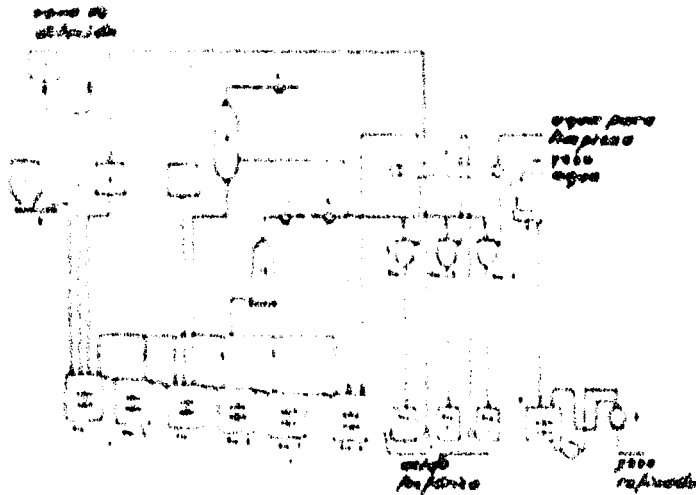
En este proceso la recristalización, a la forma de dihidrato, toma lugar a 140 a 150°F por circulación de la suspensión de reacción a través - de los tanques de enfriamiento y envejecimiento. Un evaporador enfriador - concentra continuamente la suspensión que va del tanque de envejecimiento - al de enfriamiento. En este procedimiento se obtienen velocidades de cristalización grandes y partículas de yeso grandes, ahorro en el costo del equipo debido a que el tamaño del recipiente se reduce.

La separación del ácido fosfórico, como un producto de 30% de P₂O₅, toma lugar en un filtro horizontal a vacío. La torta del filtro se lava - primero con ácido diluido recirculado y posteriormente con agua.

D.- Proceso NIPPON KOKAN

En este proceso japonés se desarrolla comercialmente la producción de un yeso de alta calidad vendible. Está basado sobre el trabajo original de Hori y Murakami. Este proceso es similar a los ya descritos en el que - el semihidrato es recristalizado al dihidrato. Las ventajas son que tiene el yeso de una alta calidad como subproducto y un rendimiento mayor que el proceso al dihidrato.

A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso.



- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| 1.- tolva de mineral fosfórico fino | 10.- torre de agua de limpieza |
| 2.- alimentador constante | 11.- soplador |
| 3.- ácido sulfúrico sin diluir | 12.- filtro de charolas |
| 4.- tanques de descomposición | 13.- recibidor a vacío |
| 5.- tanque de hidratación | 14.- tanque de estancamiento |
| 6.- ácido fosfórico diluido | 15.- repulpador |
| 7.- centrado | 16.- limpieza de yeso |
| 8.- torre de enfriamiento a vacío | 17.- bomba |
| 9.- bomba de vacío | 18.- separador centrífugo |

Descripción del proceso: 1.- La roca fosfórica pulverizada y pesada, ácido sulfúrico de 70%, ácido fosfórico recirculado y una pequeña cantidad de sílice se agregan continuamente al tanque de descomposición 1. La roca fosfórica se descompone en ácido fosfórico y yeso semihidratado bajo condiciones de operación controladas. La descomposición puede efectuarse de 2 a 3 horas en los tanques de descomposición.

2.- El ácido fosfórico y el yeso semihidratado se transfieren por derrame al tanque de hidratación. El yeso semihidratado se transforma al dihidratado en los tanques de cristalización e hidratación bajo condiciones adecuadas controladas para mantener el yeso en un estado estable. Para mantener el yeso dihidratado en forma estable es necesario transferir el ácido fosfórico y la suspensión del dihidrato a un enfriador de vacío, para enfriarlo y recircularlo al tanque de hidratación 1. Posteriormente se agrega una pequeña cantidad de alcohol al tanque de hidratación 1 para que se formen cristales de yeso dihidratado en la forma y tamaño convenientes.

3.- El ácido fosfórico y la suspensión de yeso dihidratado se separan y la torta del yeso se lava dos o tres veces con ácido fosfórico diluido y finalmente con agua. El ácido fosfórico, separado en un filtro de charolas, se envía a almacenamiento.

4.- Los gases generados en el proceso de descomposición, de enfriamiento de la suspensión y de filtración, se lavan y se enfrían en la torre y posteriormente se expulsan a la atmósfera.

8.- Proceso 1127

Post ha patentado un proceso (U.S.P. 2, 835, 264 de 1959 asignado a Chemical Construction Corporation) el cual relaciona la fabricación del ácido fosfórico por digestión de la roca fosfórica en solución acuosa de ácido fosfórico concentrado y precipitación del sulfato de calcio semihidratado de la solución resultante de fosfato monoclásico. El invento está dirigido particularmente a los métodos de obtención de un sulfato de calcio semihidratado para mejorar la filtrabilidad y el lavado en el proceso.

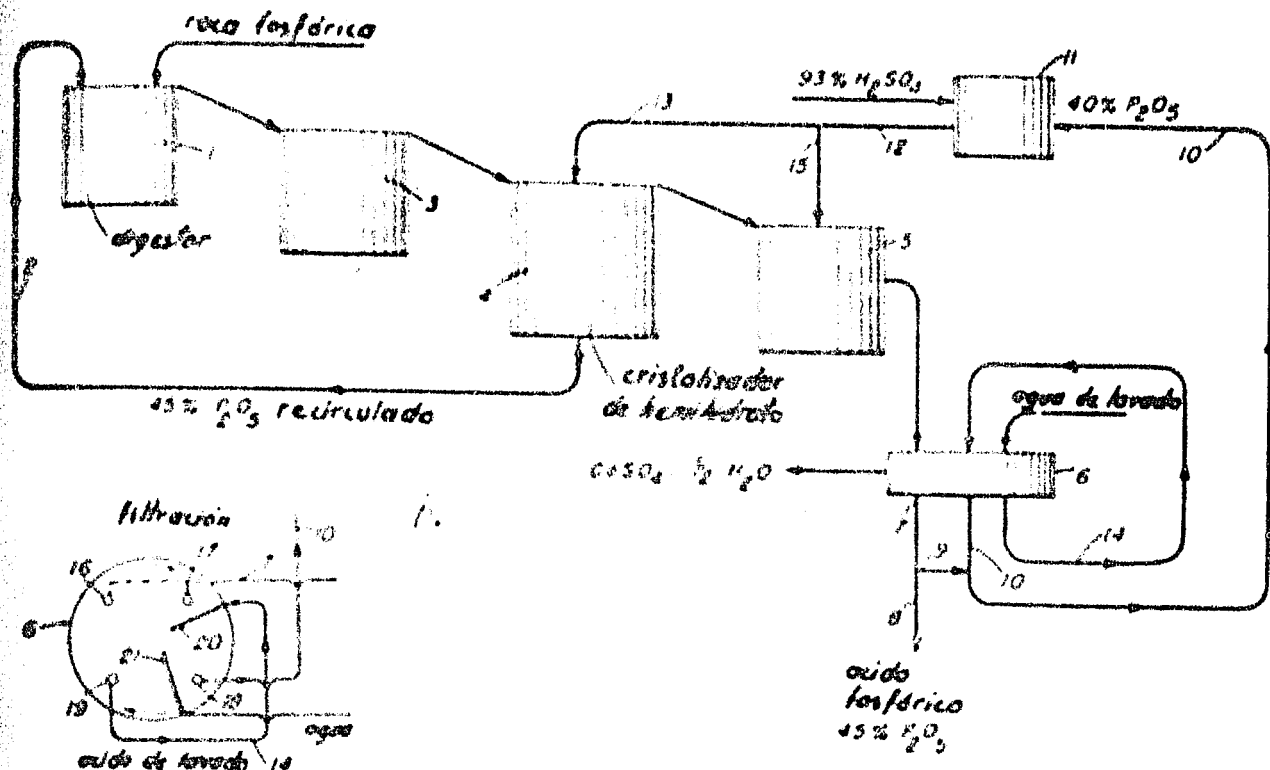
Para obtener ácido fosfórico de concentración de 40 a 50% de P_2O_5 o mayor, roca fosfórica sólida se digiere en ácido fosfórico acuoso concentrado para formar una solución de fosfato monoclásico del cual el ácido fosfórico libre se libera por la adición de ácido sulfúrico. Para obtener una liberación completa del fosfato de la roca en un mínimo de tiempo, la digestión generalmente se lleva a cabo a temperaturas elevadas de alrededor de 176°F o mayores, bajo estas condiciones la adición de ácido sulfúrico resulta en la formación de una suspensión de sulfato de calcio en forma de cristales semihidratados en una solución acuosa de ácido fosfórico concentrado. El principal objetivo del proceso es dar un método para la formación de sulfato de calcio semihidratado que de como resultado una mejora en la filtrabilidad y lavado para obtener un rendimiento mayor.

El principal factor en la formación de cristales de sulfato de calcio semihidratado fáciles de filtrar, es el control de la relación de ácido sulfúrico a fosfato monoclásico en el cristalizador de semihidrato, cuando se emplea aún de un cristalizador será en el primero. La cantidad introducida de ácido sulfúrico deberá ser poco menos que la equivalente estequiométrica al contenido de calcio o al fosfato monoclásico presente; esta deficiencia se deberá mantener dentro de límites estrechos, en el cual el intervalo es de 1.5 a 34 y preferiblemente de 1.8 a 26 menor que lo necesario.

Cuando la deficiencia de ácido sulfúrico se encuentra en el intervalo menor a 1.54 se forman cristales que presentan la forma de aglomerados dentados y son difíciles de lavar. Cuando la deficiencia se encuentra en el intervalo superior a 34 se forman cristales en forma de barras que son difíciles de filtrar. Los cristales que se forman en el intervalo de concentración adecuado tienen la forma de aglomerados compactos que son fáciles de filtrar y requieren un mínimo de agua de lavar. La velocidad de rehidratación de los cristales de sulfato de calcio semihidratado, en el intervalo adecuado es muy lenta.

A temperaturas lo suficientemente altas se asegura la formación de sulfato de calcio semihidratado el cual es necesario para la primera recristalización; varía de acuerdo a la concentración del ácido fosfórico empleado. Para una concentración de 40% de P_2O_5 la temperatura óptima de operación es de 194 a 221°F; con concentraciones mayores de ácido fosfórico se puede trabajar con una temperatura ligeramente menor, hasta 176°F. Se prefiere que la concentración de sólidos en la suspensión sea de 20 a 30%.

A continuación se muestra el diagrama de flujo de este proceso.



El sistema de digestión consiste de uno o más tanques digestores con agitación adecuada. La roca fosfórica sólida, 75% malla 200, se alimenta continuamente al digestor 1 junto con una corriente de ácido fosfórico concentrado recirculado. El contenido del tanque 1 pasa por derrame a un segundo tanque de digestión 3, en donde se completa la disolución del fosfato tricálcico de la roca dando como resultado una solución de fosfato mono-cálcico que fluye por derrame al cristalizador 4 de semihidrato. El ácido sulfúrico, preferiblemente mezclado con el ácido fosfórico recirculado, se agrega a la solución de fosfato mono-cálcico en el cristalizador 4.

Una parte de la suspensión se recircula a través de la línea 2 al digestor 1 para emplearla en la digestión de roca fosfórica y el resto pasa por derrame a un segundo cristalizador 5 en donde se completa la formación y cristalización de sulfato de calcio semihidratado. Posteriormente pasa a un filtro 6 en donde se separa el ácido fosfórico concentrado y los cristales de sulfato de calcio, por filtración y lavado. El ácido fosfórico concentrado sale del filtro a través de la línea 7 y una parte es extraída por la línea 8 como producto final y otra parte fluye por la línea 9 para mezclarse con ácido fosfórico diluido que sale del filtro como agua de lavado. La solución de ácido fosfórico pasa a través de la línea 10 a un tanque mezclador 11 en donde se mezcla con ácido sulfúrico. La mezcla de ácidos pasa de este tanque a los cristalizadores 4 y 5.

En la figura b aparece una vista superior del filtro horizontal rotatorio que consiste de una charola circular que gira por medio de una cada motoriz en la dirección que muestran las flechas. El filtro está dividido en cuatro secciones 16, 17, 18 y 19. La sección 16 y 17 son las conexio-

-ses de descarga de filtrado a través de la línea 7. Las salidas 18 y 19 son las secciones de lavado provistas con tuberías de aspiración 20 y 21. - El ácido de lavado se suministra a la tubería 20 y el agua se suministra a la tubería 21. El licor obtenido de la primera sección de lavado es ácido fosfórico diluido y su concentración aumenta hasta 30 y 40% de P_2O_5 al mezclarse con el filtrado primario de la tubería 9.

El filtro 6 cuenta con una tela filtro que cubre la charola circular. Debe entendiarse que el tamaño y la forma de los cristales de sulfato de calcio semihidratado en la suspensión tiene un efecto importante sobre la velocidad de filtración y la cantidad de agua que se vaya a emplear para el lavado. La cantidad de agua de lavado afectará la concentración del ácido que se produce y también la recuperación del P_2O_5 de la roca.

La temperatura y la concentración del ácido fosfórico mantenidas en los digestores 1 y 3, para obtener una rápida y completa disolución de todo el fosfato tricálcico contenido en la roca fosfórica molida es conveniente que se mantenga en un intervalo de 194 a 212°F y a una concentración de 45 a 50% de P_2O_5 .

Con estas condiciones de operación se puede obtener una disolución completa en 8 a 10 min., como tiempo de residencia en cada uno de los tanques. Algunas veces el tiempo de residencia se prefiere que sea mayor para asegurar una completa extracción de las partículas mayores de la roca fosfórica.

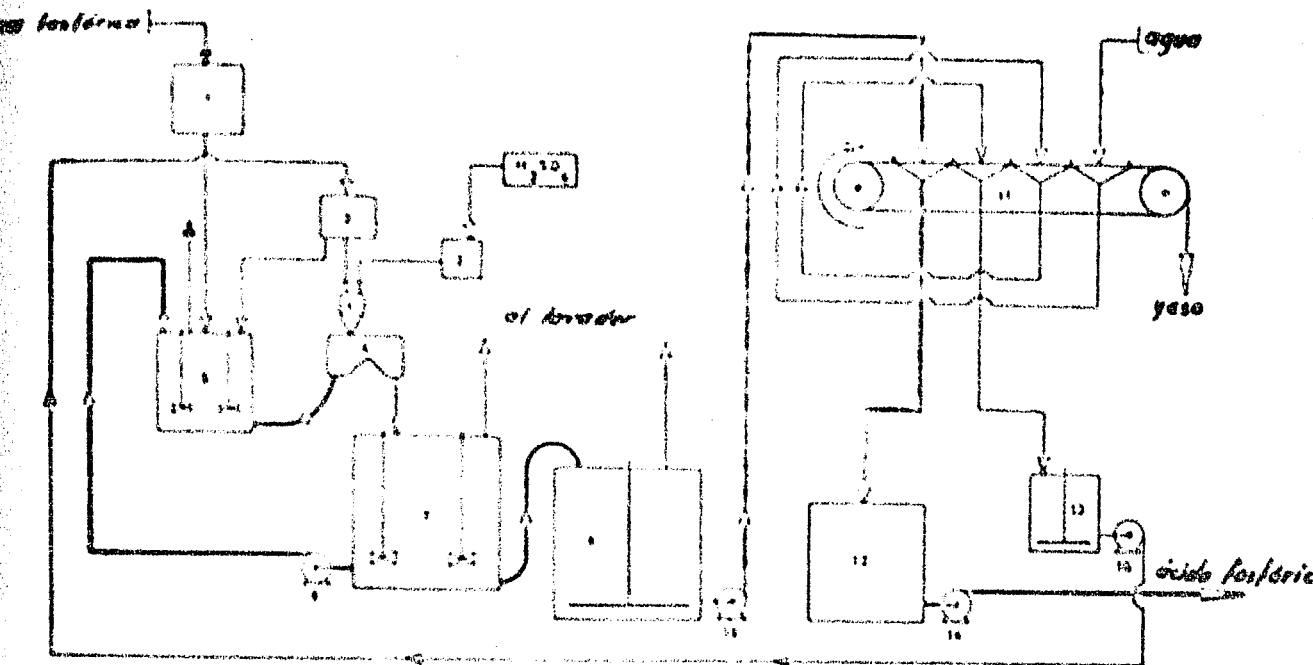
Las condiciones que se deben mantener en el segundo cristalizador 5 no son tan críticas; se agrega un exceso de 1 a 2% de ácido sulfúrico para asegurar la precipitación completa de todo el calcio disuelto a excepción del que permanece en solución por la solubilidad del sulfato de calcio a la temperatura deseada. Cerca del 85 a 90% del sulfato de calcio semihidratado cristaliza en el cristalizador 4, el resto se produce en el cristalizador 5, por tal motivo el tipo de cristales en este recipiente no es materia que afecte al proceso.

F.- Una planta para la CONVERSION DE LA ANHIDRITA

El proceso para la conversión de la anhídrita a semihidrato se muestra en la siguiente figura.

1.- Mezclador intermitente 2.- Rotámetro 3.- Caja de distribución
4.- Mezclador 5.- Tanque de reacción 6.- Derrame 7.- --
Tanque de reacción 8.- Tanque de alimentación del filtro 9.-10.- --
Bomba de suspensión 11.- Filtro de banda de hule Landskrona 12.- Tanque de producto ácido
13.- Tanque para recirculación 14.- Bomba de ácido
15.- Bomba de recirculación.

La roca fosfórica se mide en un pesador intermitente automático, - el ácido sulfúrico se mide en un rotámetro el cual está conectado con una válvula de control automática para mantener un flujo constante y el ácido fosfórico de la última sección de lavado del filtro se mide por una caja de distribución, antes de ser agregados al primer reactor 5.



La estación de reacción consiste de 3 reactores con agitadores y con respiradores de espuma en el primero y segundo. El torcer tanque reactor se emplea únicamente como tanque alimentador del filtro, parcialmente trabaja a medio volumen y tiene un agitador de paletas.

Los materiales de construcción de los tanques de reacción son: acero, recubrimientos de hule y neopreno, capa de ladrillo a prueba de ácido y capa de ladrillo de carbón. Las flechas de los agitadores son de acero recubierto con hule y los impulsos son de una aleación a prueba de ácido. La suspensión de acanhidrato no se puede bombear con una bomba con trífuga debido a que los cristales se pueden triturar con el impulsor que gira a alta velocidad. Para evitar que los cristales se dañen se emplean bombas de presión de aire, construidas de acero recubierto con hule y neopreno, debido a la alta temperatura.

La temperatura se mantuvo entre 203 y 212°F, cuando se comenzó el proceso se calentó con vapor hasta alcanzar esta temperatura.

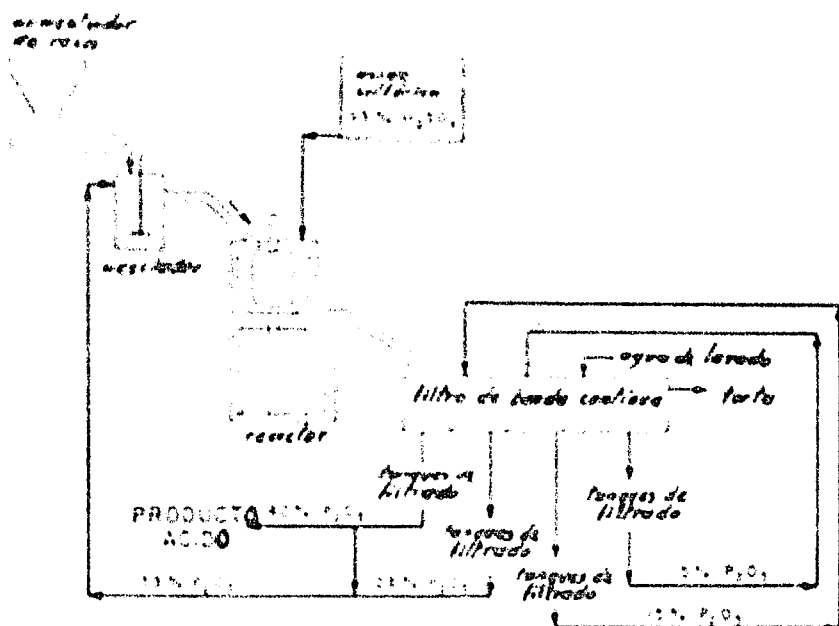
El contenido de ácido sulfúrico en el licor madre es de 3 a 3.5% en peso y la concentración del ácido fosfórico recirculado es de cerca de 37% de P_2O_5 .

Las pérdidas de P_2O_5 soluble en agua de la torta del filtro fueron cercanas a 3.8% del total de P_2O_5 .

G.- Proceso de Espuma de la TVA

La Tennessee Valley Authority ha desarrollado un método para producir ácido fosfórico y sulfato de calcio hemihidratado. El producto ácido -

que proviene del filtro contiene al rededor de 40% de P_2O_5 comparado con 30% que se obtiene del proceso convencional. El ácido sulfúrico es - reacciona en la parte superior de la suspensión. El sulfato de calcio se produce en la forma de agregados de un hidrato estable con buenas características de filtración. La agitación se proporciona empleando un agitador del tipo de escuadra que gira lentamente. El tiempo de retención en el reactor está en el intervalo de 30 a 60 min.. Las temperaturas máximas son del orden de 225 a 235°F. Se han obtenido eficiencias de extracción hasta de 97% y una recuperación del P_2O_5 en la roca de 94%. El desagregado con éxito de este proceso resulta en inversiones menores para el equipo y un producto ácido de concentración adecuada para emplearlo en procesos de fertilizantes sin una concentración posterior.



La roca finamente molida, al rededor de 75 μ a través de malla 200, se alimenta continuamente a un tanque de premezclado por medio de un alimentador de banda. La roca se trata con ácido fosfórico de recirculación, que contiene de 30 a 32% de P_2O_5 . El ácido recirculado se obtiene agregando una porción del producto ácido al filtrado del primer ciclo de lavado de la etapa de filtración, la cual normalmente contiene 28% de P_2O_5 . Se aplica una agitación vigorosa en el premezclado por medio de un agitador de turbinas. El tiempo de retención en la etapa de premezclado es de 5 a 10 min.

La suspensión de premezclado fluye por gravedad al reactor (ver la figura) se forma una capa de espuma en la parte superior del licor que se encuentre en el reactor, por la reacción entre la roca fosfórica y el ácido. Su espesor se controla por el uso de un antisespumante el cual se agrega continuamente a la suspensión en el premezclador, por medio de una bomba separada que actúa por medio de un medidor de conductividad eléctrica. La suspensión de premezclado se alimenta al reactor a través de un pozo de

alimentación que es concéntrica con la flecha del agitador, que se extiende a través de la capa de espuma y fluye hacia un pigto de distribución montado sobre la flecha del agitador a 2 pulg., por abajo del extremo de la pared de alimentación.

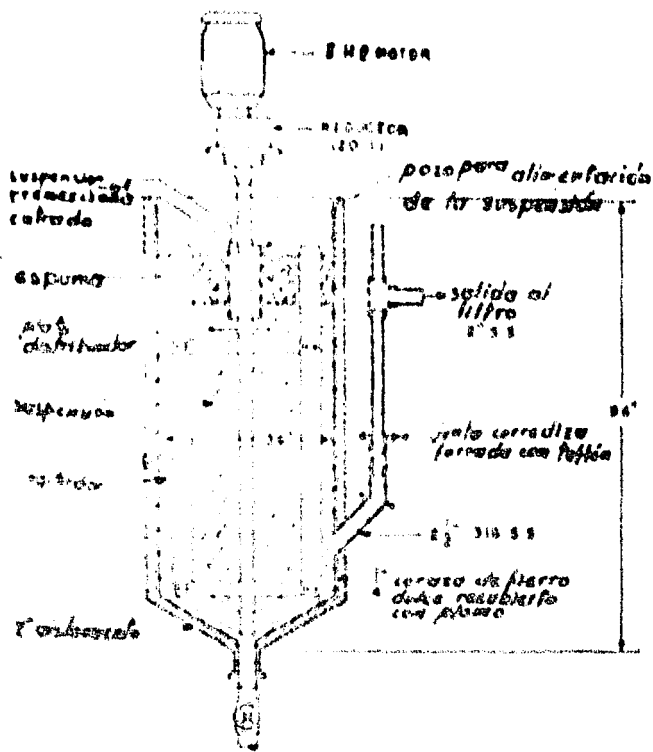
La interfase entre la suspensión y la capa de espuma se mantiene a un nivel de 5 a 9 pulg. por encima de la parte inferior del pozo de alimentación, de modo que el licor que no hace contacto directo con el cuerpo de la espuma. El licor y la espuma en el reactor no agitan suavemente por medio de un agitador del tipo de compuerta que gira suavemente. El ácido sulfúrico se espesara o se gotea directamente en la superficie de la espuma a través de una boquilla del tipo de ventilador o a través de un tubo distribuidor perforado. El licor que ya reaccionó se descarga por la parte inferior del reactor a través de una descarga vertical interna que es ajustable a una altura para permitir una variación de la profundidad del licor en el reactor y una variación en el tiempo de retención sin cambio en la velocidad de alimentación.

La suspensión del reactor se descarga por gravedad a un filtro de banda continua. La tela del filtro es de polipropileno de un solo filamento. El filtro está equipado para tres lavados a contracorriente. Esto mejora la recuperación del P_2O_5 de la torta soluble en agua. En la filtración se emplea un eyector para obtener vacío, los tanques que reciben el filtrado están colocados entre el filtro y el múltiple de vacío. Los recipientes de filtrados descargan en tanques de retención separados.

El agua de lavado se suministra en una relación de 0.8 a 1.3 lb/lb de roca alimentada. El agente antisuspumante empleado es ácido oleico sulfonado.

Las temperaturas promedio en el proceso son: Licor en el procesador, de 115 a 135°F; interfase suspensión espuma en el reactor de 225 a 240°F; suspensión en el reactor, de 215 a 240°F; suspensión descargando al filtro, de 200 a 210°F.

Uno de los factores más importantes que influyen para una buena extracción del P_2O_5 de la roca son; el contenido de sulfato en la fase líquida de la suspensión del reactor y la relación de velocidad de alimentación de la roca a área seccional del reactor. De acuerdo a las pruebas hechas a



distintos niveles de sulfato mostrarán que los mejores resultados se obtuvieron cuando el contenido de SO_4 en la fase líquida de la suspensión se encuentra en el intervalo de 0.5 a 1.5%. Cuando el contenido de sulfato fue extraordinariamente bajo (de 0.5 a 0.2%), el aglomerado de hidrato fue más pequeño que el usual, las cristales individuales no encontraron presiones y las velocidades de filtración y la eficiencia de filtración son apreciablemente bajas. Las eficiencias de extracción no se afectaron con niveles bajos de sulfato.

Se encontró, de acuerdo a las pruebas efectuadas, que la relación de alimentación de roca a área superficial del reactor la más adecuada es de 70 lb/hr /ft² (varía de acuerdo a la capacidad del reactor). Cuando la relación de alimentación a área superficial se aumentó de 70 a 100, la ebullición en el reactor fue mucho más violenta y la agitación en la zona de espuma fue mucho más vigorosa. La suspensión resultó mucho más viscosa, las eficiencias de extracción resultaron menores y las velocidades de filtración disminuyeron.

En otras pruebas, el ácido sulfúrico fue diluido con una porción de ácido recirculado. La relación de ácido recirculado a roca más apropiada fue de 2 lb/lb de roca. Para disminuir la concentración del ión sulfato cerca del punto de introducción y mantener el balance de agua en el sistema sin reducir la cantidad de agua disponible para el lavado de la torta del filtro, cerca del 75% del ácido recirculado se empleó en la etapa de premezclado y 25% para diluir el ácido sulfúrico. La mezcla de ácidos resultantes, conteniendo al rededor de 55% de H_2SO_4 y 45% de P_2O_5 , no dio mejores resultados comparados con los que se obtuvieron cuando se empleó ácido sulfúrico al 93% sin diluir.

Las principales ventajas del proceso de espuma son la producción de ácido de 40% de P_2O_5 y los requerimientos de un equipo de reacción más pequeño debido a un tiempo de reacción menor. Si se desea una concentración menor del ácido, el tamaño del equipo de evaporación requerido será menor. Una investigación preliminar indica que el costo de la inversión para una planta de espuma es de 20 a 25% menor y que el costo para la evaporación es de 25 a 30% menor que para una planta convencional. Los costos de operación son aproximadamente los mismos que para una planta de proceso convencional.

OTROS PROCESOS DE VIA HUMEDA

CONSIDERACIONES GENERALES

Por razones obvias el ácido sulfúrico ha sido el ácido más importante comercialmente empleado para la acidulación de la roca fosfórica. La acidulación con ácido sulfúrico produce como subproducto sulfato de calcio, el cual es insoluble y puede fácilmente eliminarse por filtración u otros métodos mecánicos. La acidulación con otros ácidos industriales, tales como nítrico y clorhídrico, producen como subproducto una sal soluble la cual tendrá que eliminarse por otros métodos.

A.- Acidulación con clorhídrico.- En muchas partes del mundo el ácido clorhídrico puede obtenerse como subproducto de bajo costo. En efec-

diferentes niveles de sulfato mostrarán que los mejores resultados se obtuvieron cuando el contenido de SO_4 en la fase líquida de la suspensión se encuentra en el intervalo de 0.5 a 1.5%. Cuando el contenido de sulfato fue extraordinariamente bajo (de 0 a 0.5%), el aglomerado de hemihidrato fue -- más pequeño que el usual, más cristales individuales se encontraron presen- tes y las velocidades de filtración y la eficiencias de filtración son apr- ciablemente bajas. Las eficiencias de extracción no se afectaron con nive- los bajos de sulfato.

Se encontró, de acuerdo a las pruebas efectuadas, que la relación - de alimentación de roca a área seccional del reactor la más adecuada es de 70 lb/hr /ft² (varía de acuerdo a la capacidad del reactor). Cuando la re- lación de alimentación a área seccional se aumentó de 70 a 100, la obulli- ción en el reactor fue mucho más violenta y la agitación en la zona de espu- ma fue mucho más vigorosa. La suspensión resultó mucho más viscosa, las e- ficiencias de extracción resultaron menores y las velocidades de filtración disminuyeron.

En otras pruebas, el ácido sulfúrico fue diluido con una porción de ácido recirculado. La relación de ácido recirculado a roca más apropiado - fue de 2 lb/lb de roca. Para disminuir la concentración del ión sulfato -- cerca del punto de introducción y mantener el balance de agua en el sistema sin reducir la cantidad de agua disponible para el lavado de la torta del - filtro, cerca del 75% del ácido recirculado se empleó en la etapa de premez- clado y 25% para diluir el ácido sulfúrico. La mezcla de ácidos resultant- e, conteniendo al rededor de 58% de H_2SO_4 y 12% de P_2O_5 , no dió mejores - resultados comparados con los que se obtuvieron cuando se empleó ácido sul- fúrico al 93% sin diluir.

Las principales ventajas del proceso de espuma son la producción de ácido de 40% de P_2O_5 y los requerimientos de un equipo de reacción más pe- queno debido a un tiempo de retención menor. Si se desea una concentración menor del ácido, el tamaño del equipo de evaporación requerido será menor. Una investigación preliminar indica que el costo de la inversión para una - planta de espuma es de 20 a 25% menor y que el costo para la evaporación es - ría de 25 a 30% menor que para una planta convencional. Los costos de ope- ración son aproximadamente los mismos que para una planta de proceso convenc- cional.

OTROS PROCESOS DE VIA HUMEDA

CONSIDERACIONES GENERALES

Por razones obvias el ácido sulfúrico ha sido el ácido más impor- tante comercialmente empleado para la acidulación de la roca fosfórica. - La acidulación con ácido sulfúrico producen como subproducto sulfato de -- calcio, el cual es insoluble y puede fácilmente eliminarse por filtración u otras métodos mecánicos. La acidulación con otros ácidos industriales, tales como nítrico y clorhídrico, producen como subproducto una sal solu- ble la cual tendrá que eliminarse por otras técnicas.

A.- Acidulación con clorhídrico.- En muchas partes del mundo el á- cido clorhídrico puede disponerse como subproducto de bajo costo. En efec-

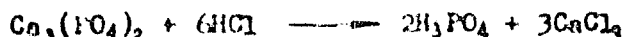
-to, la disposición de ácido clorhídrico como subproducto es un factor importante en los estudios de localización de plantas de procesos de cloración.

También, en algunas partes del mundo, la zona cáustica tiene un gran mercado en donde el cloro no lo tiene y no es posible construir una planta eficiente de cloro/soja a menos que se encuentre una aplicación para el cloro. La conversión del cloro a ácido clorhídrico devolvió al cloro, sin embargo, en ciertos casos se puede justificar. Otra ventaja es el hecho de que la acidulación con ácido clorhídrico y una subsiguiente extracción con solvente puede producir un producto de grado alimenticio, competitivo con el ácido de horno. También, el tiempo de lixiviación se reduce considerablemente, la roca no se tiene que molar finamente como se requiere para una digestión con ácido sulfúrico. Se requiere un equipo menor para filtración y evaporación. Puede emplearse minerales de bajo grado.

B.- Acidulación con ácido nítrico.- La situación es diferente. El ácido nítrico es un poco más caro que el ácido sulfúrico y también se requiere más ácido nítrico que ácido sulfúrico en la obtención de ácido fosfórico. Sin embargo, la situación no es totalmente mala ya que el nitrato de calcio tiene un valor como fertilizante por virtud de su contenido de nitrógeno. El nitrato de calcio es por sí mismo bastante higroscópico.

3 - 4.- ACIDULACION CON ACIDO CLORHIDRICO

La adición de ácido clorhídrico a la roca fosfórica resulta en una serie de reacciones complejas, que se complican con las impurezas presentes. La principal reacción es:



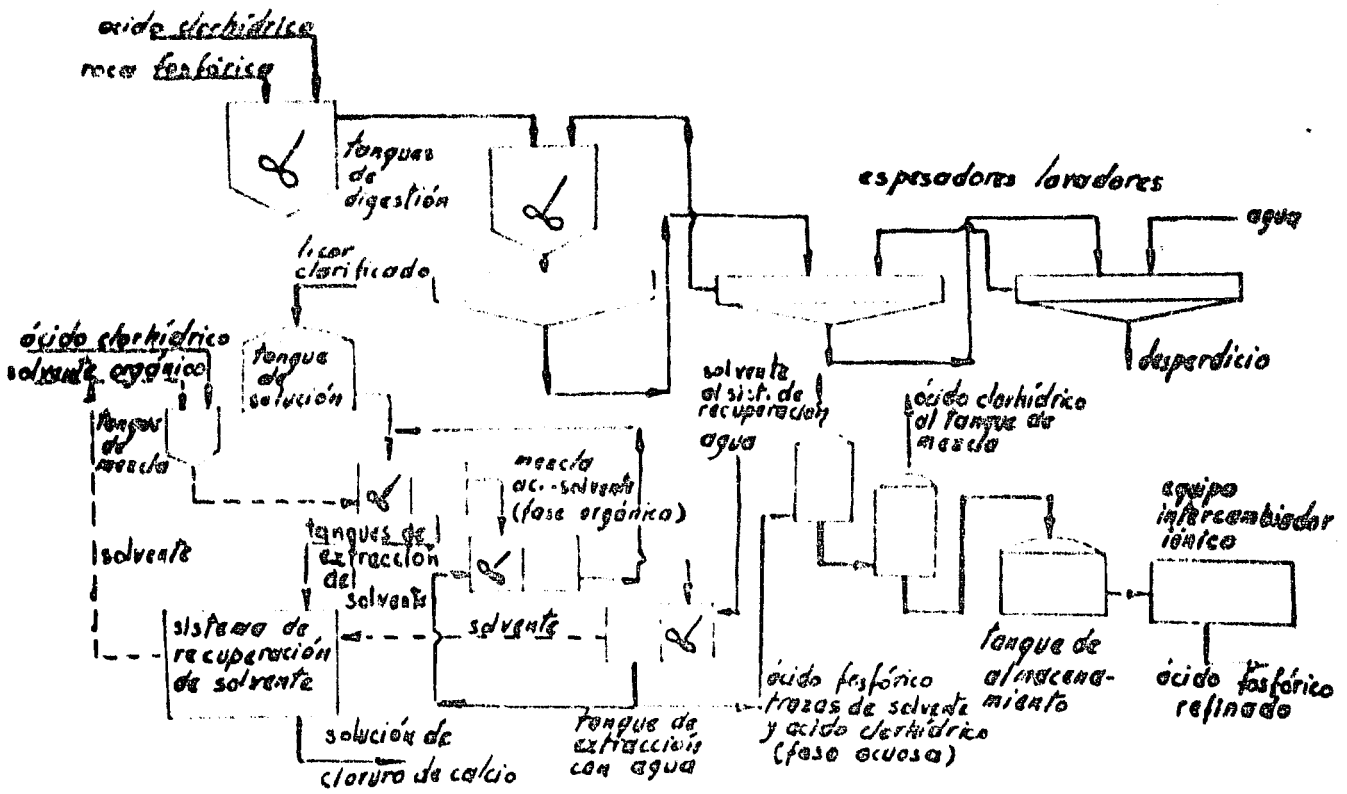
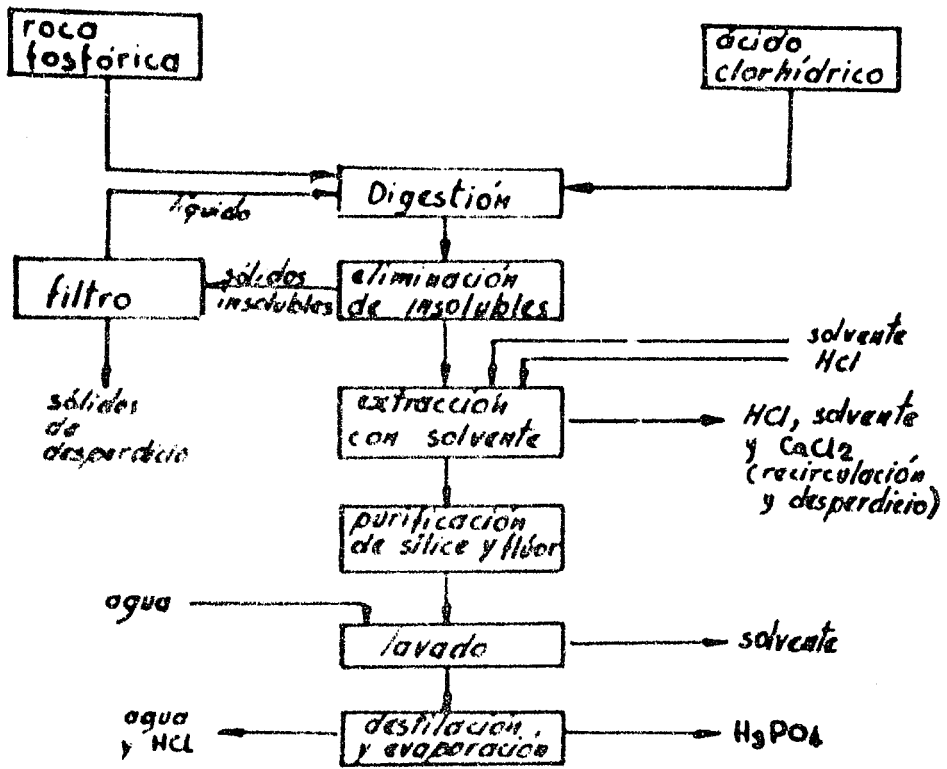
Varios procesos se han sugerido para la descomposición del fosfato de calcio con ácido clorhídrico. Algunos de ellos conducen a la formación de mezclas de fosfato de calcio, cloruro de calcio y ácido fosfórico que no tienen aplicación comercialmente. Hasta hace poco se encontró un método que logra la descomposición completa del fosfato con ácido clorhídrico y la recuperación del ácido fosfórico.

A.- Proceso ISRAEL MINING INDUSTRIES

El proceso ha sido desarrollado en Israel por Abraham Baniel, Ruth Blumberg y Alexander Alon (U.S.P. 3, 311, 450 de 1967). El proceso incluye la disolución de la roca fosfórica con ácido clorhídrico y posteriormente la extracción con un solvente que puede ser alcohol con 4 a 5 átomos de carbono, una cetona o una acida orgánica. El solvente se recupera por destilación o evaporación. A continuación se muestran dos diagramas de flujo del proceso.

El invento está basado sobre la nueva observación de que el ácido fosfórico libre puede distribuirse entre dos fases constituidas, respectivamente, por un líquido acuoso y un solvente adecuado seleccionado, si la fase acuosa contiene una cantidad substancial de cloruro de calcio. En este caso una parte substancial del ácido fosfórico se toma por la fase solvente.

Algo de agua acompaña al ácido fosfórico en la fase solvente, pero únicamente las cantidades despreciables de solvente se encuentran en la fase acuosa.



El invento consiste en un proceso para la separación del ácido fosfórico acuoso, en donde el fosfato tricálcico se descompone con ácido clorhídrico en un sistema de reacción acuosa, preferiblemente con un exceso de ácido clorhídrico. El ácido fosfórico libre se extrae de la mezcla de reacción acuosa por medio de un solvente que sea capaz de disolver al ácido fosfórico concentrado y que tenga una miscibilidad limitada con el agua, aún en la ausencia de ácido fosfórico y en la presencia de éste con cloruro de calcio. La fase solvente se separa de la fase acuosa, el ácido fosfórico concentrado se separa del solvente y este último se recupera.

La extracción no puede llevar a cabo en forma intermitente o en forma continua. En forma intermitente con repetidas extracciones y en forma continua a contracorriente, en cascada o cualquier forma adecuada.

Es una ventaja del proceso que la separación de fases se lleve a cabo sin filtración. La materia insoluble presente en la roca fosfórica forma una suspensión que se sienta lentamente y es difícil de filtrar. En el proceso, la suspensión de la materia insoluble se trata como una fase líquida y se sujeta directamente a la extracción con el solvente. La separación de fases es rápida y difícilmente la materia sólida pasa a la fase solvente, y por lo tanto puede eliminarse fácilmente por asentamiento y decantación.

Los solventes capaces de disolver al ácido fosfórico generalmente también disuelven al ácido clorhídrico y al fosfato monocálcico. Por lo tanto, si la descomposición se efectúa con un exceso de ácido clorhídrico el exceso aparecerá en la fase solvente. Si se emplea una deficiencia de ácido clorhídrico, se formará fosfato monocálcico que también aparecerá en el solvente. El fosfato monocálcico presente en el solvente puede descomponerse por la adición de ácido clorhídrico acuoso y por lo tanto separar el cloruro de calcio por una extracción posterior empleando una fase acuosa. Sin embargo, es recomendable operar con un exceso de ácido clorhídrico y evitar el paso de la sal de calcio a la fase solvente.

Existen varios métodos para recuperar el ácido fosfórico de la fase solvente. Un método es mezclando el extracto solvente con un segundo solvente, por ejemplo benceno u otro solvente de hidrocarburos, generalmente un solvente que sea miscible con el primero pero que no sea miscible con ácido fosfórico acuoso. Por esta operación se crea un nuevo sistema de dos fases, una fase consiste de todo el ácido fosfórico y el exceso de ácido clorhídrico y la otra fase es la mezcla de los dos solventes. El ácido clorhídrico de la fase acuosa se puede eliminar por destilación o desprendimiento empleando aire caliente u otro gas. La mezcla de solventes se puede sujeta a una destilación fraccionada.

Otro método es la extracción directa del solvente original por destilación, en donde ácido fosfórico acuoso concentrado se obtiene como residuo mientras que el solvente y el ácido clorhídrico desprendidos se pueden coleccionar por separado.

Se obtienen recuperaciones del 96 al 98% del P_2O_5 originalmente presente en la roca. Bajo condiciones óptimas del proceso, las pérdidas de ácido clorhídrico (aparte de la cantidad consumida en cloruro de calcio) pueden ser despreciables.

El ácido fosfórico que se obtiene es de una pureza mayor que el que se obtiene en el proceso convencional. Únicamente algo de metales pesados, tales como fierro, cromo y uranio se extraen junto con el ácido clorhídrico. Al licuarse de hidrógeno junto con el exceso de clorhídrico se separa del ácido fosfórico en la etapa de recuperación del solvente.

Una modificación reciente al proceso es tratar a la fase solvente con agua de lavado para extraer el ácido, el cual posteriormente se concentra, en el solvente quedan parte del fósforo y del silicio que fueron arrastrados. Se encontró que el silicio y el fósforo pueden eliminarse del extracto solvente al se agrega sales de sodio o potasio; después de la separación de los fluorosilicatos, una subsecuente separación del solvente nos da el ácido fosfórico junto con el ácido clorhídrico.

La roca fosfórica junto con el ácido clorhídrico se dejan reaccionar en el digestor hasta que prácticamente toda la descomposición se completa; el licor resultante se pasa a una serie de espesadores en donde el lodo se asienta. El licor clarificado se recircula al digestor y los sólidos después de que se lavan se desechan.

El licor que se obtiene de los espesadores lavadores constituyen la mezcla de reacción acuosa, la cual posteriormente se pasa a una serie de mezcladoras asentaderas en donde se pone en contacto con el flujo a contracorriente del solvente, el ácido fosfórico y clorhídrico libre se extrae. Junto con el solvente puede agregarse una pequeña cantidad de ácido clorhídrico con el fin de que todo el calcio permanezca en la fase acuosa.

La cantidad de silicio y fósforo en el extracto solvente puede determinarse por análisis, la cantidad de sodio y potasio que se va a agregar al extracto solvente deberá ser la misma estequiométricamente para precipitar los fluorosilicatos de álcali. Después de la precipitación del fósforo y el silicio, el extracto solvente se lava con agua para transferir el ácido fosfórico y clorhídrico al medio acuoso. El solvente libre se recircula en el proceso. Los ácidos acuosos se separan y se concentran por destilación y evaporación.

Además de los alcoholes también pueden emplearse amidas orgánicas como solvente. Si una cantidad dada de n-butanol extrae 100 partes en peso de ácido fosfórico, la misma cantidad equivalente de N,N-di-n-butil acetamida extrae 175 partes en peso de ácido fosfórico del mismo licor. Lo cual nos indica que las amidas tienen un poder de extracción mayor que los alcoholes. Sin embargo, las amidas son sólidas a temperatura ambiente y no pueden emplearse por sí mismas en el proceso de extracción líquido-líquido; por lo tanto es necesario efectuar una mezcla con una cantidad conveniente con otro solvente para que el resultado sea un solvente líquido.

Las amidas empleadas tienen un poder de extracción mayor hacia el ácido fosfórico contenido en el licor de descomposición que los alcoholes y cetonas alicíclicas para el mismo propósito. Estas amidas pueden por lo tanto emplearse en cantidades relativamente pequeñas, por esta razón la concentración del ácido fosfórico y clorhídrico, en el extracto, es mayor que en el caso de los otros solventes antes mencionados. Esto tiene la ventaja de que la separación posterior del ácido clorhídrico del ácido fosfórico puede lograrse fácilmente por destilación.

El poder solvente de muchas de las sales varía marcadamente con la temperatura. Esta propiedad hace que pueda llevarse la extracción a una temperatura a la cual la solubilidad del ácido fosfórico en el solvente usado se incrementa, la separación posterior de las fases se logrará fácilmente variando la temperatura del extracto para reducir la solubilidad del ácido fosfórico y por lo tanto facilita su recuperación.

B.- Proceso DOW CHEMICAL COMPANY

La Dow Chemical tiene un proceso algo similar al proceso BI, sin embargo emplea como solvente un fosfato de trialquilo (preferiblemente fosfato de tributilo); aunque el fosfato de trialquilo tiene un precio mayor que los alcoholes empleados en el proceso BI y ellos pueden descomponerse bajo condiciones dadas, la recuperación del solvente es más simple de separar y recircular para una posterior extracción. El proceso se lleva a cabo de la siguiente manera: La roca fosfórica se acidula con ácido clorhídrico acuoso y el ácido fosfórico resultante se extrae con fosfato de trialquilo, la extracción del ácido fosfórico del extracto se logra empleando agua.

Para la acidulación de la roca fosfórica se emplea ácido clorhídrico 7 molar. En concentraciones menores de al rededor de 4 molar no es conveniente debido a que se tiene una extracción pobre del ácido fosfórico con el solvente. Un ácido clorhídrico de concentración mayor, al rededor de 8 molar, no es deseable debido a que se forma cloro fosfato de calcio.

Puede emplearse cualquier tipo de roca fosfórica. El tiempo de digestión varía de 5 a 60 min. Puede emplearse un tiempo de digestión mayor pero no es conveniente debido a que muchas impurezas presentes pueden disolverse.

Para la recuperación del ácido fosfórico, de la mezcla de reacción acuosa, se emplea como solvente fosfato de tributilo. Sin embargo, también puede emplearse etil propil butil fosfato, octil fosfato, trihexil fosfato, etil dioctil fosfato, tripentil fosfato y similares. La extracción puede llevarse a cabo en un sistema múltiple mezclador-agitador o en extractores a contracorriente, a temperaturas de al rededor de 50 a 77°F o monores por un periodo de al rededor de 5 a 1 minutos. La relación de solvente orgánico a mezcla de reacción acuosa se prefiere que sea de 3:1.

El ácido fosfórico se separa del extracto orgánico empleando agua desamineralizada, en una etapa múltiple a contracorriente. El tiempo de extracción puede variar de 5 a 10 min. La temperatura se prefiere que sea de 140 a 212°F. La relación de fases de agua a extracto no es crítica, aunque para alcanzar la máxima concentración del ácido fosfórico como producto es preferible que se emplee la mínima cantidad de agua necesaria para una extracción completa del ácido fosfórico de la fase orgánica.

El ácido fosfórico que se obtiene es de una alta pureza encontrándose se substancialmente libre de flúor y conteniendo únicamente una pequeña cantidad de cloruro de calcio como principal impureza.

B - 5.- ACIDULACION CON ACIDO NITRICO

La acidulación con ácido nítrico se ha empleado por cerca de 30 --

años, pero únicamente en la fabricación de mezclas de fertilizantes. El ácido que se obtenía no se había logrado refinar hasta el punto de que fuese un ácido puro, como se ha logrado últimamente en dos patentes que se han publicado y que son: Cattiker U.S.P. 3, 195, 980 y Frohlich U.S.P. 3, 205, 062 publicadas en 1965. El proceso utiliza la eliminación del flúor y una eliminación más completa del nitrato de calcio de lo que se había logrado en la producción de ácido fosfórico grado fertilizante. Para lograr la mayor ventaja, la acidulación con ácido nítrico deberá encontrarse unida a una planta de amoníaco con facilidades de ácido nítrico. Que tenga facilidades para la venta de nitrato de amonio, nitrato de calcio, nitrato de calcio y amonio y otros productos nitrogenados que son subproductos en la fabricación de ácido fosfórico.

Económicamente, este proceso es competitivo con el proceso convencional de acidulación con ácido sulfúrico, cuando se une a una planta que produce compuestos nitrogenados y amoníaco.

El proceso básico se puede separar en 4 partes:

- 1.- Acidulación de la roca con eliminación del flúor.
- 2.- Eliminación del nitrato de calcio por cristalización.
- 3.- Eliminación del calcio y nitrato residuales y la concentración del producto.
- 4.- Conversión del nitrato de calcio tetrahidratado en un fertilizante nitrogenado que se pueda vender, generalmente nitrato de amonio.

La producción de ácido fosfórico con ácido nítrico está basada en los siguientes conceptos:

a.- El flúor de la roca no debe eliminarse en las primeras etapas del proceso por algún medio que no produzca contaminación del ácido fosfórico final.

b.- El nitrato de calcio tetrahidratado deberá eliminarse por cristalización, observando las condiciones óptimas del proceso; esto es necesario para mantener el ácido sulfúrico requerido para la eliminación del calcio residual en un mínimo absoluto.

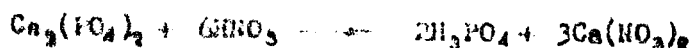
c.- El nitrato residual deberá eliminarse evitando una temperatura alta de destilación del ácido fosfórico y nítrico contaminados con compuestos de flúor, para evitar la corrosión.

d.- El nitrato de calcio tetrahidratado debe convertirse económicamente a nitrato de amonio y separarlo del carbonato de calcio con el fin de obtener un fertilizante con un contenido alto de nitrógeno.

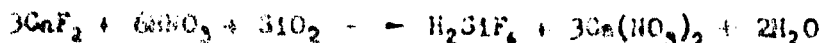
La acidulación consiste en mezclar roca fosfórica con ácido nítrico de concentración de 40 a 70%, preacidulado, con un exceso que puede ir de 10 al 100% basado en el contenido de ácido de calcio de la roca. El ácido nítrico se calienta por contacto a contracorriente con la salida del reactor. El calor de reacción aumenta la temperatura de la mezcla hasta el punto de ebullición para una operación auto-suficiente.

Las reacciones que tienen lugar son muchas y muy variadas, sin embargo

-go la principal es la siguiente:



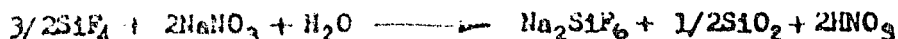
Las reacciones adicionales con la disolución de los fosfatos de hierro y aluminio para producir nitrato de hierro y aluminio y ácido fosfórico. El mecanismo de reacción del fluoruro de calcio con el ácido nítrico y la sílice no se ha aclarado todavía, aunque se cree que se forma ácido fluorosilícico el cual se descompone a alta temperatura dando tetrafluoruro de silicio y fluoruro de hidrógeno:



Para obtener una reacción completa del flúor se agrega una pequeña cantidad de sílice finamente dividido.

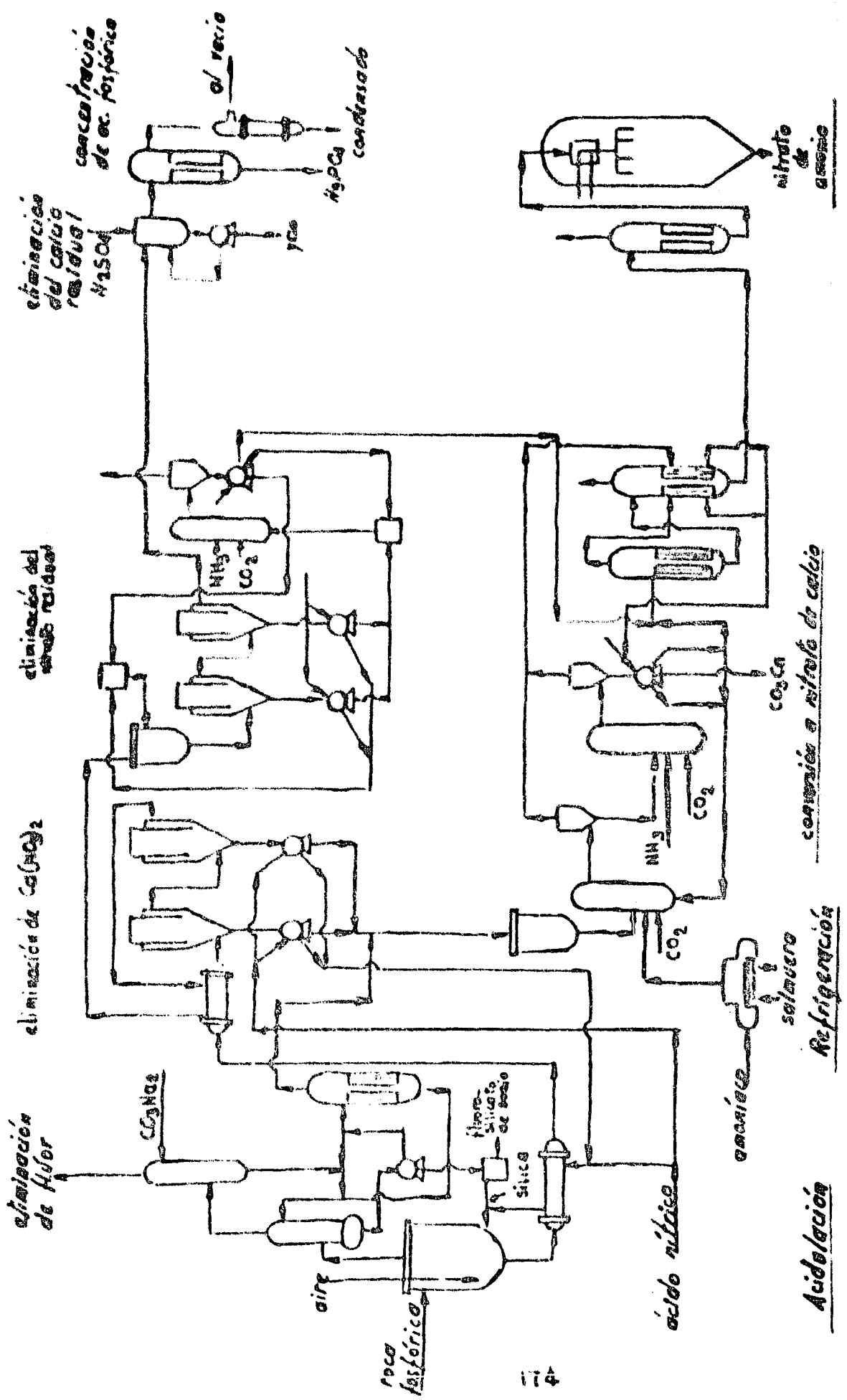
Además de pequeñas cantidades de sílice finamente dividido, también se agrega aire a la cámara de reacción. El aire reduce grandemente la tendencia a la formación de espuma en el líquido, especialmente si se emplea roca fosfórica sin calcinar. Además, el oxígeno del aire sirve como agente oxidante para convertir los productos de descomposición del ácido nítrico a óxido de nitrógeno que se puede recuperar más fácilmente. Una pequeña cantidad de descomposición del ácido nítrico y el dióxido de nitrógeno formado se reabsorbe rápidamente por el carbonato de sodio en la sección de eliminación del flúor.

Además el aire actúa para arrastrar los gases y ayuda en la liberación del tetrafluoruro de silicio. Debido a que la mezcla acidulada se encuentra en su punto de ebullición, se desprenden cantidades considerables de agua, vapores de ácido nítrico y vapores de tetrafluoruro de silicio, los cuales se hacen pasar por un absorbedor en donde el ácido nítrico y el vapor de agua se condensan totalmente y el tetrafluoruro de silicio se absorbe. En la reacción con nitrato de sodio por cada mol de tetrafluoruro de silicio se forma media mol de sílice:



El ácido nítrico condensado, el ácido nítrico formado en la reacción de tetrafluoruro de silicio y el ácido nítrico formado por la reacción del dióxido de nitrógeno con carbonato de sodio se recuperan recirculando parte del líquido de la sección absorbidora al evaporador. En la sección absorbidora, la mezcla de ácido nítrico y agua a una concentración de aproximadamente 20 a 30%, se evapora y se condensa enviándose posteriormente al reactor o a la sección de nitrato de amonio. La cantidad de ácido nítrico recirculado dependerá del ácido nítrico que se agregue para la acidulación de la roca.

A continuación aparece un diagrama de flujo de una planta para la producción de ácido fosfórico a partir de roca fosfórica y ácido nítrico, empleando el nitrato de calcio en la producción de nitrato de amonio.



La cristalización del nitrato de calcio toma lugar en dos o tres - cristalizadores, después de que se ha enfriado el ácido fosfórico que lo contiene. La alimentación entra en contacto con una pequeña cantidad de núcleos de cristales en la gran masa de líquido sobre-enfriado. De esta forma los cristales grandes precipitan y se pueden separar por medio de - centrifugación. Es conveniente operar con dos cristalizadores; en el pri - mero se elimina aproximadamente el 60% del nitrato de calcio tetrahidratado presente en el ácido fosfórico, en la segunda etapa se elimina aproxima - damente 35%. Normalmente queda un 5% de nitrato de calcio como residuo.

El nitrato de calcio tetrahidratado se lava con ácido nítrico líq - uido para recuperar el contenido de fosfato, este ácido nítrico se recircu - la al reactor y los componentes de la roca no disueltos permanecen en los cristales de nitrato de calcio. El enfriamiento inicial se logra por con - tacto del ácido que sale del segundo cristalizador con el ácido de alimenta - ción para la acidulación en el reactor, enfriado por lo tanto la co - rriente de alimentación.

Esta corriente se alimenta a la sección de eliminación del nitrato residual, en donde el nitrato de calcio presente en el ácido fosfórico se hace reaccionar con una suspensión acuosa de carbonato de bario, formando nitrato de bario y carbonato de calcio. El nitrato de bario es insoluble en ácido concentrado, se ha encontrado que a un pH menor de 2 el fosfato - de bario no precipita, sin embargo con una adición estequiométrica de ba - rio se efectúa la precipitación casi completa del nitrato. El nitrato de bario que es aproximadamente del 95 al 99% del nitrato que se encontraba - presente en el ácido fosfórico, se envía a una sección de conversión en - donde el nitrato de bario reacciona con amoníaco y dióxido de carbono bajo presión, para formar nitrato de amonio y carbonato de bario, este último - es insoluble en el licor de nitrato de amonio. El carbonato de bario se - filtra y se lava para regresarlo al recipiente de reacción. El nitrato de amonio se concentra posteriormente con el obtenido de la conversión del ni - trato de calcio.

El producto que contiene ácido fosfórico, fosfato de calcio y agua se alimenta a una sección para eliminar el calcio por medio de la adición de una cantidad mínima de ácido sulfúrico, para la formación de sulfato de calcio que se puede separar por filtración.

El ácido fosfórico después de la eliminación del calcio tiene una - concentración de 27 a 35% de P_2O_5 . Posteriormente se concentra hasta 54% - de P_2O_5 en un evaporador de película.

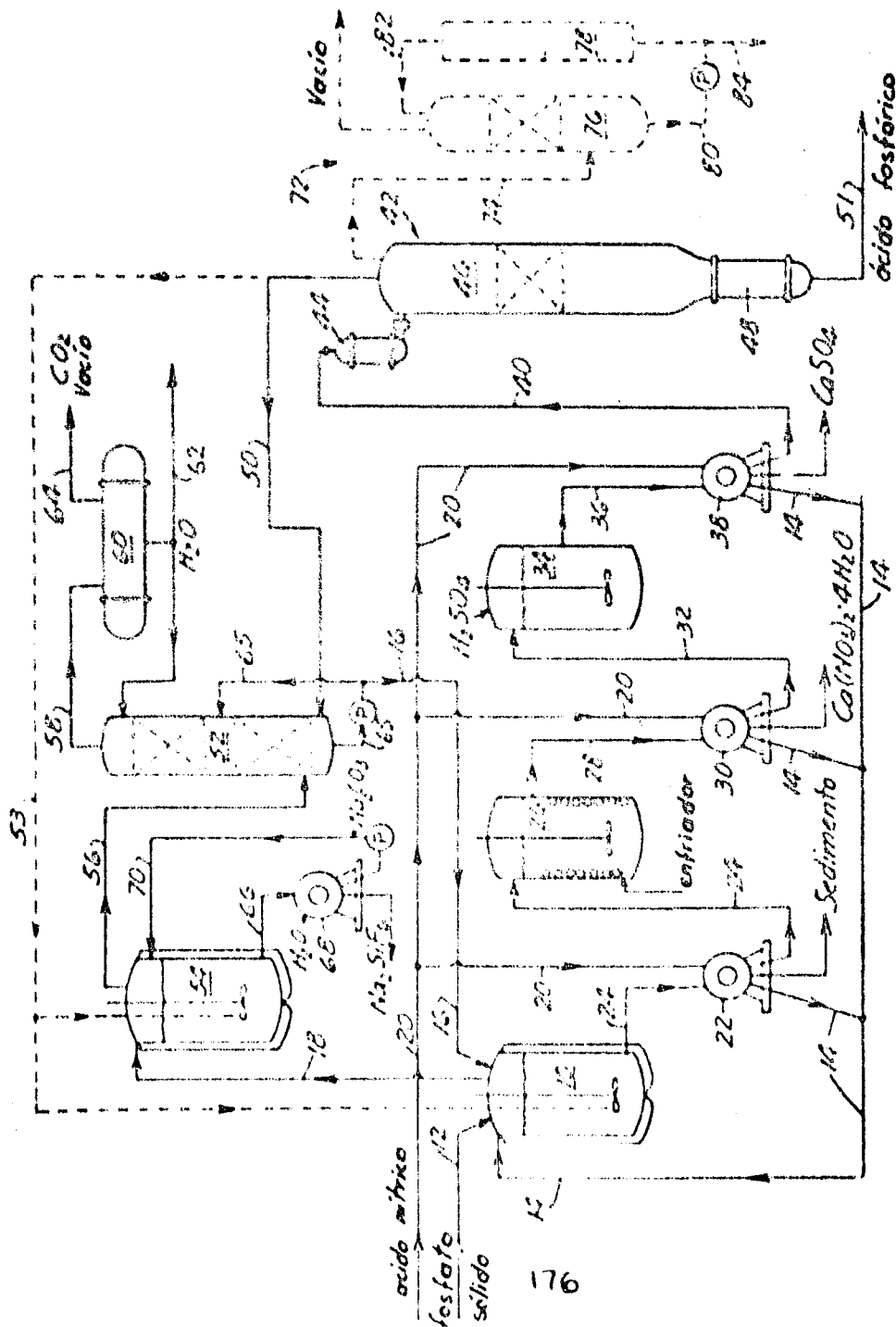
El nitrato de calcio tetrahidratado se disuelve en amoníaco y se alimenta junto con una corriente de recirculación de nitrato de amonio, a un reactor vertical agitado. Se agrega amoníaco y bióxido de carbono, se disminuye la presión para evaporar el agua.

La corriente de nitratos, carbonato de calcio y agua se filtran a - través de un filtro a presión. El carbonato de calcio se lava a contracor - rriente para eliminar el nitrato de amonio. Se ha encontrado que para obte - ner un carbonato de calcio filtrable aproximadamente la mitad de la corrien - te del filtro se recircula al reactor, para diluir el carbonato de calcio - producto de la reacción. Se diluye hasta el punto en que pueda ser filtra -

-do fácilmente con los tamaños de partícula lo suficientemente grandes para permitir un lavado a contracorriente efectivo.

La evaporación de doble efecto, empleando el vapor extraído del reactor agitado, convierte al nitrato de amonio en una concentración de 83% e mayor.

La figura que aparece a continuación es un diagrama de flujo de este tipo de proceso.



En general el proceso comprende la acidulación de roca fosfórica -- triturada, en un recipiente de reacción 10, con un exceso de ácido nítrico que puede variar de 15 a 60%. Es preferible que la concentración del ácido nítrico se encuentre entre 40 y 70%. La acidulación inicial se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de alrededor de 248 a 266°F. Si se disminuye la presión podrá disminuirse la temperatura de operación, - es preferible que la presión no sea menor de 50 mm de Hg. y la temperatura se mantenga arriba de 131°F, para mantener una velocidad de reacción razonable.

La roca fosfórica se introduce por la línea 12 y el ácido nítrico a través de la línea 14 y la línea de recirculación 16.

Una cantidad suficiente de sílice finamente molido, preferiblemente a una malla 100, no deberá mantener en el sistema para formar tetrafluoruro de silicio volátil y evitar que el fluoruro de hidrógeno que se desprenda, ataque a los materiales de construcción por quedarse en una cantidad apreciable en la solución. De esta forma, el contenido de flúor remanente se reduce a menos del 2% de la cantidad inicial presente.

Bajo estas condiciones de acidulación, menos del 1% del Flúor permanece en la mezcla de reacción y el resto sale del sistema junto con el vapor de ácido nítrico y el vapor de agua a través de la línea 18. Cuando el flúor volátil se encuentra como tetrafluoruro de silicio y fluoruro de hidrógeno se puede recuperar fácilmente en la forma de silicofluoruro de calcio que tiene un valor comercial.

La mezcla de reacción pasa a través de la línea 24 a un recipiente cristalizador 26 en el cual la cristalización del nitrato de calcio tetrahidratado toma lugar. Para facilitar esta cristalización en el recipiente 26 se enfría a una temperatura de 5 F por un tiempo de por lo menos 2 horas, para que se formen cristales grandes los cuales posteriormente se separan en el separador 30 en donde se lavan con ácido nítrico. El ácido de lavado se recircula por la línea 14.

El licor madre se conduce a través de la línea 32 a un recipiente de separación de calcio residual 34 en donde se agrega suficiente ácido sulfúrico para precipitar todo el calcio en la forma de sulfato de calcio. El licor madre que contiene al precipitado de sulfato se conduce a través de la línea 36 al separador 38, en donde el sulfato de calcio se separa y se lava con ácido nítrico que se suministra por la línea 20, dicho ácido se conduce de regreso a través de la línea 14. El licor madre se conduce a través de la línea 40 a un sistema de evaporación de vacío 42, en donde el ácido nítrico remanente y las impurezas volátiles se eliminan.

Para evitar el peligro de la formación de dióxido de silicio en la etapa final del proceso de purificación, se ha encontrado que es conveniente que no se emplee cambiadores de calor de tubos para la condensación de los vapores, debido a que se produce incrustación. El sistema de vacío 42 se mantiene a una presión de 100 mm de Hg o menor, preferiblemente el rededor de 50 mm de Hg. El sistema incluye un calentador 44, en donde la temperatura del licor madre se eleva a 121 - 140°F; no es conveniente aumentar más la temperatura debido a que las propiedades corrosivas del líquido aumentan y también la actividad del ácido fluorhídrico y otros contaminantes.

El licor madre precalentado se manda a la torre 46 en donde los vapores de ácido nítrico y agua se desprenden durante el descenso del licor a través de los platos o del espacio inerte en la torre. La temperatura en el fondo del intercambiador 48 se mantiene al rededor de 202 a 220°F y en la parte alta de la torre a al rededor de 122 a 140°F a la presión de 50 mm de Hg., los gases salen a través de la tubería 50. El ácido fosfórico sale por la parte inferior de la torre a través de la línea 51, conteniendo 55 a 72% de P_2O_5 con menos del 1% de contaminantes de flúor y ácido nítrico combinados.

Los gases que salen por la línea 50 entran a una torre fraccionada 52, en donde el ácido nítrico junto con el ácido de los recipientes de reacción se condensa para recircularlo a través de la línea 16. Los gases que salen de la purificación del ácido fosfórico conteniendo gran cantidad de flúor pueden mandarse a través de la línea 53 al recipiente de precipitación 54 en donde los compuestos de flúor se precipitan en la forma de silico-fluoruros alcalinos.

Otra alternativa para el manejo de los vapores que se desprenden en el sistema 46 se introducirían a través de la línea 74 en el condensador 76 en donde entran en contacto con ácido nítrico enfriado, procedente del enfriador 78. Este condensado se recircula a través del enfriador por medio de las líneas 80 y 81, parte del condensado recirculado se extrae continuamente a través de la línea 84, la cual puede conectarse con la línea 14 o enviarlo a otra parte del sistema para convertirlo en otros nitratos.

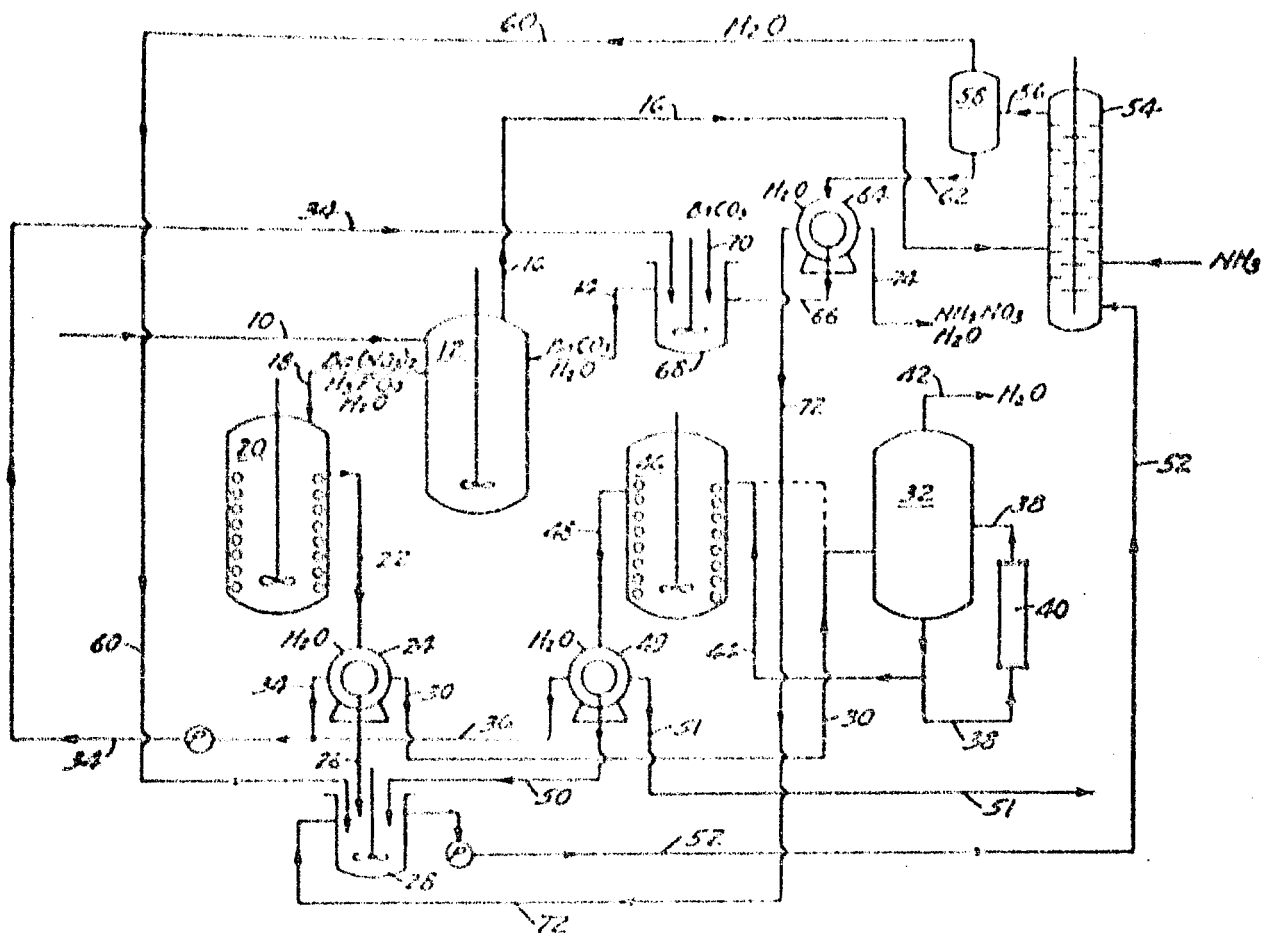
Para limpiar los vapores de agua y ácido nítrico se introducen al recipiente de precipitación 54 en donde se mantiene un exceso de sales metálicas alcalinas, que pueden ser compuestos tales como hidróxidos de potasio o carbonato de sodio, si se desea precipitar el flúor como silico fluoruro de potasio o sodio respectivamente, para la reacción con el flúor que contaminan a los gases. El precipitado de silico fluoruro alcalino se extrae a través de la línea 66 y se manda al separador 68 en donde se separa y se lava con agua, el agua de lavado se recircula al sistema a través de la línea 70.

En la torre fraccionadora 52 el exceso de agua y bióxido de carbono generado por la eliminación del flúor, en la limpieza del ácido nítrico, se extrae a través de la línea 58 y se pasa a través de un cambiador 60 en donde se condensa el agua y el bióxido de carbono se expulsa a través de la línea 64. El agua condensada sale por la línea 62 y una parte se recircula a la torre 52 para mantener un balance en el sistema. El ácido nítrico recuperado en la torre 52 se recircula a través de la línea 16.

La figura que aparece a continuación es un diagrama de flujo para la eliminación del nitrato presente en el ácido fosfórico.

El licor de ácido fosfórico, conteniendo el nitrato soluble, se alimenta a través de la línea 10 al recipiente de reacción 12 al cual se introduce una suspensión de carbonato de bario a través de la línea 14. La reacción procede a temperatura ambiente, pero la temperatura puede aumentarse si se desea una velocidad de reacción mayor. El dióxido de carbono desprendido en la reacción se extrae a través de la línea 16, el licor conteniendo al nitrato de bario se manda del recipiente de reacción a través de la lí-

-nos 18 al cristalizador 20 en donde se reduce la temperatura a al rededor de 59 a 95°F para que el nitrato de bario formado durante la reacción cristalice.



El nitrato de bario cristalizado se lava en el separador 24 y el agua de lavado se une a la línea principal de lavado 34, la cual se emplea para obtener una suspensión del carbonato de bario. El nitrato de bario limpio se conduce a través de la línea 26 al recipiente de suspensión de nitrato de bario 28. El licor de ácido fosfórico del separador 24 se pasa a través de la línea 30 a un evaporador 32 en donde el agua se evapora disminuyendo el punto de congelación del licor de ácido fosfórico. El evaporador está equipado con un calentador 40 a través del cual se circula continuamente el licor por la línea 38. El agua desprendida en el evaporador 32 sale a través de la línea 42.

La línea 44 es una ramificación de la línea 38 y continuamente extrae el licor concentrado y lo lleva al cristalizador 46, en donde se reduce la temperatura para alcanzar el grado de precipitación de nitrato de bario deseado.

El licor enfriado que sale del cristalizador 46 a través de la línea

48 contiene el precipitado posterior de nitrato de bario el cual se conduce al separador 49 para eliminar el nitrato de bario. El ácido fosfórico sale del sistema a través de la línea 51, el nitrato de bario se conduce a través de la línea 50 al tanque 28 para formar una suspensión. El agua de lavado se conduce por medio de la línea 36 a la línea principal de agua de lavado 34.

En el tanque de suspensión de nitrato de bario 28, el agua se agrega a través de las líneas 60 y 72. La suspensión resultante se bombea, a través de la línea 52, al recipiente de reacción 54 al cual se agrega amoníaco y bixido de carbono para convertir el nitrato de bario a carbonato de bario. Parte del dióxido de carbono necesario para la reacción proviene del recipiente de reacción 12 a través de la línea 16.

El calor generado en la reacción para producir carbonato de bario y nitrato de amonio es considerable y algo de agua se evapora en el separador auxiliar 58. El agua evaporada se conduce a través de la línea 60 al tanque de suspensión de nitrato de bario 28 y sirve para elevar la temperatura de la suspensión incrementando la disolución del nitrato de bario. La suspensión remanente, compuesta de un líquido acuoso de nitrato de amonio y carbonato de bario, se conduce a través de la línea 62 a un separador 64 en donde el carbonato de bario se separa del nitrato de amonio acuoso. El nitrato de amonio acuoso sale del sistema a través de la línea 74. El carbonato de bario sólido se lava con agua, el agua de lavado se conduce a través de la línea 72 al tanque de suspensión 28, el carbonato de bario se conduce a través de la línea 66 al tanque 68 en donde se mezcla con el carbonato de bario que se agrega para contrarrestar las pérdidas que se han tenido a través de las diversas etapas de precipitación, con el agua de lavado de la línea principal 34, obteniendo una suspensión con un contenido de sólidos deseado. La suspensión resultante de carbonato de bario se conduce a través de la línea 14 al recipiente de reacción 12 para completar el ciclo.

CAPITULO VI

CONCENTRACION

CONSIDERACIONES GENERALES

Este capítulo describe la concentración del ácido fosfórico de vía húmeda de aproximadamente 30% de P_2O_5 a aproximadamente 54% de P_2O_5 . Las razones para la limitación del contenido de P_2O_5 a un máximo de 33% en la etapa de acidulación se resume a continuación:

a.- los requisitos de enfriamiento para evitar la formación de semihidrato son excesivos.

b.- la filtración es más difícil debido al tamaño de los cristales - que es más pequeño en concentraciones mayores.

c.- los lavados son más difíciles cuando los cristales de yeso tienden a aglomerarse.

d.- los ácidos concentrados tienen mayor viscosidad y densidad, lo cual da problemas en la filtración y lavado.

Por lo tanto, en la producción de ácido fosfórico, la técnica más práctica y económica ha sido concentrar el ácido de 30 a 33% de P_2O_5 hasta un 54% de P_2O_5 , después de una etapa de filtración.

La máxima concentración producida en la etapa de concentración es de 55% de P_2O_5 . Esto es debido principalmente a la viscosidad, precipitación de impurezas, punto de ebullición y problemas en los materiales de construcción. Al aumentar la concentración la viscosidad aumenta, y alcanza valores que son poco prácticos en las aplicaciones comerciales. Es bien conocido -- que el sulfato de calcio y los fluosilicatos precipitan en soluciones concentradas dando como resultado incrustación en las superficies de transferencia de calor. El ácido fosfórico puro de 55% de P_2O_5 hierve a 275°F, cuando se encuentran presentes impurezas y algo de ácido sulfúrico libre su punto de ebullición se eleva hasta 300°F lo cual tiene como resultado un incremento en la velocidad de corrosión de los materiales de construcción por los ácidos que contiene, tales como sulfúrico, clorhídrico y fluorhídrico. El ácido fosfórico puede concentrarse hasta 66.7% de P_2O_5 lo cual equivale a un ácido de 100% de H_3PO_4 , que es un sólido a temperatura ambiente. Ácidos de mayor concentración son una mezcla de ácido ortofosfórico y polifosfóricos.

Hay dos métodos por los cuales el ácido fosfórico diluido puede ser concentrado: evaporación a vacío y por contacto directo con gases calientes que varía según la forma que se emplee (película descendente en una torre de evaporación, evaporación empleando directamente vapor o por combustión sumergida). El proceso más importante actualmente es una circulación forzada en la evaporación a vacío; cuando se cuenta con vapor de bajo costo. La combustión sumergida se emplea particularmente cuando el costo del combustible es bajo.

A.- EVAPORACION A VACIO

1.- Proceso CONVENCIONAL

La evaporación se efectúa originalmente en forma intermitente, en evaporadores de tubos, siendo los periodos de operación muy chicos debido a los problemas de incrustación que se tienen sobre las superficies de transferencia de calor. Posteriormente Weber patentó (U.S.P. 2, 091, 898 del 37) que consistía en recircular parte del licor concentrado, logrando de esta forma prolongar los periodos de evaporación para la concentración antes mencionada antes de que se presente la incrustación.

Este proceso incluye la concentración a un nivel ligeramente mayor que el requerido; la mezcla después de la concentración se pasa a un clarificador para separar los sólidos que precipitan.

Este proceso está relacionado con la precipitación de las impurezas ya que mejora las características de solubilidad de las impurezas y de sales, puesto que aumenta con el aumento de la temperatura, pero muestran una marcada disminución con el aumento en la concentración de la solución. En otras palabras, las impurezas son menos solubles en el ácido concentrado -- que en el ácido diluido.

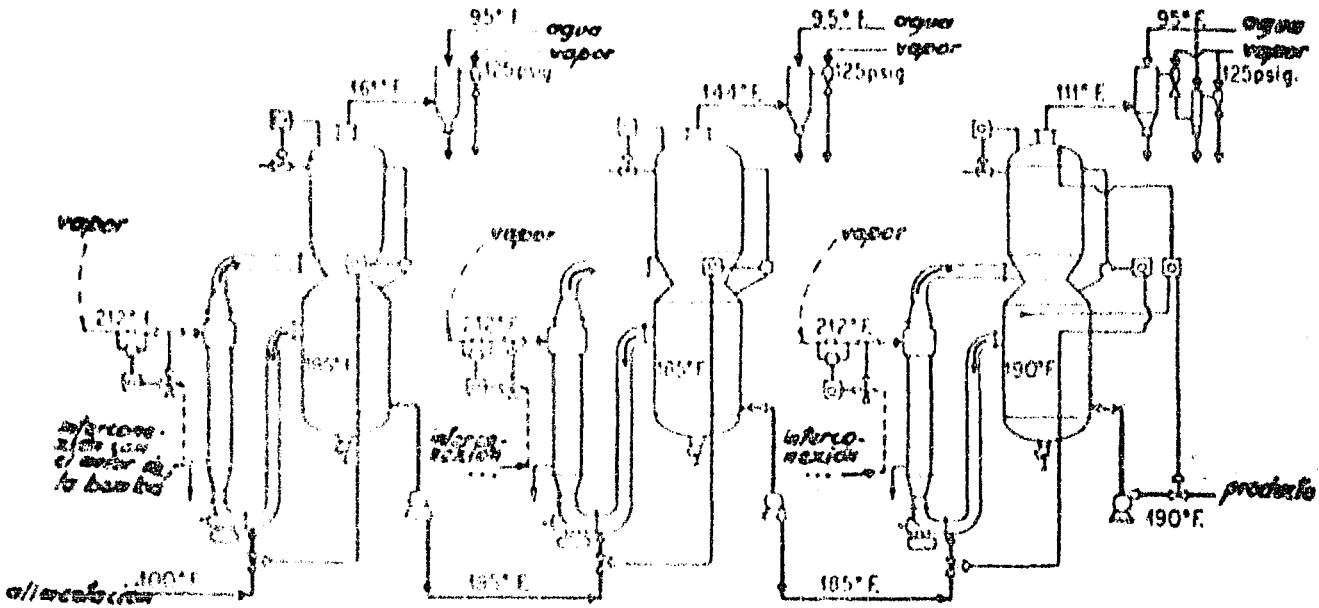
Para efectuar la precipitación de las impurezas, se requiere la mezcla de una solución diluida con una cantidad adecuada de solución saturada libre de cristales, como la que se desprende del evaporador. La solubilidad de las impurezas en la solución de alimentación es relativamente alta y tiene una pequeña tendencia a precipitar, sin embargo, si la concentración de esta solución se cambia repentinamente al mezclarla con una cantidad adecuada de una solución concentrada, se produce la saturación creando de esta forma la precipitación de las impurezas disueltas. La tendencia de precipitación aumenta por la adición de cristales de siembra, haciendo posible una eliminación rápida.

2.- Proceso STRUTHERS

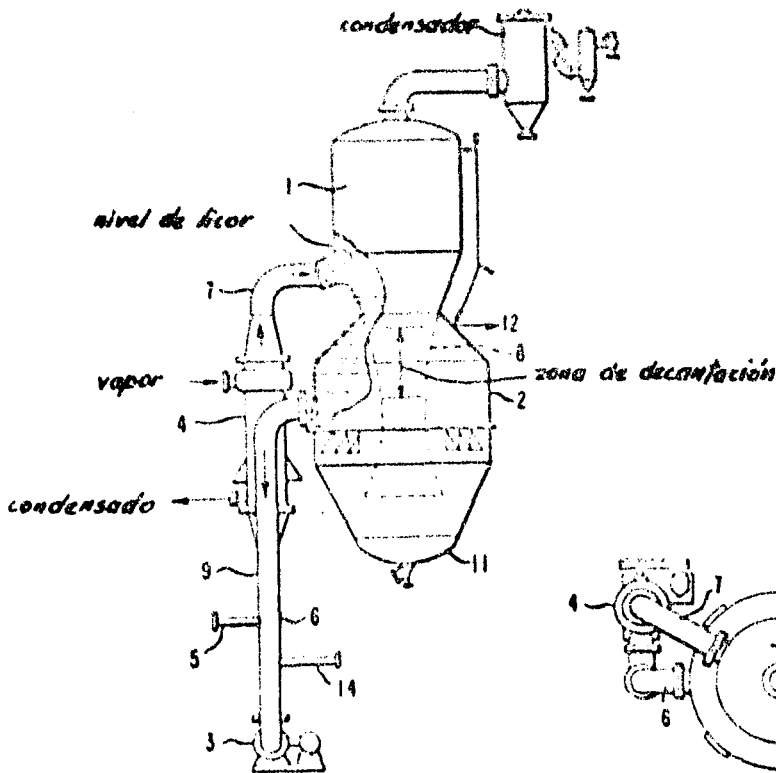
En el proceso desarrollado por Struthers Scientific & International Corporation, la desincrustación no es necesaria en menos de 30 días. También se reduce la postprecipitación en el almacenamiento.

La llave del proceso es el control de la supersaturación, con la -- cristalización de las impurezas que se forman en la parte inferior del equipo y la evaporación toma lugar en la parte superior.

En la figura que aparece a continuación se muestra un diagrama de flujo sobre una operación de evaporación - cristalización de múltiple efecto. La patente de Swanco (U.S.P. 3, 118, 731 de 1964) está relacionada al proceso, teniendo como característica la adición de fosfato de calcio para reducir el contenido de ácido sulfúrico. En la patente se emplea un tipo de evaporador cristalizador como el que aparece en la figura que se muestra a continuación y cuya operación se describe brevemente.



EVAPORADOR CRISTALIZADOR DE MULTIPLE EFECTO



EVAPORADOR de la patente de SVANOE

En la figura se muestra el vaporizador 1, la cámara de desuperaturación 2, una bomba para circulación de la suspensión 3 y el calentador 4. La alimentación del ácido fosfórico diluido conteniendo ácido sulfúrico libre, llega al equipo a través de la línea 5, entra en contacto con el flujo de la tubería 6 que es una suspensión concentrada de sólidos cristalinos, como sulfato de calcio y silicatos. Se pasa junto con el concentrado por medio de la bomba de circulación 3 a través de la tubería 9 al calentador 4, la mezcla se calienta por la adición de vapor. Del calentador 4, la mezcla fluye a través de la tubería 7 al vaporizador 1, en el cual se sujeta a evaporación a una presión reducida, preferiblemente entre 200 y 50 mm de Hg. La suspensión pasa a través de la restricción 8 hacia la parte inferior del equipo para entrar a la zona de desuperaturación. El licor de la cámara 2 de desuperaturación fluye por la tubería 6 para cerrar el ciclo. La descarga y el derrame de la solución concentrada se efectúa a través de las tuberías 11 y 12 respectivamente.

Entre la succión de la bomba del licor y la conexión de descarga 12 se forma una zona de decantación para que los sólidos producidos durante la concentración puedan ser retenidos en el sistema de circulación con el objeto de obtener una superficie cristalina necesaria para la desuperaturación. Esto nos conduce a la obtención de una solución concentrada libre de sólidos cristalinos la cual puede ser recirculada o enviada a almacenamiento.

Para evitar los depósitos de cristales sobre las superficies del calentador y otras partes del aparato es necesario mantener en la suspensión núcleos de cristales para que las partículas cristalinas se depositen en ellos y se evite de esta forma la incrustación, es necesario que el licor superaturado permanezca el tiempo suficiente en el evaporador para que se efectúe el crecimiento de los cristales. Se ha encontrado que la cantidad de cristales disponibles para el crecimiento y desuperaturación deberá ser por lo menos cinco veces la cantidad de sulfato de calcio y silicatos introducidos con la alimentación, para evitar la incrustación sobre las superficies.

Para reducir la cantidad de ácido sulfúrico libre presente en el ácido fosfórico, se agrega una solución de fosfato monocalcico a través de la tubería 14, el sulfato de calcio que se produce se deposita sobre los núcleos que se encuentran en suspensión en el ácido, durante el proceso de concentración.

Al reducir el contenido de ácido sulfúrico, por la adición de sales de fosfato, se tiene como ventaja que se puede operar a una temperatura menor o a la misma temperatura con una concentración de P_2O_5 mayor, en cualquier caso se tiene como resultado una operación más eficiente.

Se ha encontrado que es conveniente mantener una recirculación bastante grande con el objeto de que la suspensión alimentada entre en contacto con la suspensión sobresaturada, que contiene los núcleos de cristales en suspensión, para que se mezcle completa y rápidamente, obteniendo una operación eficiente. Se ha encontrado que una velocidad de circulación de por lo menos 25 galones por minuto por pie cuadrado del área seccional total, de la cámara de desuperaturación, es la más adecuada.

Para la eliminación del lodo es conveniente agregar una pequeña cantidad de sílice, ya sea polvo finamente molido o ácido silícico, para que el

flúor reaccione con él y de compuestos volátiles que se eliminan en la evaporación, como puede ser tetrafluoruro de silicio o ácido fluorosilícico, - La adición se hace en el licor diluido antes de entrar al evaporador.

En las instalaciones modernas se ha substituido los recubrimientos de plomo y los tubos de acero inoxidable, por recubrimientos de hule y tubos de karbate. El cambiador de calor, que sirve para calentar la suspensión, - se encuentra localizado en el exterior del evaporador.

B).- METODOS DE CONTACTO INDIRECTO

Un número de sistemas de calentamiento directo han sido diseñados y tienen la ventaja de eliminar las superficies de transferencia de calor las cuales son sensibles a la incrustación. Nordengren describe una unidad en la cual el aire precalentado a 200°C es burbujado a través de una capa poco profunda de ácido. El sistema Prayon emplea una torre de aspersión en la cual los gases de combustión a 1300°F entran por la parte baja y hacen contacto con gotas de ácido que es asperjado en la parte superior. En los quemadores de combustión sumergida, los gases de combustión de alta temperatura son burbujados directamente en el ácido, aunque se tiene el peligro de pérdidas de P_2O_5 que se arrastra junto con los gases de la combustión en forma de niebla.

La selección del sistema más adecuado estará basado en los siguientes factores: disponibilidad de vapor de bajo costo, disponibilidad de aire caliente y disponibilidad de combustible de bajo costo. La contaminación atmosférica tiene un papel importante en la selección, evidentemente balancea las diferencias en eficiencia o costo de capital para los diversos sistemas. Ningún sistema parece ser en definitiva superior a los otros.

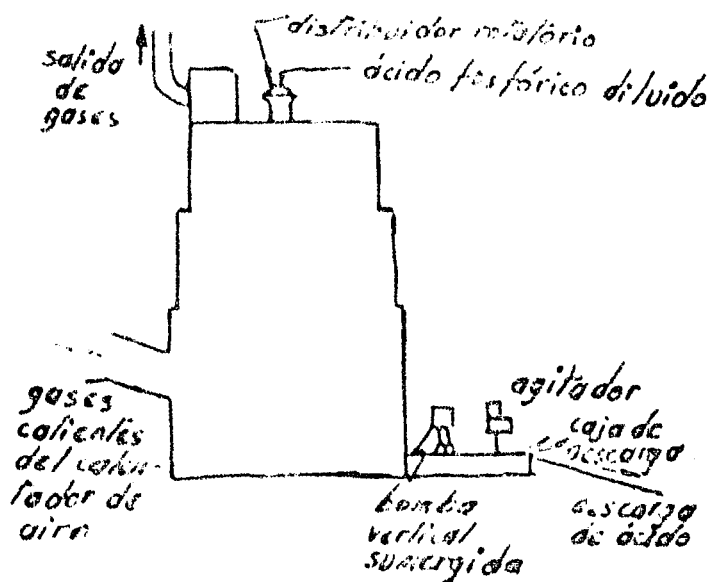
1.- Torre evaporadora con película descendente

El evaporador Prayon (Engineering and Industrial Corporation de Luxemburgo) es una unidad de fuego directo que ha sido empleado en las plantas de ácido fosfórico de Europa. Los productos de la combustión de un horno se mezclan con aire de un secundario y se introducen por la parte inferior de una torre para que fluyan a contracorriente con unas gotas de ácido, que se distribuyen en la parte superior de la torre. Las gotas grandes de ácido fosfórico son creadas por un distribuidor giratorio y se dice que esto evita la formación de una niebla de ácido.

Se mantiene una gran recirculación de ácido a través de la torre para evitar la formación de sólidos, el distribuidor giratorio tiene una característica auto limpiante. La unidad completa, sin embargo, incluye un tanque separador, una torre de aspersión para enfriamiento y dos lavadores Venturi para el lavado de los gases antes de su eliminación.

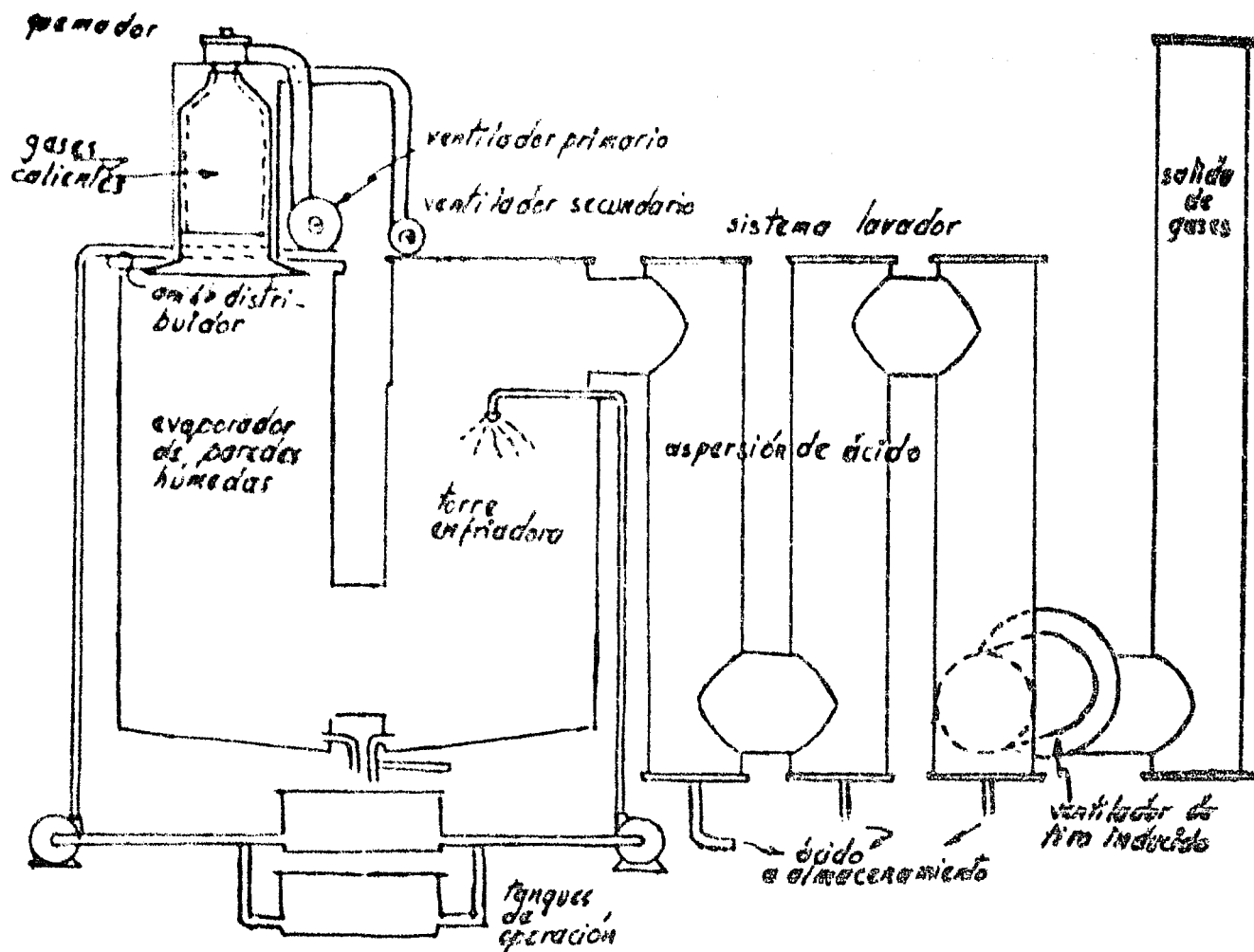
El concentrador Prayon es generalmente alimentado con combustible de aceite pesado y tiene por lo tanto méritos en lugares en donde el gas natural no es disponible y este combustible es la fuente más barata como materia prima para la combustión. Una de las desventajas de este sistema es la baja eficiencia del combustible y la potencia adicional que se requiere para mover grandes cantidades de aire, para enfriar los productos de la combustión hasta 1292°F (700°C).

Una característica interesante del concentrador Prayon es una efectiva defluorinación del ácido concentrado, por ejemplo, se ha reportado que un ácido conteniendo 1.95% de flúor antes de ser concentrado, después de ser concentrado, en el producto final aparece únicamente 0.22% de flúor. Esto es una ventaja sobre los otros sistemas. La figura que aparece a continuación muestra la torre de evaporación Prayon.



El concentrador Prayon es una torre vertical cilíndrica sin empaque. La carcasa de la torre está contruida de ladrillo a base de sílice y alumina resistente al ácido, protegido por una capa de 2.5 pulgadas de ladrillo de carbón. Está rodeada por una carcasa de plomo soportada por una estructura de acero, la cual forma el armazón de la torre y también soporta al techo y al distribuidor. El techo de la torre es de concreto resistente al ácido. La distribución del ácido se hace en la parte alta de la torre en la forma de chorros delgados sobre la sección total de la torre. Las partes móviles del distribuidor que entran en contacto con el ácido son de acero inoxidable, las partes fijas son de material sintético resistente al ácido. Al fondo de la torre actúa como un recipiente de reserva de ácido. El líquido que se colecta fluye a través de un sollo hidráulico a un tanque colector, el tanque colector cuenta con un agitador de acero inoxidable y una bomba vertical sumergida. Una mezcla de aire y de gases de combustión entran a la parte inferior de la torre a cerca de 700°C y los gases escapan a través del ducto del techo a una temperatura de 100 a 150°C. Estos gases arrastran casi todo el flúor contenido en el ácido fosfórico diluido.

A continuación aparece un evaporador de paredes húmedas basado en la patente de Bellinger (U.S.P. 2, 611, 681 de 1952)



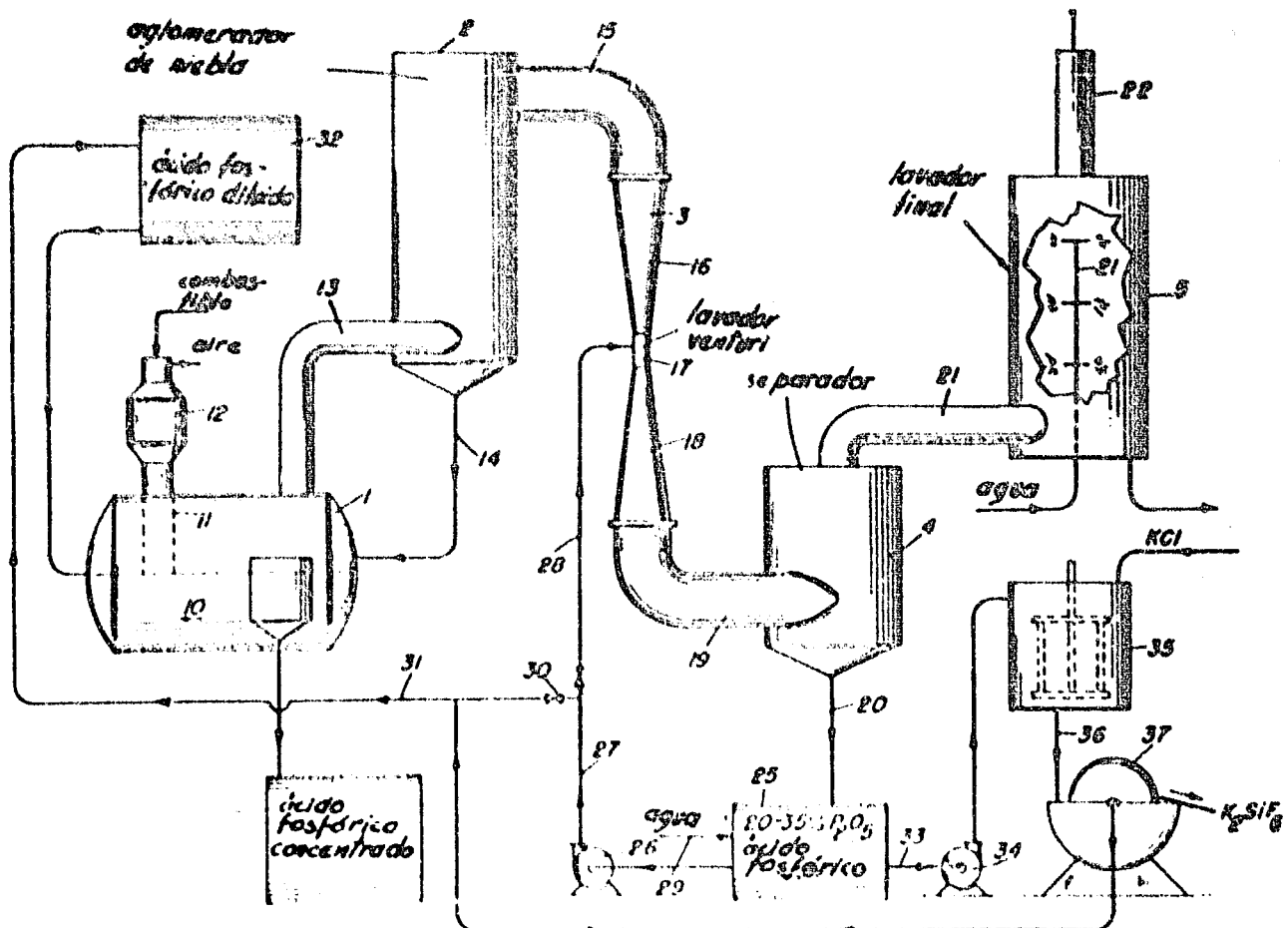
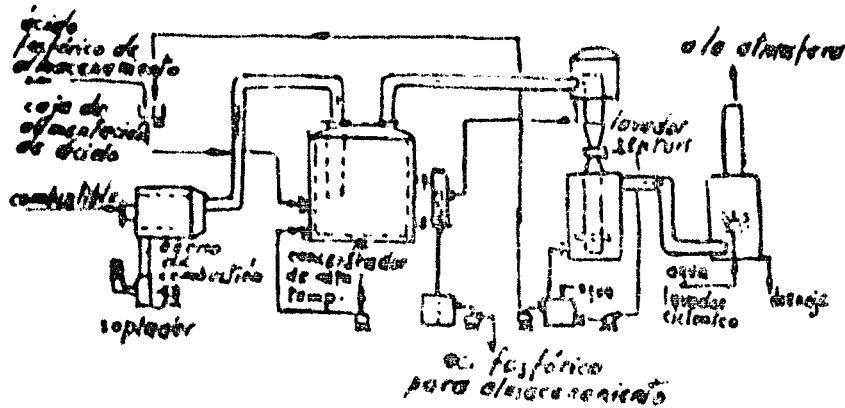
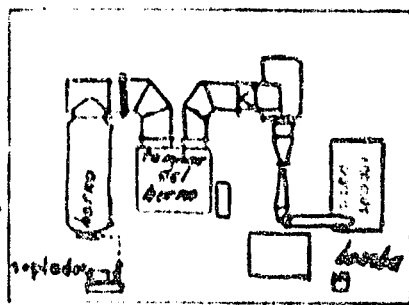
2.- Concentrador de Tambor

La Chemical Construction Corporation en un tiempo adoptó la unidad de concentración de ácido sulfúrico de desperdicio para la evaporación de ácido fosfórico. Este proceso es muy similar al de la combustión sumergida. Los productos de la combustión se descargan a través de un ducto descendente a la superficie del líquido que se va a concentrar. Un diagrama se muestra en las figuras que aparecen a continuación. El proceso ha sido patentado por Atkin y Prince (U.S.P. 2, 705, 535 de 1959).

El procedimiento del proceso de concentración de tambor utiliza plenamente el contenido de calor de los gases para la evaporación del agua y también elimina una parte substancial de las impurezas que contiene, tales como sílice y fósforo, pero algo del ácido también se vaporiza. En el proceso de Atkin y Prince se provee un método en donde las pérdidas de ácido fosfórico con los gases de chimenea no evitan en forma eficiente obteniendo una eficiencia bastante elevada, casi total, en este proceso.

planta típica para con-
centrar ácido fosfórico
Chemico.

Proceso de concentración
de ácido por alta
temperatura



El proceso consiste esencialmente en el lavado de los gases de chimenea de un concentrador de ácido fosfórico del tipo de tambor con una corriente de ácido fosfórico concentrado, por lo cual, el ácido fosfórico volatilizado se recupera de los gases de chimenea, una parte del líquido lavador se introduce en el concentrador.

La ventaja que se obtiene al emplear como líquido de lavado ácido fosfórico concentrado, es que las impurezas de los gases se disuelven en una menor extensión que si se emplease ácido fosfórico diluido o agua. El ácido fluorosilícico presente en el ácido concentrado puede precipitarse completamente por la adición de compuestos de sodio y potasio solubles en agua.

Se conoce que el ácido fluorosilícico es totalmente soluble en agua y ácido fosfórico diluido, sin embargo cuando se aumenta la concentración del ácido fosfórico la solubilidad del ácido fluorosilícico disminuye. Para un ácido de concentración de 15% de P_2O_5 la solubilidad del ácido fluorosilícico es completa, sin embargo para un contenido de 20% de P_2O_5 la solubilidad es de 9% y en un ácido de 35% de P_2O_5 únicamente se disuelve cerca del 6%.

Como un resultado de este descubrimiento es evidente que un ácido fosfórico concentrado sea el agente lavador seleccionado, y que parte de este licor se regrese al concentrador. Sin embargo, se ha encontrado que las impurezas pueden eliminarse casi completamente por la adición de sales metálicas alcalinas tales como cloruro de sodio o potasio, y una subsecuente filtración u centrifugación.

El proceso puede describirse brevemente en que está formado por un concentrador del tipo de tambor 1, un aglomerador de niebla y un filtro separador 2, un lavador 3 para la eliminación del ácido fosfórico de los gases, un separador ciclónico 4, para separar los gases del líquido y un lavador 5 en donde se separan las impurezas de silicio y alúmina de los gases antes de descargarlos a la chimenea.

En el concentrador 1 el ácido fosfórico acuoso 10 se concentra por el paso de gases calientes a través de él. Estos gases se inyectan a través de una línea recubierta con refractario 11, la cual puede estar conectada al quemador 12. Los gases calientes de la combustión se diluyen con aire para obtener una temperatura de alrededor de 1200 a 1400°F. Una ventaja de este invento es que la temperatura de los gases se encuentra en el intervalo de 1500 a 2200°F y puede ser empleado. Cuando se emplea una temperatura demasiado elevada se obtiene la formación de una niebla de ácido fosfórico que posteriormente tendrá que recuperarse en el sistema de lavado.

Los gases del concentrador salen por la chimenea 13 a una temperatura de alrededor de 225 a 275°F, la temperatura exacta dependerá de la concentración del ácido. Los gases se descargan tangencialmente en el aglomerador de niebla 2, y fluyen a través de él en forma espiral ascendente, parte del ácido que al fondo en forma líquida y se regresa a través de la línea 14, durante el paso de los gases a través de este cilindro las partículas se aglomeran incrementando su tamaño.

Los gases que salen del aglomerador 2 salen a través del ducto 15 para entrar al lavador 3, que es un lavador del tipo venturi. Los gases son acelerados a una velocidad lineal relativamente alta en la sección 16, pasan a través de la sección 17 en donde entran en contacto con un chorro del

líquido lavador que fluye en forma transversal con la dirección de flujo de los gases.

Los gases del lavador venturi 3 son desacelerados en la sección de expansión 13 pasando a través de la línea 19 al separador 4. En el separador 4 los gases entran tangencialmente y ascienden en forma espiral para salir a través del ducto 21, el líquido lavador conteniendo al sulfúrico arrastrado y a las impurezas se alejanta y cae por gravedad a través de la línea 20 a un tambor colector 25 de donde se recircula como líquido lavador y al tanque de ácido sulfúrico diluido. Los gases que llegan a través del ducto 21 entran al lavador 5 en donde son lavados con agua de aspiración antes de salir a la atmósfera a través del ducto 22.

También aparece un sistema para la recuperación de los compuestos de silicio y flúor.

3.- Combustión sumergida

Debido a los serios problemas de la incrustación y al hecho de que se necesitaban facilidades adicionales para la generación de vapor con un costo de instalación elevado se creó un diseño que evitase la incrustación que dió como resultado los evaporadores de combustión sumergida. Este proceso es conveniente en la mayoría de los casos en donde se tiene gas natural como un combustible disponible.

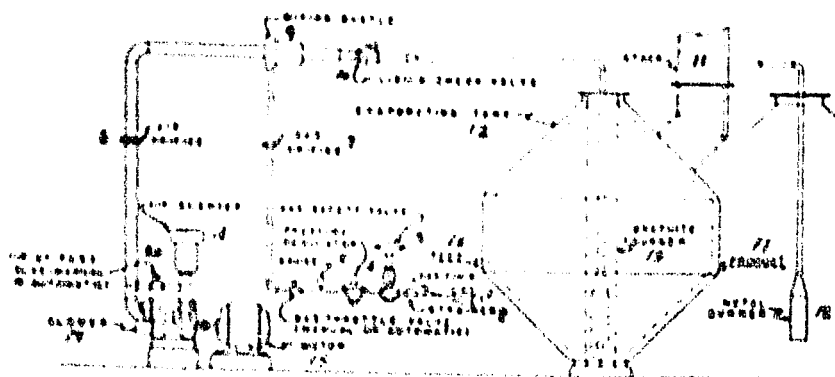
Un quemador para combustión sumergida efectúa la combustión por debajo de la superficie del líquido y descarga los productos de la combustión directamente en la solución que se está tratando. Las eficiencias en la transferencia de calor son altas debido a que los productos de la combustión se enfrían a la temperatura del líquido que se está tratando, antes de ser descargados a la atmósfera, evitando de esta forma la incrustación.

La principal desventaja de este proceso se encuentra en que el quemador produce pérdidas de ácido sulfúrico por la formación de humos y que se arrastran por los productos de la combustión lo cual atenta contra la contaminación. Estos gases son difíciles de lavar.

El quemador está fabricado de grafito en la parte que está en contacto con el ácido sulfúrico. El tanque tiene una coraza de acero recubierto con una membrana de neopreno, seguida de una hilada de ladrillo a prueba de ácido y de una hilada de ladrillo de carbón. El recubrimiento del ladrillo de carbón llega hasta la parte alta del tanque y la parte superior del codo de la chimenea que es una parte integral del tanque. Este tipo de construcción es integralmente a prueba de ácido y aún cuando representa una parte substancial del costo de la instalación se ha demostrado que puede resistir con éxito las condiciones altamente corrosivas que existen en el evaporador y tiene un promedio de vida bastante grande.

A continuación aparece un diagrama sobre un concentrador del tipo de combustión sumergida.

Las técnicas sobre la combustión sumergida se describen en el capítulo de ACID SULFURIC.



- | | |
|---|---|
| 1.- macho de gas | 11.- chimeneas |
| 4.- filtro | 12.- evaporador |
| 5.- válvula de seguridad | 13.- quemador de grafito |
| 6.- regulador de presión | 14.- silenciador de aire |
| 5.- medidor | 15.- motor |
| 6.- válvula estranguladora | 16.- alimentación |
| 7.- orificio para gas | 17.- salida de producto |
| 8.- orificio para aire | 18.- quemador de metal |
| 9.- mezclador | 19.- soplador |
| 10.- válvula de retención
de líquido | 20.- derivación manual
o automática. |

CAPÍTULO VII

ACIDO SUPERFOSFORICO

CONSIDERACIONES GENERALES

El ácido superfosfórico puede describirse como una mezcla de ácidos orto y pirofosfórico con pequeñas cantidades de ácido tripolifosfórico y polímeros acíclicos.

El ácido superfosfórico no puede obtenerse a partir de fósforo elemental (ver capítulo V) o a partir de ácido fosfórico de vía húmeda conteniendo de 32 a 54% de P_2O_5 para obtener un ácido de 69 a 70% de P_2O_5 por concentración. Se han obtenido ácidos con una concentración de 79 a 89% de P_2O_5 .

En la patente de Croston, Huston y Constant (U.S.P. 3, 316, 061 de 1907) a un ácido de 83% de P_2O_5 lo denominan ácido ultrafosfórico. En la patente de Austin, LaMonte y Elin (U.S.P. 3, 276, 510 de 1966) al ácido de 79 a 83% de P_2O_5 lo denominan ácido metafosfórico y a los ácidos de concentraciones superiores de 83% de P_2O_5 lo denominan ácido ultrafosfórico.

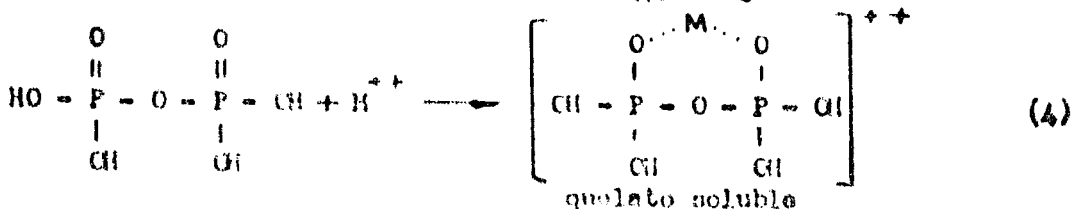
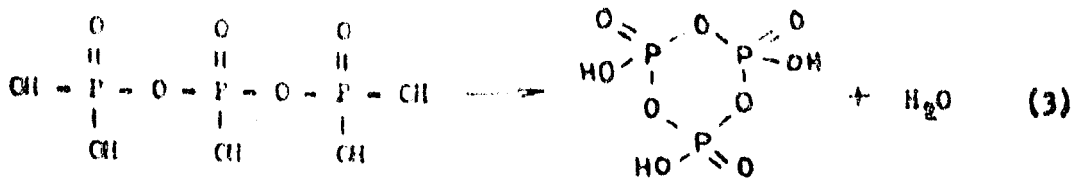
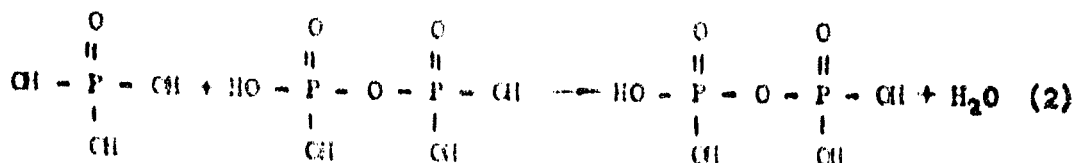
La que el ácido polifosfórico de vía húmeda es un líquido que no contiene agua en estado libre se denomina ácido polifosfórico líquido anhidro (ALP).

El ácido polifosfórico es el término genérico empleado para definir a los ácidos polifosfóricos que contienen menos agua en su constitución que el ácido ortofosfórico.

El ácido polifosfórico tiene dos formas generales, la acíclica y la cíclica. La forma acíclica se deriva de la deshidratación molecular limitada del ácido ortofosfórico. La forma cíclica comúnmente denominada ácido metafosfórico se deriva de la deshidratación prolongada del ácido ortofosfórico. La concentración puede suspenderse antes de que se forme la serie meta, ya que el ácido metafosfórico forma sales con las impurezas metálicas - las cuales son insolubles en el ácido.

A continuación se muestran las reacciones que se desarrollan para producir ALP. La reacción 1 muestra la deshidratación de dos moléculas de ácido ortofosfórico para producir una molécula de ácido pirofosfórico. La reacción 2 muestra una deshidratación posterior del ácido ortofosfórico y del ácido pirofosfórico, para producir un ácido tripolifosfórico. La reacción 3 muestra el tipo de estructura cíclica que puede formarse si se efectúa la deshidratación en una etapa más allá de la requerida para producir ácidos poliméricos de cadena recta. La reacción 4 muestra un quelato típico de un metal soluble.





Los polifosforos cíclicos tienen la capacidad de formar quelatos solubles con los iones metálicos normalmente insolubles. En el ALP todos los metales se encuentran solubles en la forma de quelatos. Las sales metálicas de los ácidos cíclicos son insolubles, pero en la fabricación del ALP la deshidratación se controla de forma tal que las estructuras cíclicas son minimizadas y por lo tanto no se forman sales insolubles.

El ALP típico es un líquido café oscuro o verde, relativamente viscoso, denso, menos corrosivo que el ácido fosfórico de 52% de P_2O_5 y capaz de ser congelado a temperatura ambiente. En la práctica el ácido se sobreenfría de tal manera que se puede manejar fácilmente por grandes períodos como un líquido, abajo de su punto de congelación, aunque puede solidificar por vibración.

Las ventajas que se tienen con el empleo del ALP son las siguientes:

1.- Debido a su alta concentración se obtienen ahorros en fletes. - Una tonelada de ALP contiene 1340 lb. de P_2O_5 contra 1040 lb. de P_2O_5 del ácido de 52%, esta diferencia de 340 lb. representa un aumento de 33% en el contenido de P_2O_5 .

2.- Tiene una capacidad mayor para producir soluciones amoniacadas claras, las cuales están libres de precipitados y geles; estas soluciones son estables por períodos largos de reposo. En el ácido fosfórico concentrado (52% de P_2O_5) al ser amoniacado se forman precipitados y geles.

3.- Se emplea en la fabricación de fertilizantes granulados debido a que tiene las siguientes ventajas:

a.- la ausencia de agua libre en el ALP elimina una parte substancial de las necesidades de secado.

b.- una alta eficiencia substancial en las operaciones del ciclo.

c.- los gránulos que resultan son más fuertes que los convencionales.

d.- disminuye la formación de polvo.

e.- como un resultado de la ausencia de agua libre se puede agregar cantidades fuertes de nutrientes tales como amoníaco y superfos-

-into simple.

1.- menor contaminación
6.- una operación más fácil de la planta debido a la eliminación del 25% del exceso del agua en el ácido de peso de P_2O_5 .

4.- Por su alto contenido de P_2O_5 el ácido es menos corrosivo.

5.- al contenido de polifosfatos encuentra las impurezas evitando que estas precipiten.

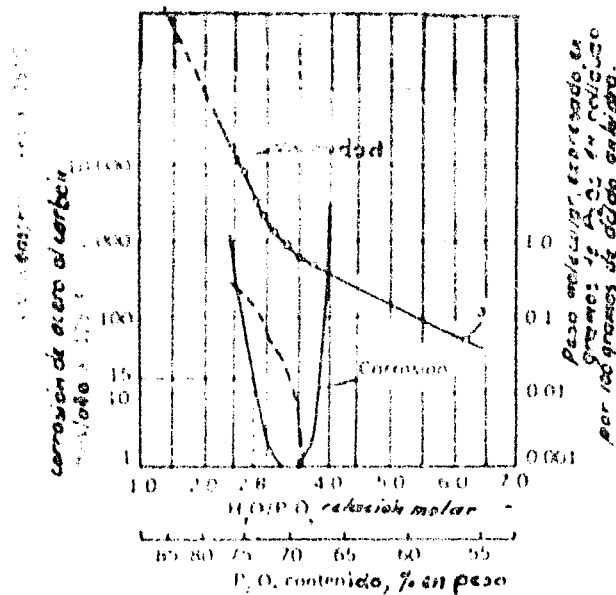
6.- debido a su alto contenido de P_2O_5 los embarques, manejo y almacenamiento. El no requiere fácilmente se pueda hidrolizar a ácido ortofosfórico.

7.- debido a su contenido de flúor más bajo puede emplearse en la elaboración de algunos productos para alimentos de animales.

8.- puede emplearse en el ataque de metales, en la refinación del petróleo y en la fabricación de sustancias químicas orgánicas.

Propiedades:- Young, en su patente (U.S.P. 3, 192, 013 de 1965) da una excelente información detallada sobre las propiedades del ácido superfosfórico. En la patente de Catalinor y Scott (U.S.P. 3, 317, 300 de 1967) también se mencionan datos sobre las propiedades del ácido superfosfórico.

En la figura que aparece a continuación se muestran algunas propiedades del ácido fosfórico.



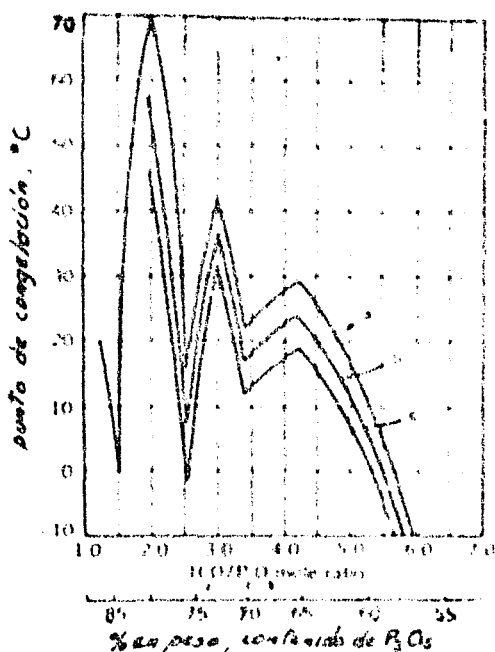
El contenido de polímero afecta la viscosidad y la corrosividad.

tra por la línea punteada. La formación del polímero está acompañada con

un incremento en la viscosidad y en la corrosividad. El incremento en la viscosidad se debe en parte a la formación de ácido polifosfórico acfólico y en parte a las impurezas metálicas presentes. De las impurezas metálicas se ha encontrado que el aluminio causa el mayor incremento en la viscosidad.

La relación concentración de ácido fosfórico anhidro es de al 12 por ciento de ácido anhidro a un peso de 12/88, ya que a concentraciones mayores se forma el ácido fosfórico con el cual se mezclan las impurezas como sales de sulfato de insolubles. Sin embargo, el ácido fosfórico anhidro a 125°C tiene una viscosidad de corrosión no mayor de 15 mil/ano cuando la relación molar de agua a P_2O_5 es de alrededor de 2.5 o mayor.

En la siguiente figura, se muestra el punto de congelación del ácido como una función de la concentración.



Efecto del contenido de polifosforo sobre el punto de congelación.

Una forma de manejar el ácido superfosfórico es abatiendo su punto de congelación agregando pequeñas cantidades de urea. La tabla que aparece a continuación muestra los efectos obtenidos para un ALP que contiene 69% de P_2O_5 y 5% de impurezas.

concentración	% en peso de urea	punto de congelación, °F
ALP	-	> 70
ALP + $1H_2O$	0.55	< 60
ALP + $2H_2O$	1.00	55
ALP + $3H_2O$	1.50	< 40
ALP + $4H_2O$	2.00	< 32

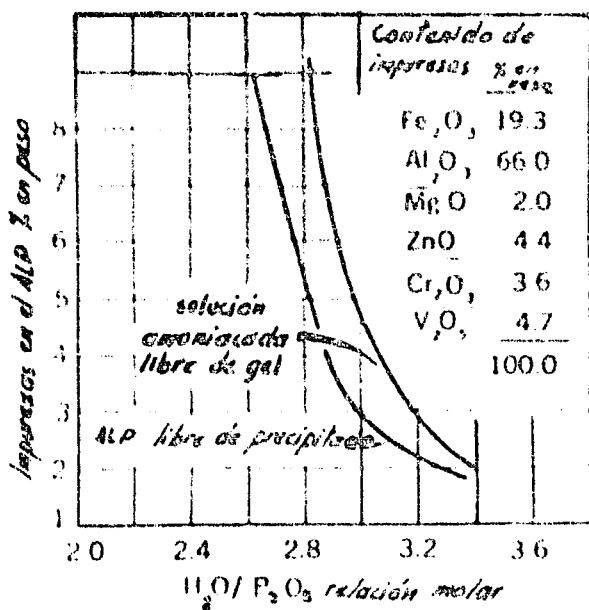
El ácido fosfórico de vía húmeda normalmente tiene un punto de congelación menor a $-10^{\circ}C$. Cuando el ácido se concentra el punto de congelación aumenta hasta cerca de $29^{\circ}C$ a una relación molar de agua a P_2O_5 de 2.24, entonces disminuye a alrededor de $22^{\circ}C$ para una relación molar de 3.4, otra vez vuelve a aumentar hasta cerca de $42^{\circ}C$ para una relación molar de 3.0, vuelve a descender hasta $16^{\circ}C$ para una relación molar de 2.55. Una concentración posterior eleva el punto de congelación hasta cerca de $70^{\circ}C$ para una relación molar de 2.0. Las líneas h y g representan ácidos que contienen impurezas de 4 a 8% respectivamente.

El ALP no sobreenfría fácilmente y puede manejarse por un tiempo prolongado como un líquido. Sin embargo hay que tomar en cuenta que a temperaturas demasiado bajas y la posibilidad de que sea sobreado lo pueden convertir a un estado sólido.

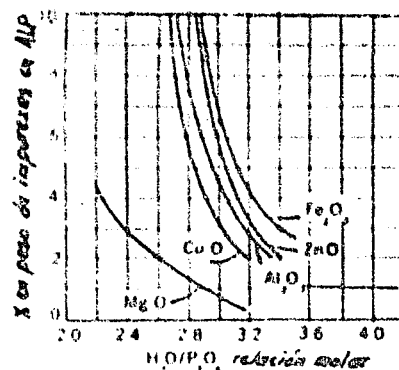
Otra forma de manejar estos puntos de congelación es agregando pequeñas cantidades de ácido sulfúrico, además se obtiene un beneficio secundario que es el abatimiento de la viscosidad. Es conveniente no agregar un exceso de ácido sulfúrico debido a que se presentan problemas de corrosión. A continuación aparece una tabla que indica los resultados obtenidos cuando se agrega ácido sulfúrico.

composición	en peso % H ₂ SO ₄	punto de congelación, °F	viscosidad cp. a 80°F	corrosividad en acero, milg/año
ALP	0	70	3,700	- a 125F
ALP + H ₂ SO ₄	5	30	1,670	-
ALP + H ₂ SO ₄	10	30	700	-
ALP + H ₂ SO ₄	15	30	460	11
ALP + H ₂ SO ₄	20	30	420	442
ALP + H ₂ SO ₄	25	30	420	949

En la figura que aparece a continuación se muestra la necesidad de controlar la concentración para evitar la formación de geles de sales neutras. La pendiente y la posición de estas curvas depende de la distribución de las impurezas, la curva que aparece en la figura ha sido preparada para la distribución de impurezas que se indican en el d. no.



Efecto del contenido de polímero sobre la precipitación de impurezas en el ALP y soluciones amoniacadas.



Efecto del contenido de polímero sobre la precipitación de impurezas en el ALP.

La figura de la derecha, que aparece anteriormente, ilustra la necesidad del control de la concentración para evitar la precipitación de las impurezas. Las impurezas metálicas en el ALP se mantienen en solución como quelatos solubles; las impurezas se mantienen solubles por la presencia de los ácidos poliméricos. En la figura de la derecha esta curva indica la car-

-tidad de polifosforo requerido, expresado como una relación molar de agua/ P_2O_5 para mantener las impurezas en solución en el A.P. Según se eleva el contenido de impurezas la cantidad requerida de relación de agua a P_2O_5 baja y el contenido de polifosforo aumenta considerablemente. El Fe, Al, Zn y Cu se comportan en forma similar, pero el Hg es completamente diferente. El Hg requiere aproximadamente 6 moles de P_2O_5 , como polifosforo, para formar un quelato con éxito. El Fe y el Al requieren únicamente una mol de P_2O_5 , como polifosforo, para formar el quelato. Estos átomos no surven, de modo que la cantidad de polifosforo requerida para quitar todas las impurezas en un ácido se pueden calcular.

En la primera figura, la línea de la izquierda muestra la relación de agua a P_2O_5 requerida para diferentes niveles de impurezas a fin de mantenerlas a todas en forma soluble en el A.P. La línea de la extrema derecha muestra la cantidad de polifosforo requerida para mantener el Fe y el Al en forma soluble.

La precipitación del Hg se presenta antes de que se pueda quelar a causa del Fe y el Al.

La necesidad de la concentración varía con la identidad de las impurezas y por lo tanto deberá determinarse por la siguiente ecuación:

$$K = (2P_2O_5 \text{ orto})^n \left[1 - \frac{2P_2O_5 \text{ poli}}{C} \right]$$

en donde: K es la constante de solubilidad

P_2O_5 orto, es el peso molecular, expresado en gramos del ácido ortofosfórico presente, calculado como $P_2O_5/100$ g de ácido.

P_2O_5 poli, es el peso molecular expresado en gramos del ácido polifosfórico acético presente, calculado como $P_2O_5/100$ g de ácido.

n, es el peso molecular total de los metales expresado en gramos por 100 g de ácido

a, es la valencia promedio de las impurezas y está determinada por la siguiente ecuación:

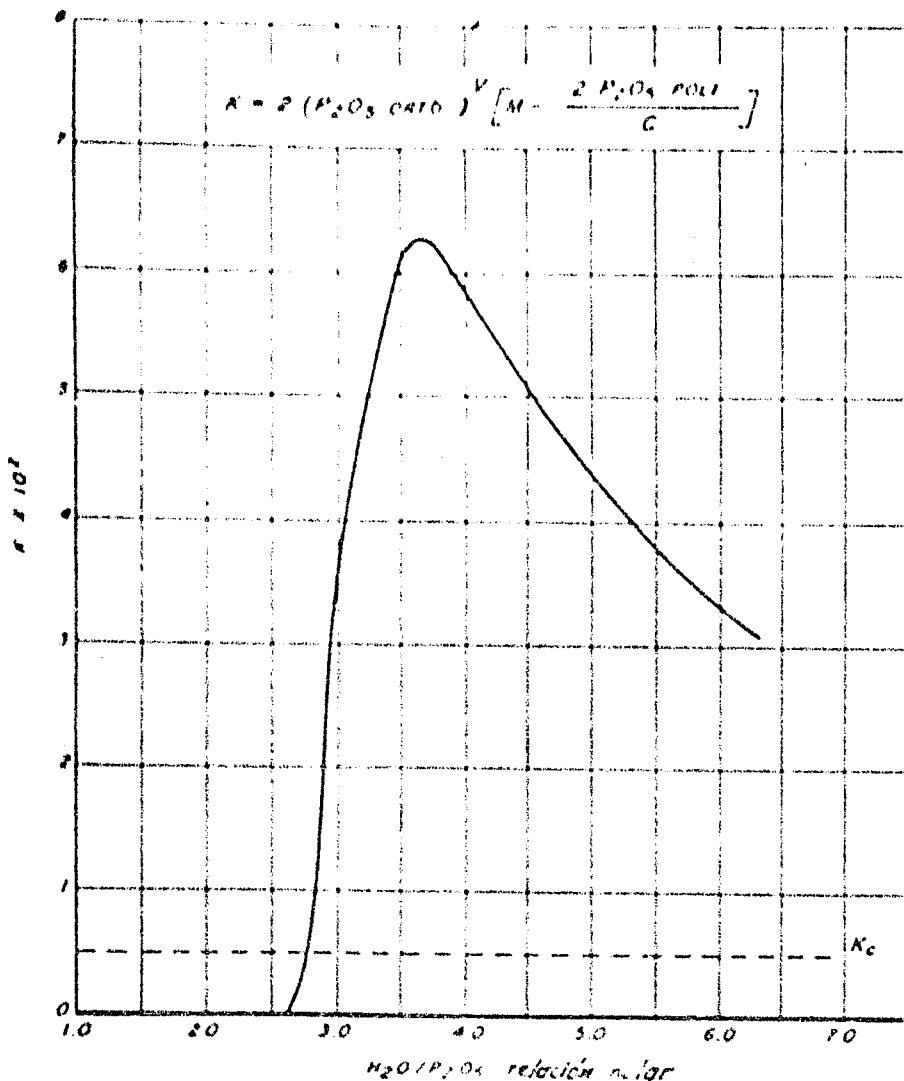
$$a = \frac{3Fe + Al + 2Hg + 2Zn + 2Cu + 5V}{Fe + Al + Hg + Zn + Cu + V}$$

c, es otra constante sobre la valencia y se determina por la siguiente ecuación:

$$c = \frac{2Fe + 2Al + 12Hg + 4Zn + 3Cu + 2V}{Fe + Al + Hg + Zn + Cu + V}$$

Los símbolos de los elementos representan el peso atómico en gramos por 100 gramos de ácido.

La figura que aparece a continuación representa el cambio de la constante de solubilidad contra la concentración del ácido fosfórico. La línea horizontal K_c con un valor de 0.5×10^4 representa el valor de la constante de solubilidad que la anhídrido es necesario para evitar la precipitación de impurezas en el ácido.

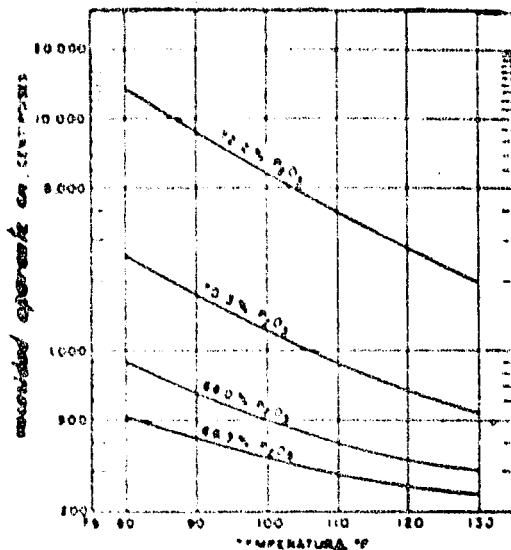
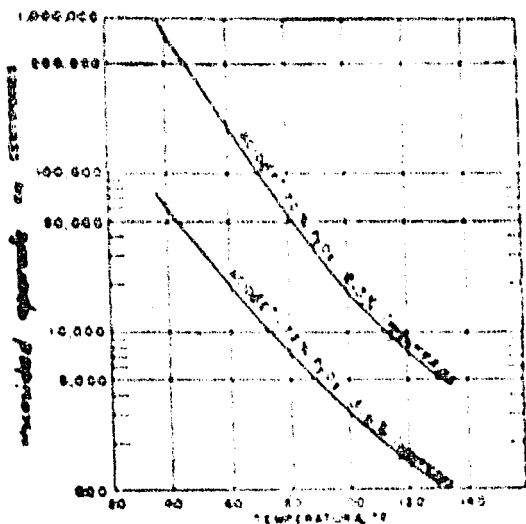


Curva sobre la variación de la constante de solubilidad con la concentración del ácido.

Quando el ácido se concentra el valor de K aumenta hasta un valor de 6.4×10^2 para una relación molar de agua a P_2O_5 de 3.6. Si se continúa la concentración el valor de K disminuye como consecuencia de la formación de ácido polifosfórico acéfico hasta una relación molar de 2.75 el valor de K alcanzado es de 0.5×10^2 , indica que las impurezas metálicas están estabilizadas en el ácido. Esta curva indica la dificultad que se puede presentar si el ácido es concentrado insuficientemente. Si, por ejemplo, el ácido ha sido concentrado a al rededor de 2.8 moles de agua por mol de P_2O_5 la precipitación no puede presentar.

Poterson reportó que ácidos diluidos conteniendo más de 0.3% de MgO no son adecuados para la obtención de ácido superfosfórico debido a la formación de lodos.

Las figuras que aparecen a continuación muestran la variación de la viscosidad con la temperatura de dos ácidos con diferente contenido de impurezas. La otra figura muestra el efecto de la temperatura sobre la viscosidad a diversas concentraciones.

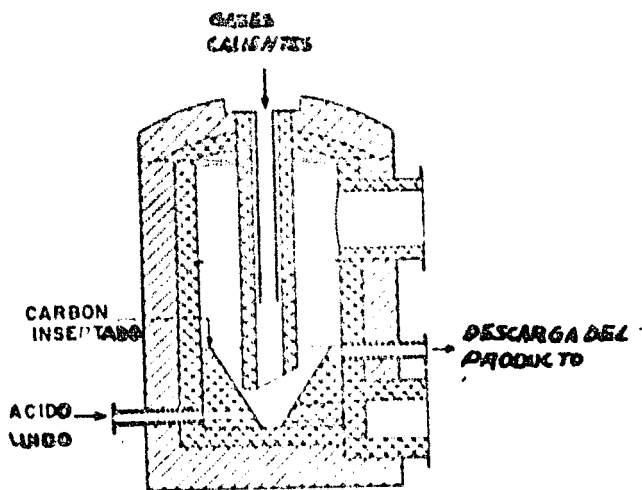


VARIACION DE LA VISCOSIDAD
CON LA TEMPERATURA

A).- PROCESO DE COMBUSTION SUMERGIDA

1.- Proceso TVA

La TVA fué la primera en desarrollar el proceso de combustión sumergida para la producción de ácido superfosfórico. El evaporador empleado se muestra en la siguiente figura.



La TVA demostró que el empleo de combustión sumergida o técnicas de evaporación análogas se pueden emplear con éxito en la producción de ácido superfosfórico a partir de ácido fosfórico de vía húmeda. También se ha encontrado que en la corriente de salida se encuentra una cierta cantidad de fósforo y otros contaminantes, cuando la temperatura de evaporación aumenta las pérdidas de fósforo también aumentan. La TVA indica que es conveniente minimizar la retención del producto en el evaporador a alta temperatura, con el fin de minimizar la formación de polifosfatos

insolubles y la formación de metafosfatos los cuales se forman a altas temperaturas. Se ha encontrado que es conveniente no exceder en un tiempo de -

retención de 30 minutos, a fin de evitar la formación de precipitados de polifosfatos. Es recomendable emplear un evaporador del tipo instantáneo en donde los tiempos de retención varían de 1 a 5 minutos.

Los principales contaminantes que salen con los gases son dióxido de flúor y carbón activo azul. La producción de los compuestos de dióxido de flúor en la corriente de salida aumenta considerablemente con el aumento en el contenido de P_2O_5 en el ácido producido en el evaporador, el ácido fosfórico tiende a destilar en cantidad que es el contenido de P_2O_5 en el producto del evaporador alcanza un valor de 7%.

Cottinger y Scott patentaron su descubrimiento (U.S.P. 3, 317, 306 de 1967), en la cual se menciona el desarrollo de un método eficiente para la producción de ácido fosfórico de vía húmeda en el cual no se forma precipitado al dejarlo en reposo. Los factores críticos en la producción del ácido fosfórico es el período de tiempo durante el cual la materia prima que es ácido fosfórico de vía húmeda permanece en el aparato concentrador. También se ha encontrado que se puede minimizar la formación de aerosoles, los cuales son extremadamente corrosivos y tóxicos, reduciendo la temperatura de los gases de combustión antes de que entren en contacto con el ácido que se va a concentrar.

Se ha descubierto que la temperatura de los gases de combustión es conveniente se introduzca entre 1000 y 1200°C, para obtener una operación eficiente y evitar la formación de aerosoles que ocasionan pérdidas de material. Se emplea un concentrador continuo en el cual se mantiene un nivel predeterminado de ácido fosfórico altamente concentrado, y al cual se alimenta una corriente de ácido fosfórico de vía húmeda, que tenga una concentración de 22% de P_2O_5 . Se mantiene una capa de ácido concentrado para evitar la formación de espuma que normalmente se forma cuando el ácido se calienta o concentra en forma intermitente.

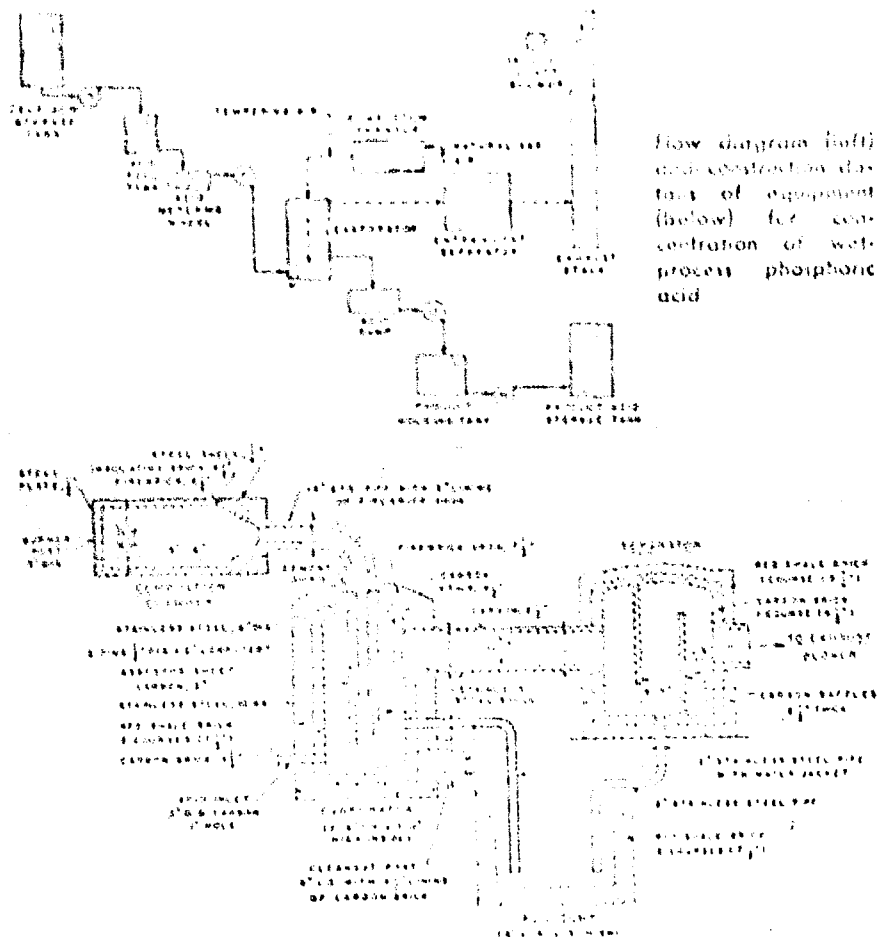
Para enfriar los gases de la combustión se emplea aire de enfriamiento o un gas que sirva como un diluyente exitoso como puede ser nitrógeno o los gases de la chimenea recirculados. Normalmente se prefiere emplear aire. La cantidad de aire que se suministra varía de 50 a 150% del requerido para la combustión del gas.

A continuación aparece un diagrama de flujo de una planta típica.

El evaporador consiste de una carcasa de acero inoxidable recubierta con dos cubiertas de ladrillo rojo y una hilada de ladrillo de carbón. El carbón resultó ser el material más satisfactorio para ser empleado en contacto con el ácido caliente concentrado. La concha sirve como un recipiente de contención en el caso de que la estructura de ladrillo sufra una fractura. El ladrillo rojo se emplea para reducir las pérdidas de calor y proteger la carcasa de infiltraciones de ácido, debido a que el ladrillo de carbón es un aislante pobre y bastante poroso. Se empleó un cemento de carbón para unir los ladrillos.

El calor para concentrar el ácido se proporciona por la combustión del gas natural con aire comprimido en una cámara recubierta con ladrillo refractario. Los gases de combustión, diluidos con aire para controlar la temperatura, se introducen por debajo de la superficie del líquido, en el evaporador, a través de un tubo de inmersión. Este tubo está parcialmente

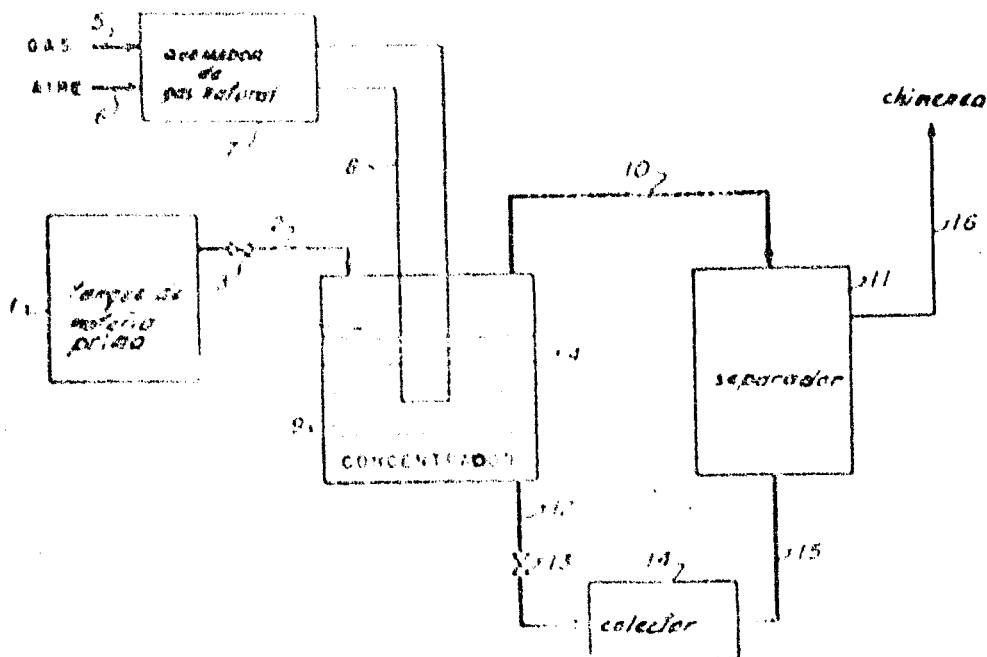
recubierto con acero inoxidable para proteger al carbón del contacto directo con los gases calientes a alta temperatura que contienen un exceso de oxígeno. El metal no entra en contacto con el ácido. Los gases después de pasar por el líquido, son extraídos del evaporador a través de un ducto de acero inoxidable recubierto con carbón, para enviarlos a un separador de arrastre construido de ladrillo rojo y recubierto con ladrillo de carbón. Otro ducto de acero inoxidable recubierto con ladrillo de carbón une al separador con una cámara de acero inoxidable sin recurrir, por la cual los gases se expulsan a la atmósfera. En la cámara los gases no entran por aspersión con agua con el fin de proteger el ducto. Un ventilador extractor del tipo de inyección se emplea para compensar la caída de presión a través del sistema de extracción.



Para el almacenamiento del ácido se emplea un tanque de acero recubierto con plomo. El ácido se alimenta continuamente empleando una rueda de medición, a través de una bomba que lo alimenta a presión por debajo del nivel en el evaporador. El producto fluye continuamente del evaporador, a través de un tubo de acero inoxidable enfriado con agua, a un colector que está construido de ladrillo rojo. El producto se enfría hasta cerca de 300°F con la ayuda de un serpentín de enfriamiento en el colector. El ácido del colector

-tor se manda a un tanque de rotación de acero inoxidable y finalmente al tanque de almacenamiento de acero al carbón recubierto con una capa de acero inoxidable.

La figura que aparece a continuación muestra el flujo de materiales.

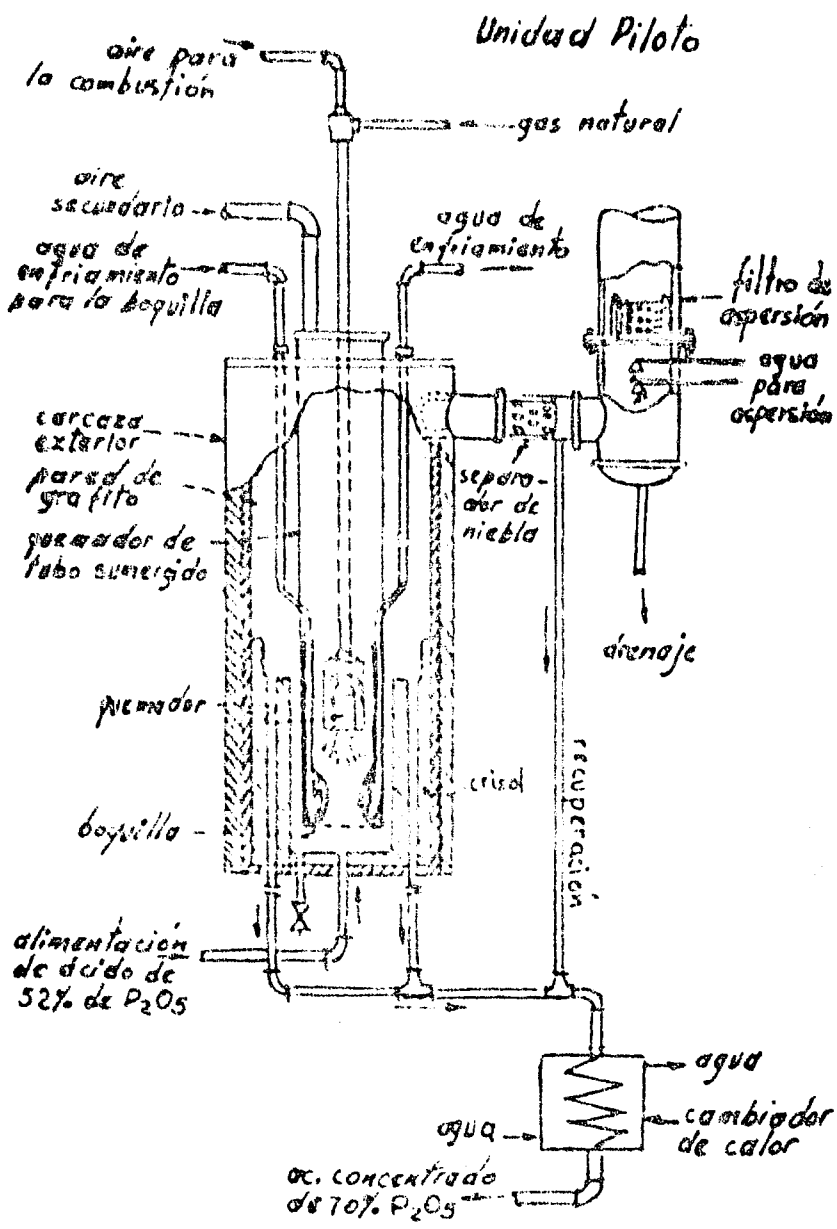


El ácido fosfórico de 54% de P_2O_5 se alimenta de la fuente 1 a través de la línea 2 al concentrador 4, la alimentación se controla por medio de 3. Gas natural u otro fluido que contenga hidrocarburos se alimenta por la línea 5 junto con el aire de combustión de la línea 6 a un quemador de gas 7, el aire para la combustión se suministra de 90 a 150% en exceso del requerido para la combustión. Los gases de combustión con una temperatura de 1000 a 2000°F se introducen en el líquido que se va a concentrar a través de la línea 8 por debajo de la superficie de la capa de ácido fosfórico concentrado que se mantiene en el evaporador. Los gases de salida que contienen pequeñas gotas de ácido se mandan a través de la línea 10 al separador 11. El ácido superfosfórico se extrae (del concentrador) del concentrador 4 a través de la línea 12 por medio del control 13 para enviarlo al colector 14, el ácido del separador 11 se alimenta a través de la línea 15 al colector 14. Los gases que contienen vapor de agua y los productos de la combustión se extraen del separador 11 a través de la línea 16 para enviarlos a la atmósfera.

2.- Proceso COLLIER GARDEN & CHEMICAL

La Collier se interesó en el ALP hace varios años en un intento de producir soluciones de fosfato de amonio concentradas con el fin de aumentar la línea de sus fertilizantes nitrogenados. Fueron varios los intentos que hizo para lograr este objetivo.

A continuación aparece un esquema del concentrador de combustión sumergida.



El ácido de vía húmeda se alimenta en el fondo del recipiente concentrador para formar un estanque de poca profundidad. Los gases de combustión a $1400^{\circ}F$ pasan a través de un quemador convergente divergente y posteriormente entran en contacto con el ácido que se va a concentrar. El tiempo de residencia del ácido en el reactor es muy corto. El grado de concentración se controla por la temperatura de los gases de combustión. La combinación de la alimentación del ácido, la presión de los gases de combustión y la ebullición de la solución forzan al líquido concentrado a elevarse a través de un canal en la zona de separación de gas líquido. En esta zona ensanchada los gases volátiles que se desprenden de la mezcla se elevan a un separador de niebla en donde se aglomeran las gotas del líquido que se arrastra. La corriente separada de los gases de salida se une a

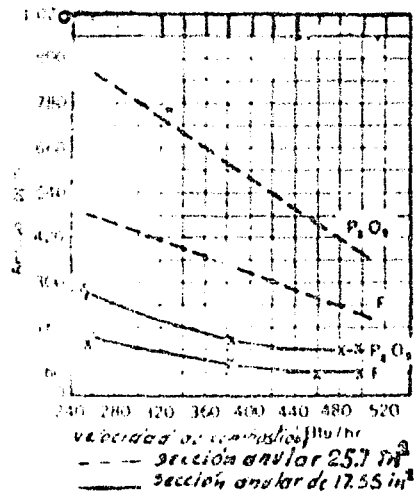
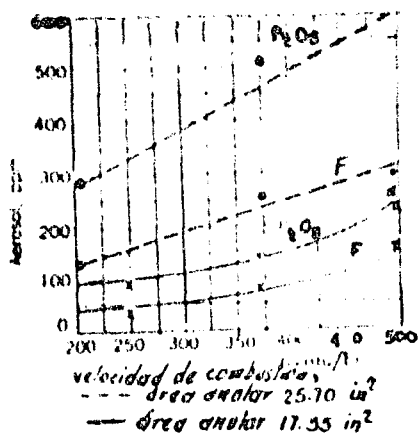
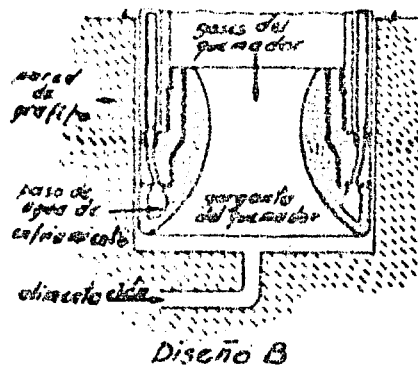
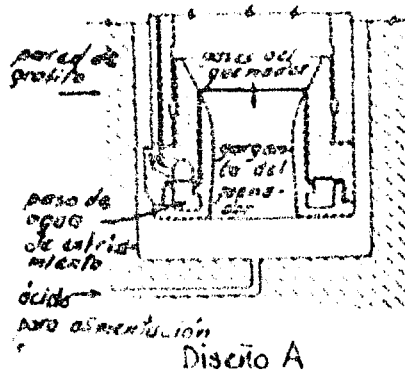
la corriente principal del ácido concentrado que va al enfriador.

Los gases calientes antes de expulsarlos a la atmósfera se lavan con agua y se filtran.

Debido a que el ácido de alimentación y la corriente de descarga de volátiles es muy corrosiva se hace necesario el uso de materiales especiales para la construcción. Por ejemplo, la garganta del quemador, el tubo de inmersión del quemador y todas las otras partes que entran en contacto con el ácido están hechas de grafito.

La recuperación del P_2O_5 en la planta es superior a 99.8%. Las pérdidas de fluoruros en los gases de chimenea son inferiores a 15 ppm por lo cual no se tienen problemas de contaminación.

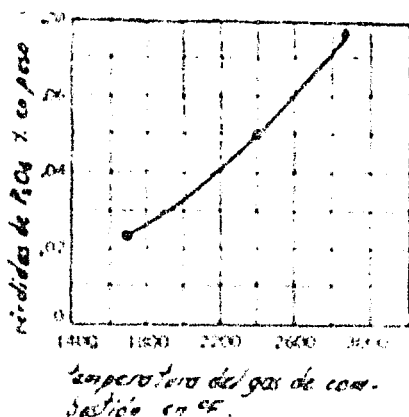
Los problemas de formación de aerosol y las pérdidas de P_2O_5 fueron vencidas mediante modificaciones en el diseño de la boquilla y control de la temperatura de los gases de combustión. Estos efectos se muestran en las figuras que aparecen a continuación.



En la primera figura aparece el diseño A de la boquilla, la garganta del quemador se encuentra ligeramente constreñida, las paredes son enfriadas con agua para evitar la formación de depósitos y el estanque de ácido debajo de la boquilla es relativamente grande. El diseño B tiene una garganta con-

-vargente divergente en forma uniforme, las paredes se enfrían con agua y el espacio anular entre la boquilla y la pared del recipiente se encuentra más restringido, el tubo de inmersión está más cerca del fondo del recipiente, limitando grandemente el contenido de ácido en el estanque.

La formación de aerosol con la boquilla de diseño A se muestra en la figura que aparece en la extrema izquierda inferior. La formación de aerosol aumenta según aumenta la velocidad de los gases de entrada. La figura de la extrema derecha inferior demuestra la pérdidas de aerosol que se tienen con el diseño B. La formación de aerosol disminuye cuando se aumenta el flujo de gases. La diferencia con la primera boquilla es que el espacio anular es menor. Aún con el diseño B, no obtienen pérdidas de aerosol en ocasiones. Un estudio posterior demostró que es una función de la temperatura de los gases de combustión; mientras mayor es la temperatura mayores son las pérdidas de aerosol. Sobre la base de estos resultados se decidió inyectar aire secundario, a través del tubo de inmersión del quemador, para enfriar los gases de la combustión y reducir las pérdidas de P_2O_5 en la chimenea.



3.- Proceso ALBRIGHT y WILSON

El proceso Albright y Wilson no reduce la temperatura para minimizar la formación de aerosol. Este proceso produce un máximo de P_2O_5 en su quemador por el empleo de máxima temperatura sin exceso de aire.

La mezcla de líquido y vapor del ácido vaporizado es arrastrado. La porción del líquido que contiene de 45 a 50% del P_2O_5 alimentado se colecta en un pozo. Los vapores se envían a un separador gas líquido y se lavan en un mezclador venturi con ácido fosfórico recirculado. El líquido y los vapores lavados se combinan para formar un ácido con un contenido de 72 a 80% de P_2O_5 .

4.- Proceso OCCIDENTAL AGRICULTURAL CHEMICALS

La OXYCHEM ha desarrollado un proceso en conjunto con la NORDAC. El proceso produce ácido de 72 a 76% de P_2O_5 conteniendo 65% de polifosfato. Incluye una diferencia muy pequeña de temperatura entre la temperatura de evaporación y la temperatura de desintegración para materiales sensibles al calor. El proceso ha sido descrito en la patente de Austin y Ellis (U.S.P.

El proceso comprende la alimentación continua de una solución de ácido fosfórico de vía húmeda a una zona de calentamiento y la extracción -- continua de un producto más concentrado que contiene como mínimo 68% de P_2O_5 . Mientras el producto se mantiene en su punto de ebullición en la zona de calentamiento, por el desprendimiento de productos de la combustión calientes en su interior. El efluente gaseoso se pasa de la zona de calentamiento a una zona de lavado a través de unas aberturas en una separación.

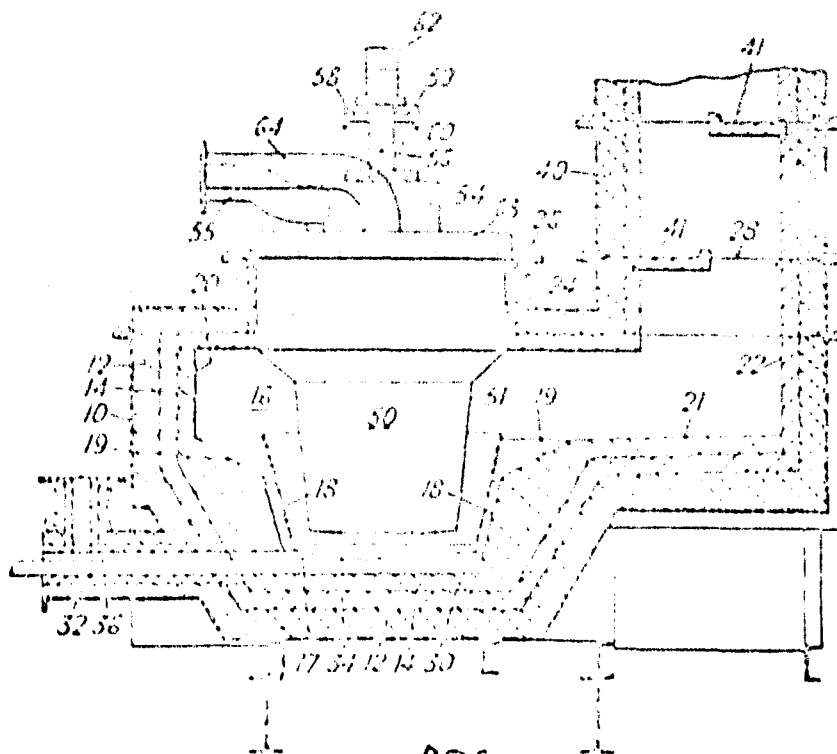
Al efluente gaseoso se le da un tratamiento inicial con ácido fosfórico diluido, en la zona de lavado, esto sirve para recuperar los compuestos de fósforo, en forma tal que no pueden regresar directamente al evaporador.

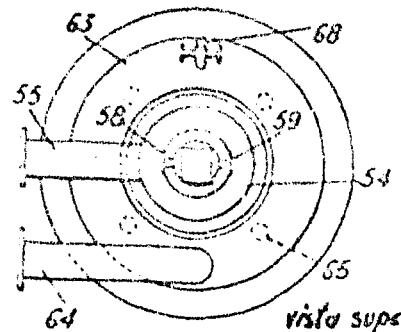
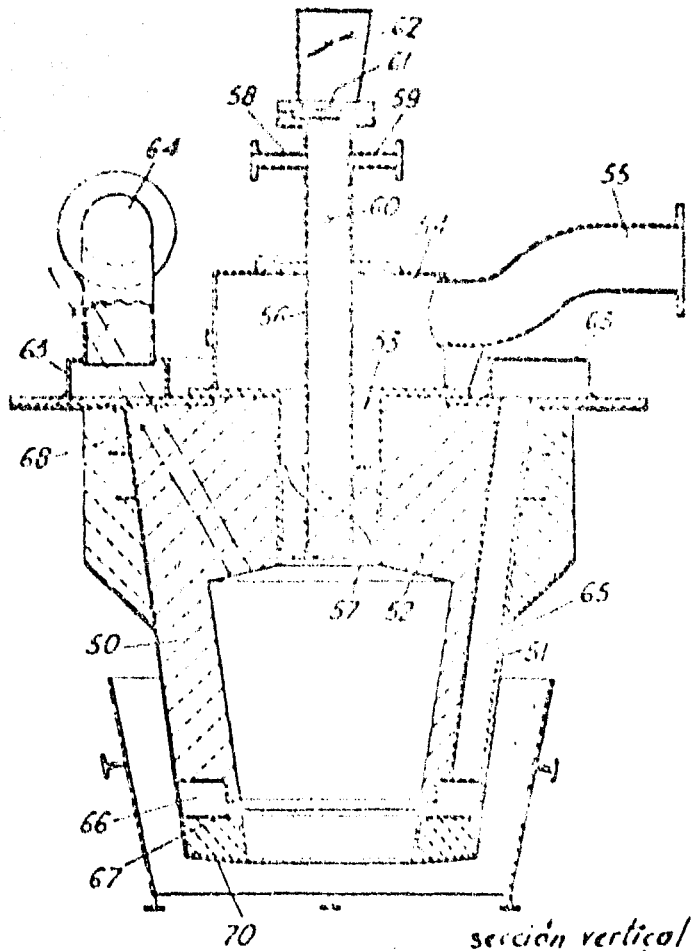
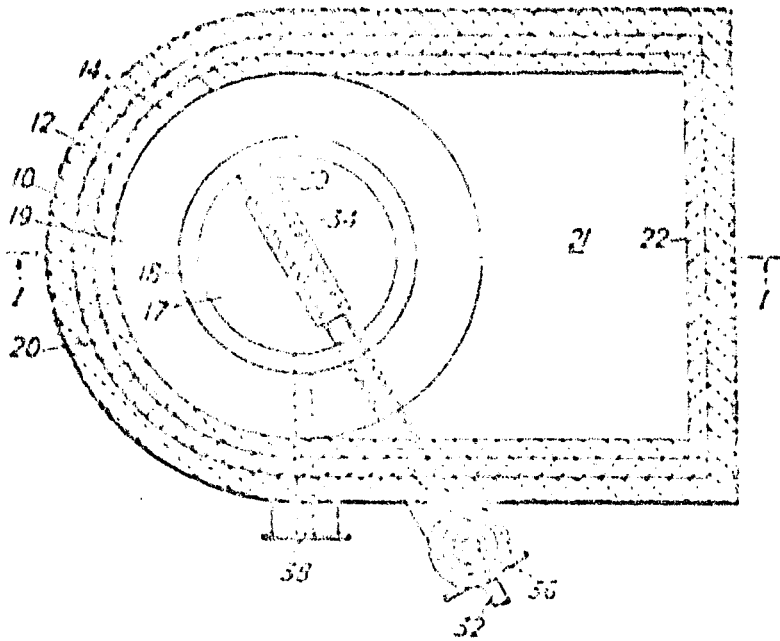
Es preferible que el ácido superado tenga un contenido de P_2O_5 de al rededor de 3%, aunque puede tener 5% sacrificando la eficiencia en la eliminación de los compuestos de fósforo del efluente. Es conveniente operar con la zona de lavado y el separador en un circuito cerrado de ácido. El ácido recuperado del separador se alimenta a un tanque del cual se extrae para ser asperado en el evaporador, y la concentración se mantiene en los límites apropiados por la extracción del ácido y la alimentación del agua. Es conveniente que el ácido que se asperasa en el evaporador tenga la temperatura entre 160 y 250°C.

Los gases del efluente deberán tratarse con agua fría para enfriarlos y reducir su contenido de compuestos de níquel y azufre antes de que se liberen a la atmósfera.

La figura que aparece a continuación es un esquema del evaporador

OXYCHEM EVAPORATOR





vista superior del quemador

sección vertical del quemador
207

Comprende una cámara 10, que puede ser de acero al carbón recubierto con plomo o de acero inoxidable; para evitar la corrosión del ácido que puede fugarse a través de los recubrimientos, un recubrimiento interior de maspastería resistente al ácido 11 y un recubrimiento interno 12 de dos hileras de ladrillo de carbón. La base del recipiente 12 está constituida de ladrillos refractarios de alúmina pura, unido a las paredes verticales 13 y 14. La cámara tiene una cubierta superior 15 con una abertura 16 y una abertura rectangular 17 para la salida del efluente.

Sobre la base 12 se encuentra un canal 18 que está unido a la línea de descarga 19, dicho canal está cubierto por una placa 20 de alúmina fundida. La línea de alimentación 21 está constituida por un espacio anular entre la tubería de descarga y la pared del recipiente con sus aislamientos.

La salida del efluente 22 está comunicado con una sección rectangular vertical 23 el cual tiene unos deflectores tipo 24.

La vista superior del quemador nos muestra un tubo de inserción 25 que tiene una carcasa exterior 26 de un material resistente al ácido recubierto con refractario. En el extremo superior un tapón refractario 27 con una abertura central 28. Una cámara de mezcla de combustible 29 unida a la línea de alimentación 30 del combustible y aire. Un tubo piloto 31 rodeado por unas tuberías colocadas en forma helicoidal 32 por donde la mezcla gas-aire, pasa de la cámara de mezcla 29 al tubo de inserción 25, dichas tuberías 32 dan un movimiento rotacional.

El tubo piloto 33 está unido al tubo 34 por el cual se alimenta el gas, y al tubo 35 por el cual se puede purgar y a una bujía 36 para la ignición del gas alimentado por el tubo 37. La parte superior del tubo piloto 38 está cerrado por un disco transparente 39 cerca del cual se encuentra montado un espejo 40 con el fin de poder observar la llama.

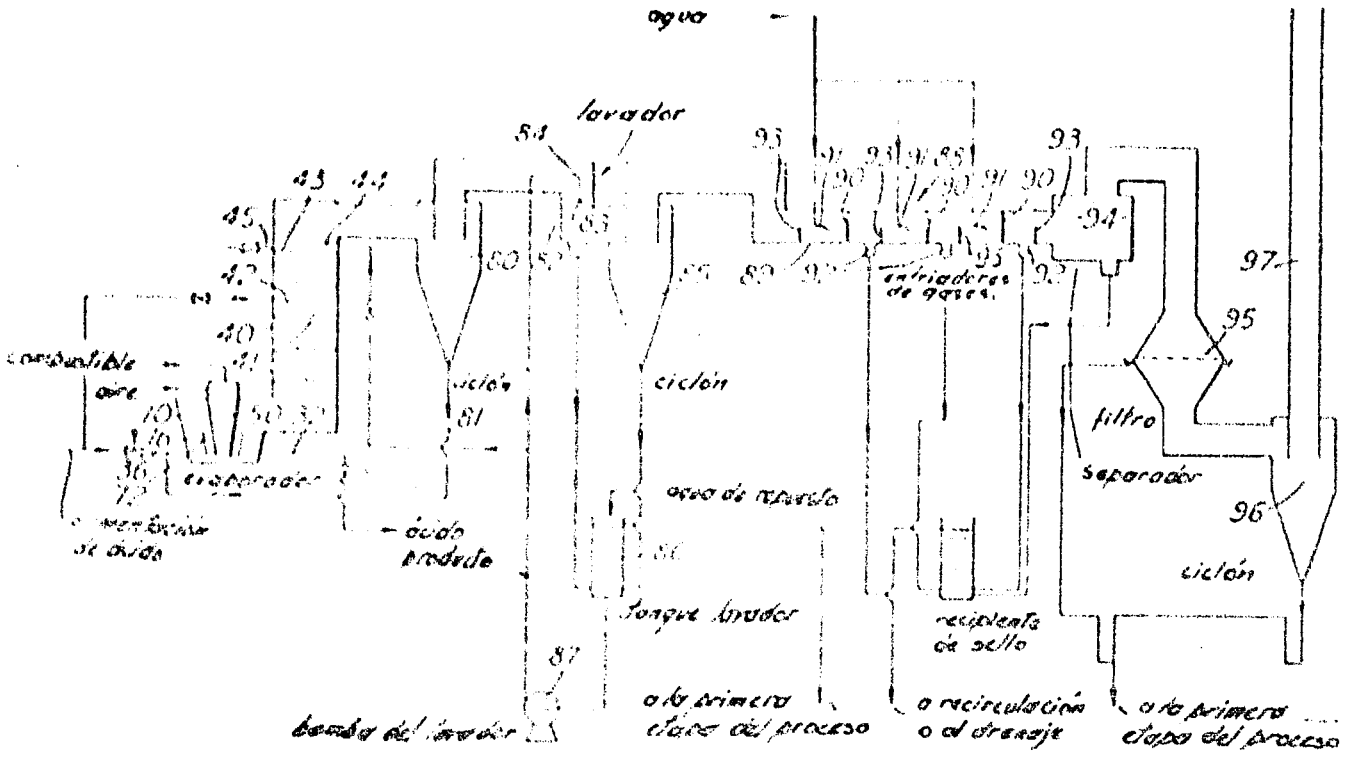
Una cámara de aire 41 alimentada con la alimentación de aire a través de la entrada 42. La cámara 41 se une con varios ductos 43 que se extienden a través del tapón refractario 27 hasta la cámara anular 44.

Un tubo 45 se extiende a través del tapón 27 y termina en la parte superior exterior del tubo de inserción en un aparato del tipo de fotocelda sensible a la flama, que forma parte de un sistema automático de alarma por falla de flama.

La parte inferior del tubo de inserción 46 está definido por una placa 47 de forma anular conductora térmica resistente al ácido.

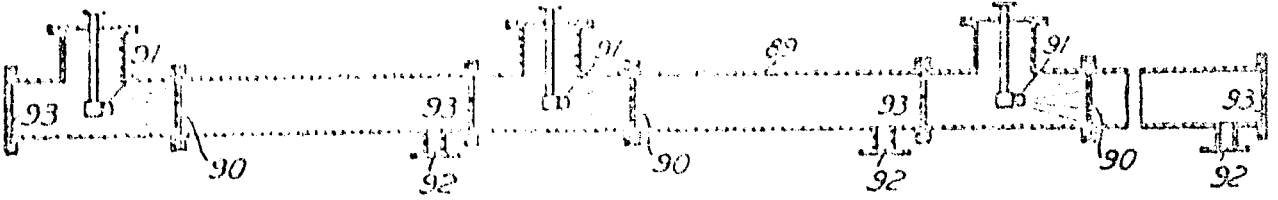
En la siguiente figura aparece el equipo de tratamiento del efluente y otros componentes, asociados con el evaporador, para llevar a cabo el proceso

El ducto de salida 48 está provisto con una entrada 49 a través del cual el ácido fosfórico puede ser introducido en el ducto en forma de cascada que se forma en los deflectores 24 en los cuales se condensa el vapor de ácido fosfórico presente en el efluente y se regresa al evaporador. En la parte superior del ducto 48 existe una lamina de contacto 50 y una entrada 51 para introducir una solución de ácido fosfórico para humedecerla, por la salida 48 se extrae una corriente de ácido fosfórico enriquecido relativamente puro.



El equipo para tratamiento del efluente comprende un ciclón separador 80, para eliminar las partículas de gotas grandes que se regresan al evaporador a través de la línea 41; un ducto lavador 54 a través del cual fluye el efluente en forma descendente y en el cual se encuentran unos separadores 51 que tienen unas aberturas circulares; una boquilla de aspersión 54, a través de la cual se introduce una solución de ácido fosfórico con un contenido de P_2O_5 de 30 a 50%, y una temperatura de 160 a 250°C; Un ciclón 86, en donde la solución de ácido fosfórico se separa y se regresa al tanque 86 para que se recircule a la boquilla de aspersión 54 por medio de la bomba 87. El ácido del tanque se extrae continuamente y se reemplaza por agua, el ácido extraído se une con la alimentación del evaporador.

El efluente que sale del separador 95 pasa a un enfriador de gas 88 de tres etapas, como se muestra en la figura que sigue.



Esta constituido por un ducto horizontal 89 que tiene tres separados

-res 20 en los cuales se encuentran unas aberturas; unas boquillas de aspersión 21 están dispuestas para proyectar agua fría sobre los evaporadores, la cual sirve para enfriar y extraer el ácido residual y los compuestos de sulfuro y azufre. El ducto 22 está provisto con drenajes apropiados 23, para eliminar el agua aspersada, unas placas 24 que evitan que el agua regrese al ciclón 25.

Del ducto 26 el efluente pasa a través de un separador 27 a un filtro de fibra 28, el cual efectúa la aglomeración de las partículas de niebla que se encuentran en el efluente, posteriormente pasa a un ciclón 29 que elimina las gotas formadas en el filtro, posteriormente el efluente se desaloja a la atmósfera a través de la chimenea 30.

En este proceso el ácido que se extrae tiene una concentración de alrededor de 85% de P_2O_5 . Es muy importante que el tiempo de retención en el evaporador se controle para evitar que se formen precipitados de polifosfatos y metafosfatos de sales, que los tienen las impurezas presentes.

5.- Proceso ASKUR

Este proceso produce ácido superfosfórico de alrededor de 85% de P_2O_5 (conocido como ácido ultrafosfórico), se cuenta con varias patentes que están relacionadas con este proceso. El proceso se basa en la patente de Osmond, Hustian y Constant (U.S.P. 3, 316, 061 de 1957).

Este proceso produce un ácido ultrafosfórico de vía húmeda de un contenido de 85% en peso de P_2O_5 el cual es un líquido a temperatura ambiente.

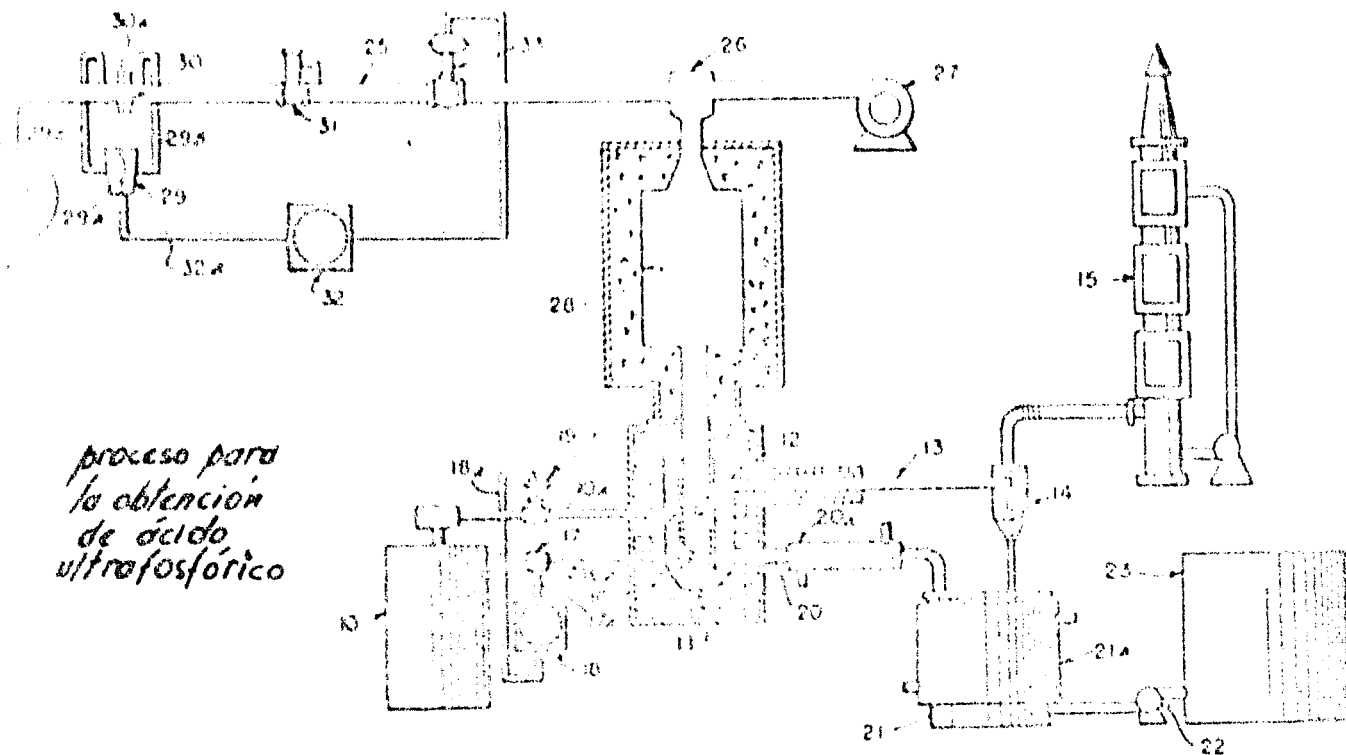
Se ha descubierto que la deshidratación del ácido fosfórico de vía húmeda procede vía allá de las concentraciones previamente aceptadas, hay un punto en el cual la viscosidad del producto empieza a disminuir y si la deshidratación se continúa más allá de este punto se puede producir un producto líquido. Este producto contiene sales metálicas como sólidos secuestrados y puede bombearse a temperatura ambiente. Una propiedad del producto es que su efecto correctivo sobre el ácido al carbón es menor que el ácido fosfórico de vía húmeda. Otra propiedad del producto es su característica secuestrante con respecto a las impurezas presentes.

Una incorporación del proceso, el ácido fosfórico de vía húmeda se suministra al evaporador para proveer un depósito en él, el depósito de ácido se mantiene a una temperatura deseada por el gas de calentamiento que se sumerge, el producto gaseoso de la combustión se introduce directamente en el depósito y el volumen del gas de combustión se mantiene a un nivel constante. La temperatura del depósito de ácido se mantiene en un intervalo seleccionado, que normalmente se encuentra entre 630 y 750°F. Es preferible mantener la temperatura del depósito regulando la velocidad de alimentación del ácido como materia prima. El ácido es retenido en el evaporador un tiempo relativamente corto para producir un ácido ultrafosfórico uniforme en el cual la forma meta indisoluble se mantiene a un nivel bajo y en el cual el contenido de P_2O_5 se encuentra entre 83 a 85%.

Es conveniente que el ácido que se alimenta para formar el depósito en el evaporador tenga un contenido de sales metálicas de 1 a 15%. La tem-

temperatura de los gases puede estar en el intervalo de 1500 a 1900°F.

A continuación aparece un diagrama sobre una planta típica para ácido ultrafosfórico.



proceso para
la obtención
de ácido
ultrafosfórico

El ácido fosfórico, conteniendo de 27 a 62% de P_2O_5 , es bombeado - del tanque de alimentación 10 a través de la línea 10a al evaporador 11, - para formar un depósito en la parte cónica del evaporador.

Los gases de combustión calientes se introducen a través de la tubería 12 para ser descargados hacia el fondo, sobre la pared inclinada de la parte cónica del evaporador. Los gases que contienen la humedad se eliminan a través del ducto 13 para enviarlos al separador 14, en el cual se eliminan las gotas de ácido y se recuperan al recipiente 21, posteriormente los gases se envían a un lavador de lecho fluidizado 15 en donde se elimina el agua y los contaminantes condensables.

La temperatura del líquido ácido dentro de la cámara de reacción se mantiene constante por medio de un circuito de control. El bulbo lleno 16 está comunicado con un transmisor neumático 17 a través del ducto 16a, el transmisor de presión 17 está comunicado por medio del ducto 17a con un controlador registrador 18 en el cual se presenta la temperatura deseada y el cual opera neumáticamente a través del ducto 18a la válvula de diafragma 19 que controla la alimentación del ácido de la línea 10a.

El producto ácido concentrado se extrae por derrame del evaporador 11 a través de la línea 20, éste se enfría por medio de una chaqueta de agua

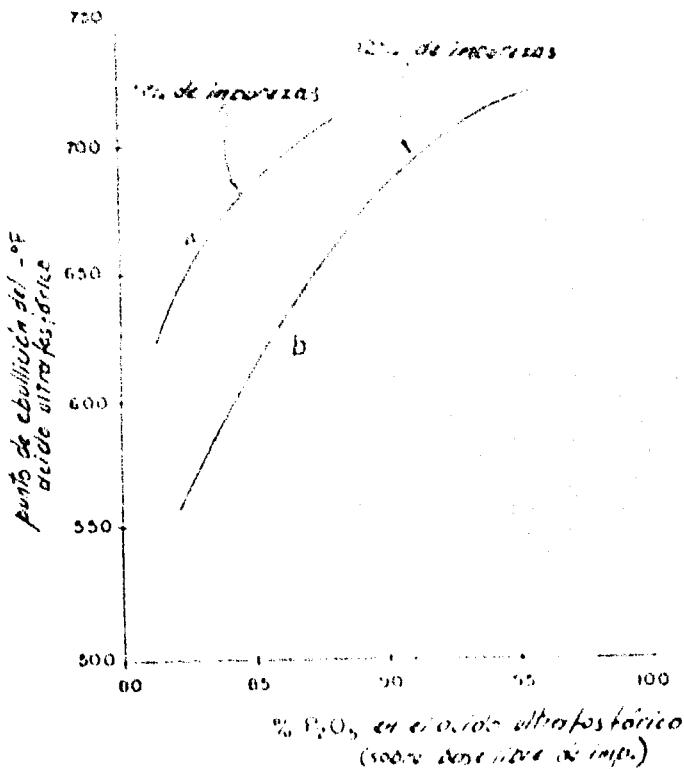
21), y va al tanque receptor 21 que a la vez viene con una chaqueta de enfriamiento 21a. El receptor 21 es calentado por las bombas empleando la bomba 22 para mandarlo al tanque de almacenamiento 23.

El gas combustible del tanque de almacenamiento 24 fluye a través de la línea 25 a un quemador 26 en donde se mezcla con aire que proviene del soplador 27. La combustión tiene lugar dentro de la cámara 28, los gases de combustión pasan a través de la tubería de escape 29.

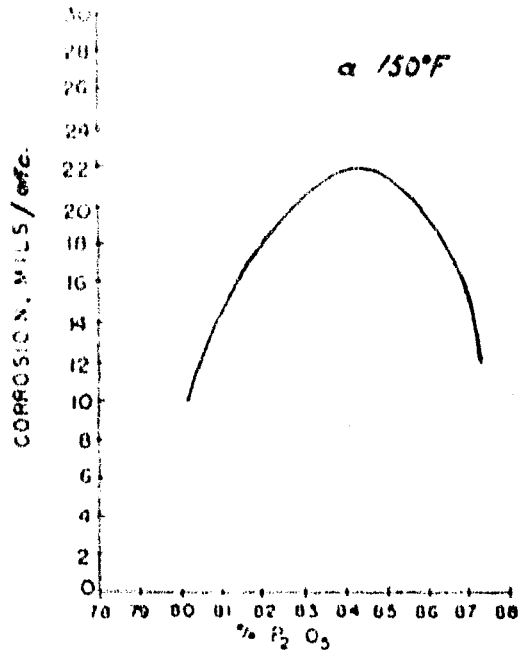
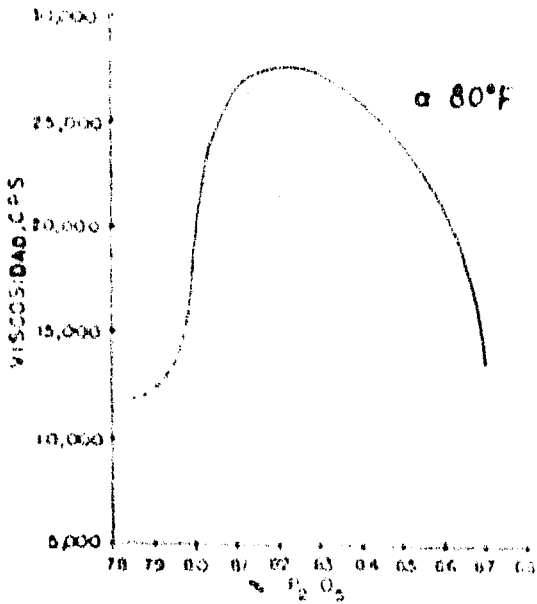
La alimentación de gas combustible se mantiene a una velocidad constante por medio de una combinación de elementos de control. Un medidor de presión diferencial 30 tiene un diafragma 30a. Los ductos de presión 30b y 30c conducen a las aberturas que comunican con el interior del ducto 31 a los lados del elemento de flujo 32 que está equipado con una placa de orificio 33a. Los ductos 30b y 30c están conectados a través del diafragma 30a del medidor de presión diferencial 30 el cual mide el flujo a través del elemento de flujo 32. El gas fluye a través del elemento 32 y su presión se reduce por medio del regulador de balanceo 34. La presión diferencial resultante se transmite por el elemento 35 al controlador 36 por 37 a través del tubo neumático 38, el controlador 36 establece la presión absoluta nada que responde al cambio de flujo del gas combustible a través del elemento 39.

La temperatura obtenida por el líquido debido por el contacto de los gases calientes producto de la combustión es preferible que sea la del punto de ebullición del producto líquido que se desea.

Los puntos de ebullición de algunas de las sales de concentración alta se encuentran en la figura que aparece a continuación. La curva a nos da el punto de ebullición de las sales que contienen 2% de impurezas, y la curva b nos da el punto de ebullición de las sales que contienen 12% de impurezas.



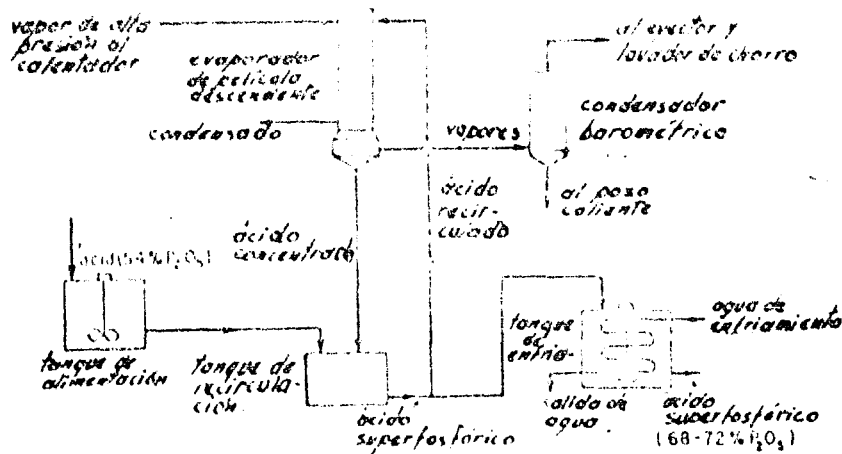
Las figuras que aparecen a continuación muestran algunas de las propiedades del ácido ultra-oxofórico.



B).- PROCESO DE EVAPORACION A VACIO

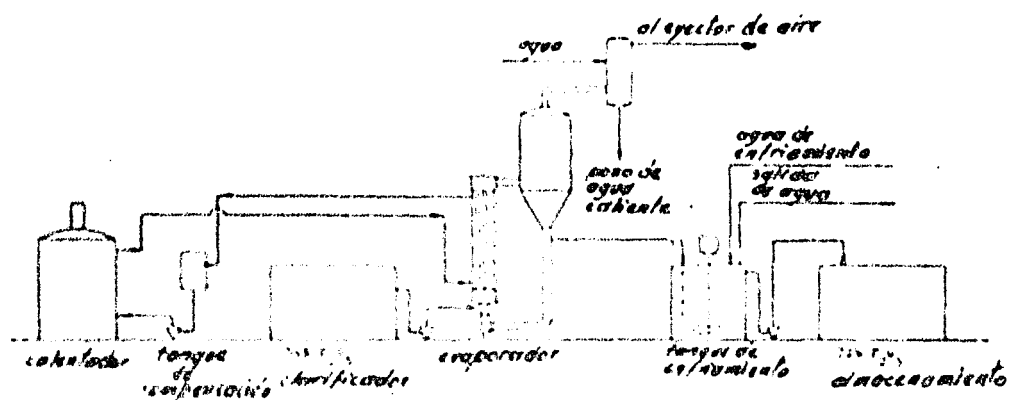
1.- Proceso STAUFFER CHEMICAL CO.

Este proceso utiliza un evaporador de película descendente que se muestra en la figura que aparece a continuación. La capacidad depende de la temperatura del agua del condensador. La recirculación del agua permite ahorros y reduce el consumo de agua blanda. Las pérdidas de P₂O₅ son extremadamente bajas. Existe una patente de Gruber y Staker (U.S.P. 3, 298, 733 de 1967), en donde se discute la corrosión y las temperaturas bajas alcanzadas en la evaporación a vacío.



2.- Proceso del EVAPORADOR SWINSON

Este tipo de proceso se emplea para tipos de roca especiales con un contenido alto de impurezas. Para ciertas rocas se puede emplear un evaporador de tubos verticales largos, sobre todo con aquellos ácidos que su contenido de impurezas es bastante bajo. A continuación aparece un diagrama de flujo de este proceso.



Hay dos procesos para la producción del superácido que han sido desarrollados sobre la base de concentración a vacío. Uno de los sistemas es el diseño de un concentrador de circulación forzada y el otro sistema es de película descendente. Ambos sistemas están diseñados para operar con una caída de presión de alrededor de 2 pulg. de Hg absolutas. Aún para esta presión absoluta baja, una elevación alta del punto de ebullición del superácido resulta en un licor de temperatura alta.

En el sistema, la alimentación del ácido es en la parte superior -- del elemento calentador o directamente en el evaporador principal. El ácido de alimentación entra en el gran volumen de ácido que se recircula. El ácido recirculado junto con el ácido alimentado se bombean a través de un intercambiador de calor en donde se calienta de 2 a 3°F, la descarga del calentador va al evaporador principal en donde el exceso de calor se expulsa, posteriormente se bomba a un enfriador para que pueda manejarse con materiales de construcción de acero recubierto con hule o acero inoxidable 316. El volumen del sistema se mantiene a un mínimo para evitar la formación de tripolfosfatos de fierro y aluminio.

CAPITULO VIII

SUBPRODUCTOS Y SU RECUPERACION

Los principales subproductos que se pueden obtener en el ácido fosfórico de vía húmeda son: el sulfato de calcio, compuestos de flúor y uranio.

A).- DISPOSICION O RECUPERACION DEL YESO

La disposición del yeso como un subproducto ha sido siempre un problema, y este aumenta rápidamente en severidad con la expansión de las regulaciones sobre la contaminación. Debido a la presencia de impurezas, diferentes formas de tamaños de cristales, no compete contra el yeso natural como una materia prima para la fabricación de yeso fino o plaste (empleado en el recubrimiento de paredes). La cantidad de yeso producido como subproducto es totalmente substancial ya que al rededor de 3 toneladas del dihidrato se producen por tonelada de ácido fosfórico. Por lo tanto se descarga al mar, ríos o estuarios. Se acumula en ciertas áreas o se emplea para la reclamación de proyectos de tierras.

Hay dos técnicas para utilizar el yeso como subproducto:

1.- Reaccionando el yeso con carbonato de amonio, en el proceso -- Mørseburg para producir sulfato de amonio y carbonato de calcio y 2.- convertir el yeso a plaste.

1.- CONVERSION A SULFATO DE AMONIO

El proceso Mørseburg ha sido empleado en Europa y otros países para convertir el yeso a sulfato de amonio y carbonato de calcio, por reacción con carbonato de amonio. La versión mejorada del proceso ha sido patentada por Schaus (U.S.P. 3, 004, 827 de 1961), asignada a la Dow-Cliver y cuya descripción aparece a continuación.

En este proceso se emplea el subproducto yeso para convertirlo en sulfato de amonio y carbonato de calcio; se han tenido diversas dificultades debido a las impurezas contenidas en el subproducto yeso. Tales impurezas incluyen cantidades relativamente grandes de sustancias tales como materia orgánica, sílica gelatinosa, compuestos de flúor insolubles y un cierto porcentaje de cristales de sulfato de calcio extremadamente fino. Tales impurezas son objetables por diversas razones. En primer lugar, ellas cambian la filtrabilidad de la suspensión del ácido haciéndola difícil y lenta; limitan el contenido mínimo de la humedad de la torta del filtro haciéndolo tan bajo como de 25 a 35% de humedad, dependiendo de la composición de la roca fosfórica empleada y del tamaño de partícula promedio de los cristales de sulfato de calcio producido. Esta dificultad de filtración resulta en algunas pérdidas de ácido. Más aún, para dar un lavado adecuado de la torta es necesario emplear agua caliente, un factor que incrementa el costo del ácido fosfórico producto.

Las impurezas antes mencionadas, especialmente los compuestos de silicio y flúor, tienen un efecto retardante sobre la reacción entre el carbonato

-to de amonio y el yeso, incrementando el costo del sulfato de amonio como subproducto. Otro problema debido a la presencia de impurezas en que se pueden arrastrar durante el proceso de conversión y aparecer en la etapa final de conversión, incluyendo la separación del precipitado de carbonato de calcio de la solución de sulfato de amonio, en donde contribuyen en la disminución de la velocidad de filtración y aumentan el contenido de humedad de la torta del filtro, lo cual, posteriormente aumenta el costo de la evaporación de la solución de sulfato de amonio para obtener la cristalización de la sal.

Un problema posterior debido a la presencia de impurezas antes mencionadas es que el subproducto yeso contiene cantidades substanciales de P_2O_5 que pueden tener un valor hasta de 0.4% en peso del yeso sobre base seca. Dicho P_2O_5 reacciona con el sulfato de calcio para dar un fosfato tricálcico insoluble, el cual, debido a su estado gelatinoso tiende a reducir aún más la filtrabilidad del sulfato de calcio que se encuentra en la solución del sulfato de amonio.

Como se mencionó anteriormente, el yeso producido en el proceso ácido contiene una cantidad mínima de cristales de yeso extraordinariamente finos. Debido al aumento de la velocidad de reacción estos finos resultan en la formación de partículas de carbonato de calcio extremadamente finas. Las cuales vuelven a interferir en la subsiguiente filtración de la suspensión.

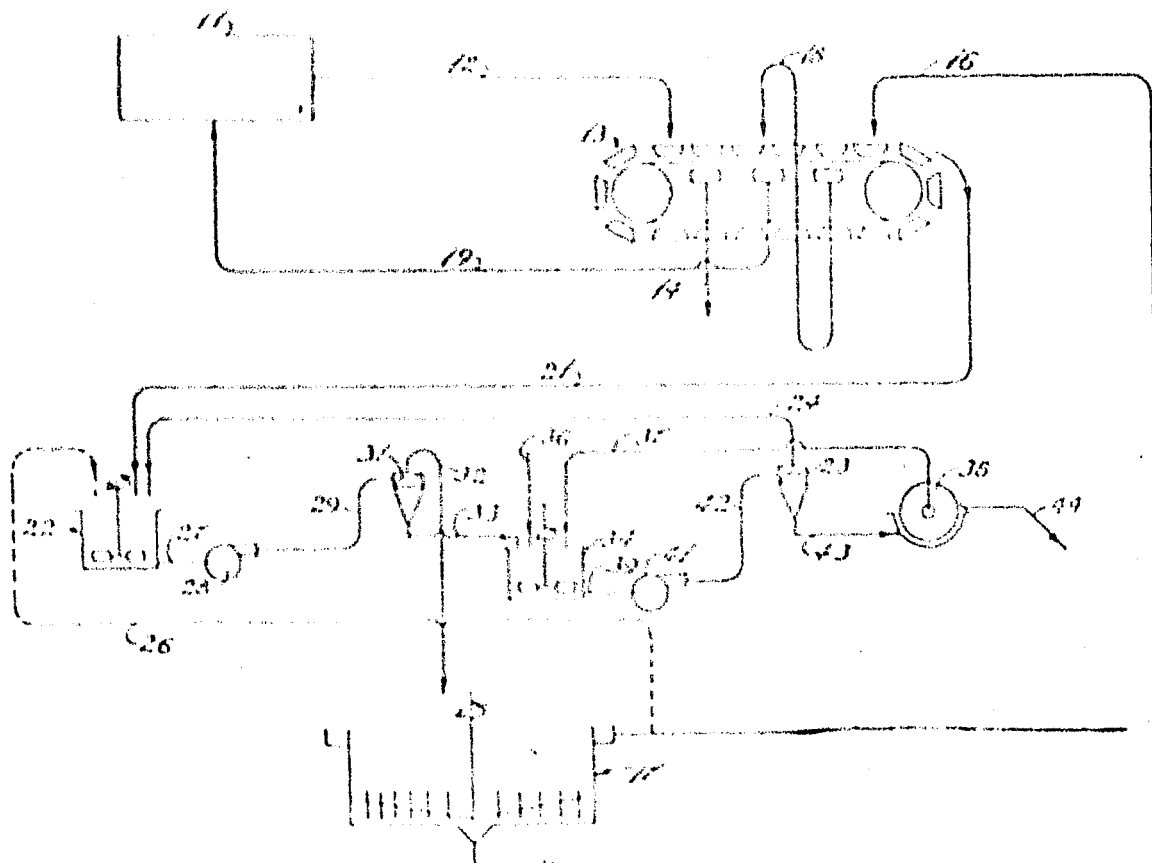
Un objetivo es incrementar la filtrabilidad del yeso y su deshidratación, para minimizar el contenido residual de humedad y subsiguientemente incrementar, por el mismo medio, la filtrabilidad y la habilidad deshidratante del precipitado de carbonato de calcio formado durante la conversión del yeso. Ambos factores tienden substancialmente a reducir los costos de producción de la solución de sulfato de amonio. Un objetivo clave es proveer formas y medios para la recuperación del P_2O_5 soluble residual en el yeso y regresarlo al proceso del ácido o emplearlo en la clarificación de licores turbios que se descargan del sistema de clarificación del yeso. Otro objetivo es obtener una clasificación hidráulica del yeso, en el cual las impurezas y los cristales de yeso finos se eliminan de la suspensión, lo cual resultaría en una eliminación completa de los compuestos de álcal sólidos junto con otras impurezas.

Los cristales de yeso clasificados tendrán un incremento en la filtrabilidad y fácilmente podrán ser desecados a un contenido de humedad residual tan bajo como de 10 a 20%, dependiendo del tamaño promedio del cristal de yeso lavado. Esto provee un considerable ahorro en filtración y también una evaporación subsiguiente para secar los cristales de sulfato de amonio.

El P_2O_5 soluble residual contenido en el subproducto yeso se elimina durante la clasificación hidráulica, en la torta de una solución diluida de ácido fosfórico, para regresarlo a la sección ácida para propósitos de lavado. De aquí que este comportamiento resulta en un ahorro substancial de P_2O_5 .

En la figura que aparece a continuación se muestra un diagrama de flujo en el cual la clasificación hidráulica del subproducto yeso se lleva a cabo por medio de una serie de hidrociclones. La reacción entre el ácido sulfúrico y la roca fosfórica toma lugar en la sección II, el producto resultante, el cual es una suspensión del subproducto yeso impuro en ácido

fosfórico, se transfiere por medios adecuados de flujo 12 a un filtro 13, el cual puede ser del tipo de charolas viajantes. En el filtro 13 se separa el ácido del yeso, la primera sección del filtro se descarga por medio de 14 para un procesamiento posterior. El yeso del filtro se sujeta a una acción de lavado a contracorriente, el líquido de lavado se suministra por el ducto 15 de un clarificador 17. El líquido de lavado es agua que se descarga del clasificador hidráulico y contiene cantidades significativas de P_2O_5 soluble. El agua de lavado se recircula a través de 18, para proveer un líquido de lavado intermedio sobre el filtro y posteriormente se recircula a través del ducto 19 a la estación de reacción 11.



En esta forma se efectúa un ahorro substancial de P_2O_5 dando como resultado una mayor producción de ácido fosfórico y se evita la necesidad de lavados calientes para el subproducto yeso. La torta que se descarga del filtro contiene impurezas y cristales de yeso extremadamente finos. Se transfiere a un repulpador con un licor adecuado para formar una suspensión de consistencia adecuada, de al rededor de 13 a 25% en peso de sólidos, para efectuar la clasificación hidráulica. En general, la dilución deberá ser tal que la suspensión muestre características libres de asentamiento. Generalmente se tiene una relación en el intervalo de 3:1 hasta 0.5:1 dependiendo del tamaño de los cristales de sulfato de calcio. Tal licor de repulpado puede ser agregado separadamente a partir de una segunda etapa del hidrociclón 23 transmitiéndolo por el ducto 24 al tanque 22 o puede ser una porción del líquido clarificado del clarificador 17 y transmitido por el ducto 26.

La suspensión del yeso repulpado se extrae del repulpador 22 por el ducto 27 y la bomba 23 y se introduce a presión por el ducto 29 al primer hidrociclón 31, en el cual se lleva a cabo la clasificación hidrúlica y purificación del yeso. El sobrenadante del hidrociclón 31 contiene impurezas y cristales finos de yeso, los cuales se descargan por el ducto 32 al clarificador 17 para una separación y descarga de los sólidos.

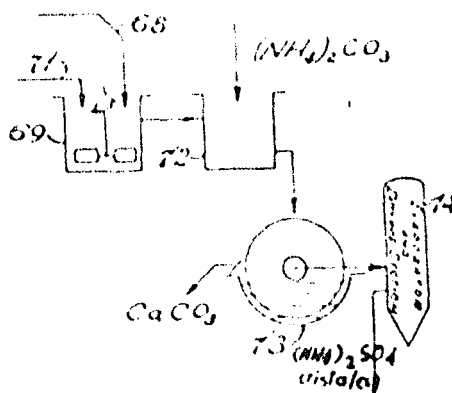
El flujo inferior del hidrociclón 31 contiene principalmente cristales puros de yeso de tamaño adecuado. Sin embargo, pueden existir impurezas residuales y sulfatos solubles. Para incrementar el grado de purificación del yeso, el flujo inferior del hidrociclón 31 se descarga por el ducto 33 en un segundo tanque repulpador 34, en donde es mezclado con agua de lavado suministrado por los ductos 35 y 36, para dar una suspensión de consistencia adecuada para un segundo tratamiento de clasificación hidrúlica. Al igual que en la primera clasificación hidrúlica la consistencia de la suspensión deberá ser controlada para obtener una clasificación similar a la del hidrociclón 31. Deberá notarse que el agua de repulpado puede ser suministrada al segundo repulpador 34 de dos fuentes. Sin embargo, la fuente preferida es el filtrado final del filtro 33 y únicamente se agrega agua para completar.

La suspensión se descarga del repulpador 34 por el ducto 37 pasando a través de la bomba 41 y descargándose por el ducto 42 a la presión de operación adecuada a la segunda etapa del hidrociclón 33, en donde se sujeta a un lavado y clasificación. Dicha acción secundaria elimina substancialmente impurezas residuales, las cuales se descargan a través del ducto 44. La fracción de flujo inferior del ciclón 33 contiene sulfato de calcio substancialmente puro que se transfiere por el ducto 43 al filtro final 35 para su desague.

Ya que el yeso está substancialmente libre de impurezas finas y fango, su filtrabilidad se incrementa grandemente y se desagua fácilmente, sobre el filtro 35, obteniéndose una torta de yesos del 20% de humedad. También, dicho yeso ha sido completamente lavado mientras que el agua y el lavado no requieren en el filtro final.

Como se indica por la línea de flujo 44, la torta de yeso puro, lavado y desaguado, se descarga del filtro 35 para un posterior procesamiento por reacción con carbonato de amonio y producir sulfato de amonio. Ya que el yeso está puro y de tamaño conveniente el carbonato de calcio precipitado subsecuentemente, formado durante la reacción del yeso con el carbonato de amonio, muestra una uniformidad y su filtración es fácil y por lo tanto se podrá lavar mejor y desaguar para un contenido de humedad bajo.

En el esquema que aparece a continuación se muestra el proceso completo para transformar el yeso a sulfato de amonio. La torta de yeso llega a través de la línea 68 al repulpador 69 en donde se mezcla con agua que proviene del ducto 71.



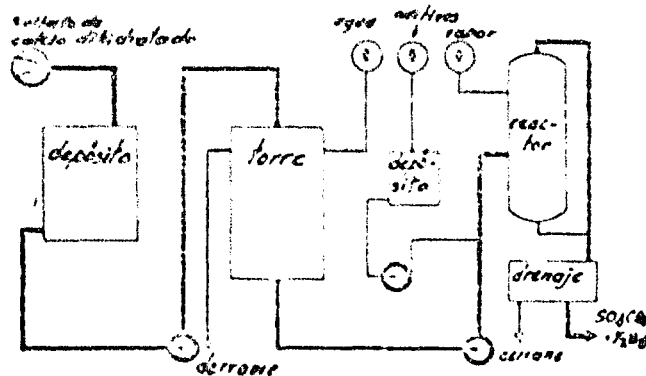
La suspensión resultante se transfiere a la cámara de reacción 22 en donde reacciona con carbonato de amonio para producir carbonato de calcio precipitado en una solución de sulfato de amonio. El carbonato de calcio se separa en el filtro 23 y la solución de sulfato de amonio se manda a un evaporador 24 para obtener cristales de sulfato de amonio.

2.- CONVERSION A PLASTE

La conversión a plaste incluye la deshidratación del yeso para formar el semihidrato. Sin embargo, el subproducto yeso no es una fuente directa adecuada para este propósito, debido a la presencia de impurezas, tamaño y forma de los cristales. Por lo tanto, el subproducto yeso deberá procesarse antes, por lo cual se hace difícil su competencia con el yeso natural disponible. La conversión a yeso es de interés particular en países en los cuales el yeso natural no se encuentra disponible o existen restricciones con respecto a la contaminación del agua. Ya que el subproducto yeso purificado tiene que competir con el yeso natural, la utilidad en el subproducto es esencialmente cero y no se le da el crédito para asignarlo en la disminución de los costos de la producción del ácido fosfórico (excepto en áreas en donde escasea el yeso natural).

A.- Proceso GIULINI

Este proceso produce el semihidrato en la forma alfa. Las mejores cualidades están reclamadas para esta forma y en algunas ocasiones compete con el yeso natural. La figura que aparece a continuación es un diagrama de flujo del proceso.



B.- Proceso I.C.I.

Una descripción del proceso aparece a continuación: Preparación de la suspensión.- El subproducto yeso se convierte en un mezclador del tipo de remolino en una suspensión que contiene 50% en peso de sólidos. Cualquier exceso de ácido se corrige en los tanques de almacenamiento agitados.

Filtración.- Los cristales de yeso son pequeños (menos de 60 micras) y son filtrados en un tambor rotatorio a vacío, en el cual se produce una torta que contiene de 16 a 18% de agua.

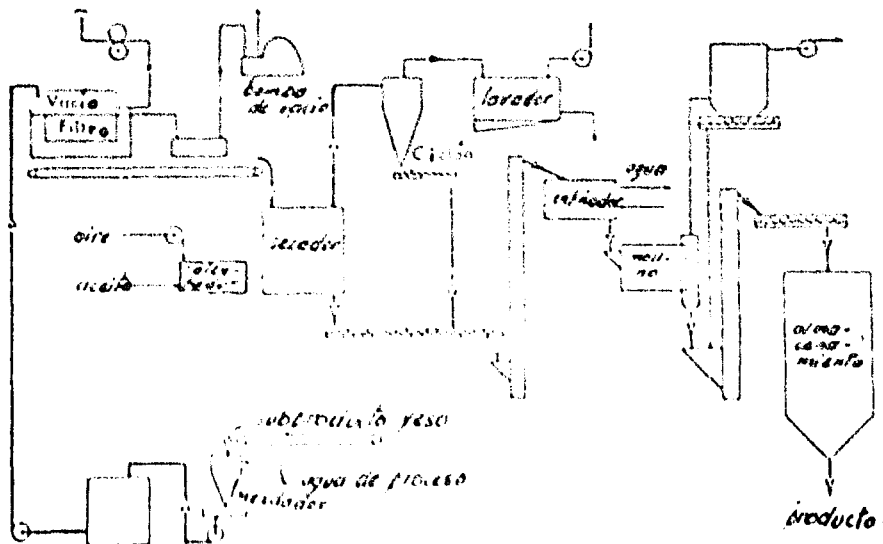
Secado y deshidratación.- El yeso de la torta del filtro se seca y se deshidrata en forma cuidadosamente controlada, así que una gran proporción se convierte en el subhidrato, el remanente es yeso y anhídrita insoluble. - La deshidratación del yeso empieza a 110°C, continúa para la anhídrita soluble cuando la temperatura aumenta, pero a 200°C se hace insoluble y se produce anhídrita que queda la cual no se asienta. El secador está controlado para dar un yeso fino con especificaciones de pérdidas por ignición, controlando el contenido de humedad alimentada y una velocidad constante, controlando la alimentación del aceite combustible al secador, manteniendo una temperatura constante en los gases de salida del secador.

Enfriamiento.- El yeso fino se enfría de 140 a 30°C empleando un enfriamiento indirecto para dar una calidad madurada.

Molienda.- El tamaño graduado y la forma de los cristales de yeso sin rolar no facilita la producción y manejo de una mezcla de plaste. Por esta razón el yeso fino se muele para incrementar su superficie específica de 3000 a 9000 cm²/grano.

Almacenamiento y madurez.- Las propiedades del yeso fino recientemente preparado varían con el tiempo. La naturaleza del proceso no es muy clara e incluye cambios en la constitución química y posiblemente en la naturaleza de la superficie de los cristales, lo cual afecta la reactividad del material. El tiempo de almacenamiento es menor que 48 horas.

A continuación aparece el diagrama de flujo del proceso I.C.I.



B).- RECUPERACION DE FLOOR

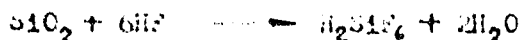
1.- Consideraciones Generales

Una de las figuras más importantes, tanto en cantidad como por los efectos que tiene en los procesos, equipo y materiales, es el floor. Se en-

encuentra presente generalmente como fluoruro de calcio y en cantidades que varían desde 2 hasta 6% en peso de la roca. El fluoruro de calcio reacciona con la mezcla de ácidos para dar fluoruro de hidrógeno tal como se muestra en las siguientes ecuaciones:



El HF formado reacciona inmediatamente con el sílice que se encuentra presente en la roca para producir ácido fluosilícico:

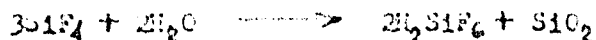


Cuando el sílice se encuentra en exceso la reacción anterior se efectúa completamente.

Independientemente del método empleado para concentrar el ácido un gran porcentaje del flúor del ácido que se encuentra como ácido fluosilícico se volatiliza de acuerdo a la siguiente reacción:



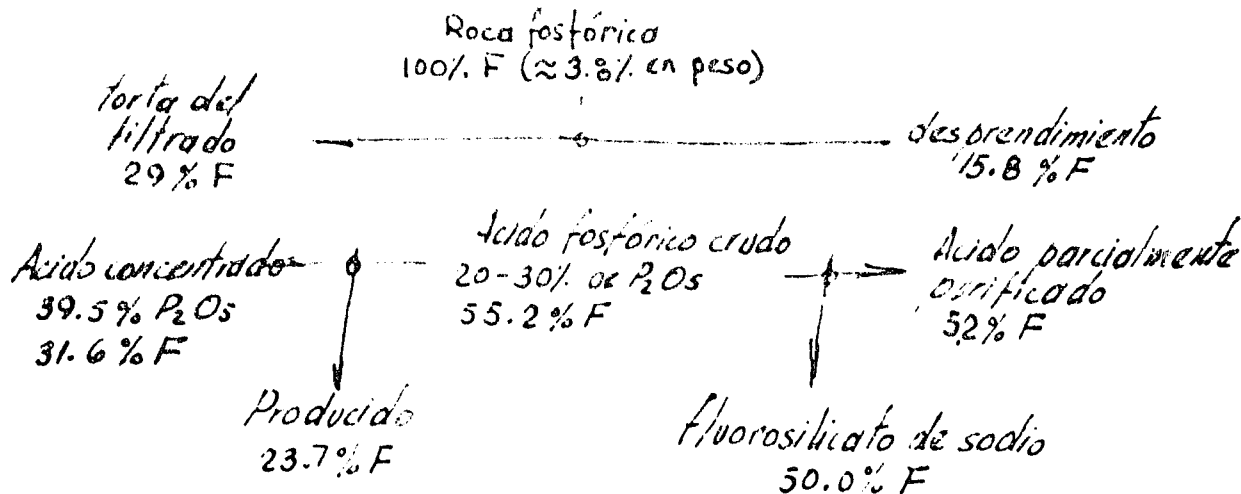
Si a continuación del concentrador se encuentra un condensador barrométrico, el agua de enfriamiento absorbe al HF y reacciona con el tetrafluoruro de silicio para dar ácido fluosilícico:



Esta misma reacción toma lugar si se utiliza un lavador para los gases de salida.

El desprendimiento de flúor durante la fabricación del ácido fosfórico por el proceso de vía húmeda hace necesaria alguna forma de colección para evitar la contaminación atmosférica, la cantidad involucrada resulta ser tan grande que la disposición de enviarlo al drenaje es imposible. Por lo tanto ha sido estudiado la forma de recuperarlo como un subproducto.

La distribución del flúor durante la acidulación del proceso es totalmente variable; Hill y Jacob dan en la siguiente figura un estado típico:



La recuperación de flúor en el líquido de lavado puede completarse en una sola etapa, si la concentración del licor de lavado se mantiene en una concentración determinada de tal manera que las pérdidas debidas a la presión de vapor en equilibrio con bajas, si lo que se quiere es desahucarse del flúor el licor de lavado se trata con cal, se sedimenta en pilotas de desperdicio y el licor clarificado se regresa a los lavadores. Sin embargo, si se quiere vender es deseable colectarlo a altas concentraciones, cuando se hace pueden emplearse dos o tres etapas de lavado a contracorriente.

La solubilidad del fluorosilicato de sodio o de potasio en el ácido fosfórico disminuye al aumentar el contenido de F_2O_3 , esta etapa sería ideal para ser aplicada después de la concentración del ácido fosfórico.

El contenido residual de flúor en el ácido fosfórico de vía húmeda al concentrar el ácido de 32 a 54% de F_2O_3 se da a continuación:

<u>% de F_2O_3</u>	<u>% de F</u>
32.00	2.10
40.00	1.90
50.00	1.20
54.00	1.00

Es por lo tanto obvio que el flúor se encontrará presente tanto en los gases de salida como en el agua de desperdicio en el condensador. Los gases de salida pueden ser lavados, el agua de desperdicio puede ser neutralizada con cal. Hasta cerca de una ton. de cal puede ser necesaria para neutralizar por cada 10 ton. de F_2O_3 producido.

La precipitación del flúor con carbonato de sodio anhidro para obtener silicifluoruro de sodio de acuerdo a la reacción:



puede ser atractivo.

El fluorosilicato de sodio se emplea en la fabricación de esmaltes vítreos y vidrio opalescente, como fungicida para el látex, como insecticida y en la fluorinación del agua. Representa por lo tanto un subproducto valioso para el cual se puede obtener un crédito que compense el costo de instalar y operar el equipo necesario para la recuperación del flúor.

En la etapa de evaporación de 30 a 40% del flúor contenido en la roca fosfórica se recupera en el condensador, como ácido fluorosilícico.

La recuperación de los compuestos de flúor ha sido discutido por Barish (U.S.P. 3, 273, 715 en 1966). En la patente de Barish (U.S.P. 3, 021, 915 de 1963) se indica que la concentración del licor de lavado para recuperar el flúor es conveniente mantenerla abajo de 23% para obtener una buena eficiencia. Si la concentración de los compuestos de flúor en el licor de lavado es superior a 23%, la presión de vapor de los compuestos del flúor en el líquido llega a ser lo suficientemente grande para que no se absorba más flúor. Se deberá mantener un balance para evitar manejar grandes volúmenes de soluciones acuosas y también que una cantidad excesiva de compuestos de flúor se pierdan en el condensador barométrico. La concentración óptima se encuentra entre 13 y 23%.

Si se emplean dos o más lavadores se ha descubierto que el sílice precipita en la primera etapa. En la primera etapa de evaporación se desprende media mol de tetrafluoruro de silicio por mol de HF . El exceso de tetrafluoruro de silicio se hidroliza en el licor de lavado resultando en la precipitación del sílice, lo que ocasiona una limpieza frecuente de las líneas y el equipo.

En el proceso patentado por Miller y Biggers (U.S.P. 3, 193, 351 de 1965), incluye la adición de sílice en la etapa de concentración. La cantidad de sílice requerida dependerá de la relación P/F. Aunque esencialmente todo el sílice reacciona con las impurezas del flúor en la adición a la solución de ácido fosfórico, aparentemente, únicamente una parte menor del sílice original en la roca fosfórica es reactivo hacia el flúor. Generalmente la adición de 0.5 a 1.05 en peso de sílice basado sobre el peso de la solución de ácido fosfórico se requiere para alcanzar una relación de P/F superior a 100.

El sílice se agrega cuando el ácido que se va concentrar se encuentra en ebullición turbulenta, y en la forma de un polvo finamente dividido o como ácido silícico que se mezcla con el agua.

2.- Proceso CHEMICO

La Chemical Construction Corporation ha desarrollado un proceso para la obtención de silicofluoruro de sodio de gran pureza, a partir del ácido fosfórico de vía húmeda de 32% de P_2O_5 , con una pureza de 95% y recuperando el 80% del flúor presente en el ácido.

Las etapas básicas para producir silicofluoruro de sodio por el proceso continuo son:

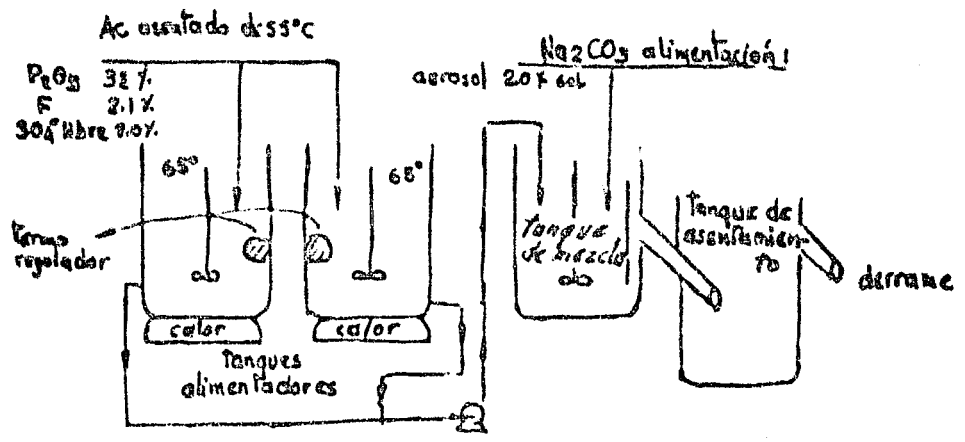
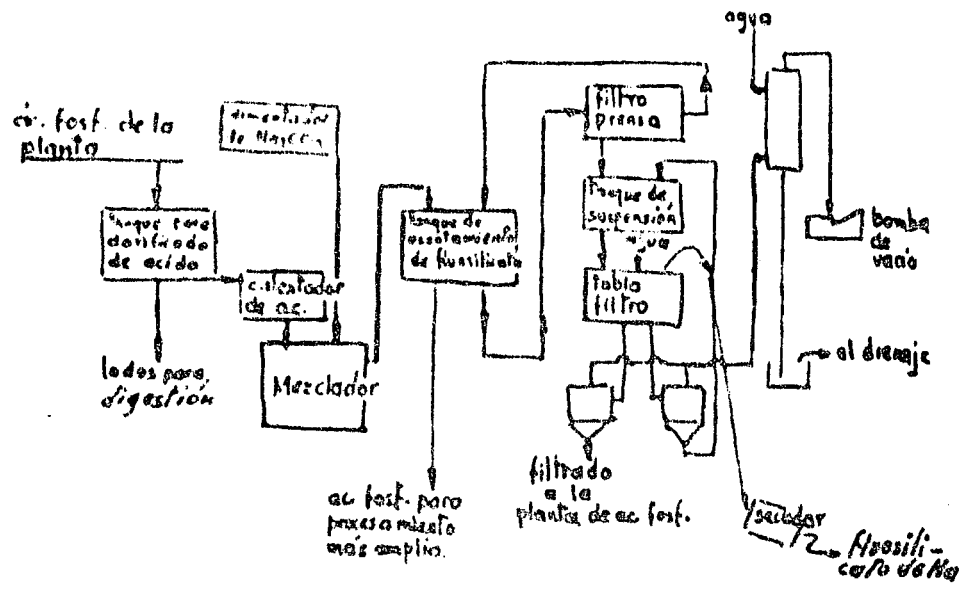
- a.- Asentamiento de sólidos en el ácido fosfórico
- b.- Calentamiento del ácido antes de la precipitación
- c.- Precipitación del silicofluoruro de sodio con carbonato de sodio
- d.- Adición de un agente anticapurante aerosol O.T.
- e.- Asentamiento de la suspensión
- f.- Filtrado y lavado
- g.- Secado y embolsado

El ácido fosfórico del tanque de almacenamiento se deja reposar, la mayoría de los sólidos suspendidos en el ácido se asientan rápidamente y se pueden eliminar por medio de un mecanismo clarificador.

El líquido claro sobrenadante se bombea a un tanque de alimentación de ácido y se calienta a 65°C . El calentamiento del ácido evita el depósito de cristales de yeso durante la precipitación del silicofluoruro de sodio. El carbonato de sodio anhidro y el ácido caliente se alimentan simultáneamente a un tanque de mezcla. Una relación en peso de carbonato de sodio a flúor de 1.5 a 1.50 resulta ser la más efectiva para eliminar el flúor del ácido.

La depuración se controla efectivamente agregando 1.5 ml de aerosol O.T. de una solución al 2.5 por cada galón de ácido, la solución se agrega gota a gota.

La suspensión del tanque de mezcla fluye hacia el tanque de sedimentación. El tiempo de asentamiento puede considerarse en 20 minutos.



El lavado a contracorriente de la torta de filtrado empleando una suspensión de ácido diluido y seguido por dos lavados de desplazamiento con agua fué el método más efectivo para eliminar la mayoría del P_2O_5 y obtener un producto de alta pureza.

3.- Proceso SWIFT-DORR-OLIVER

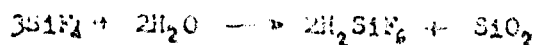
En este proceso el flúor desprendido durante la evaporación se recupera como un ácido fluorosilícico de 16 a 33% y se obtiene una recuperación del 90 al 95% del flúor presente.

El proceso comprende la evaporación del ácido fosfórico en etapas y

que los gases conteniendo compuestos de flúor entren en contacto con un líquido lavador en varias etapas. En la producción de un ácido fosfórico de alta concentración se emplean de dos a más etapas de evaporación y el licor de lavado de la segunda o subsecuente etapa se transfiere a la primera etapa a una caja de sello. Es importante que la concentración del ácido se encuentre entre 4% y 50% con el fin de evitar que las impurezas de sílice precipiten en el producto final.

La evaporación a vacío incluye el calentamiento del ácido diluido - bajo presión reducida para volatilizar el agua y los compuestos de flúor, - principalmente en la torre de tetrafluoruro de silicio y fluoruro de hidrógeno. Los vapores se conducen a través de un lavador y posteriormente a un condensador de agua. En la primera etapa de evaporación el ácido fosfórico se concentra hasta 42% de P_2O_5 y posteriormente se alimenta a una segunda - etapa de evaporación en donde se concentra hasta 54% de P_2O_5 .

Se requiere que se desprendan 2 moles de F_2 por cada mol de SiF_4 para producir una cantidad estequiométrica de ácido fluorosilícico en el licor de lavado. Sin embargo, en las etapas múltiples de evaporación del ácido fosfórico, en donde el contenido de P_2O_5 es menor de 50% esta relación estequiométrica no se cumple y como consecuencia se tiene que el tetrafluoruro de silicio se hidroliza en el licor de lavado para dar un precipitado de sílice de acuerdo a la siguiente reacción:



Sin embargo, en la segunda etapa de evaporación se desprende más -- cantidad de F_2 que la estequiométricamente necesaria.

La reacción en donde el sílice se solubiliza por reacción con el FH a aparece a continuación:



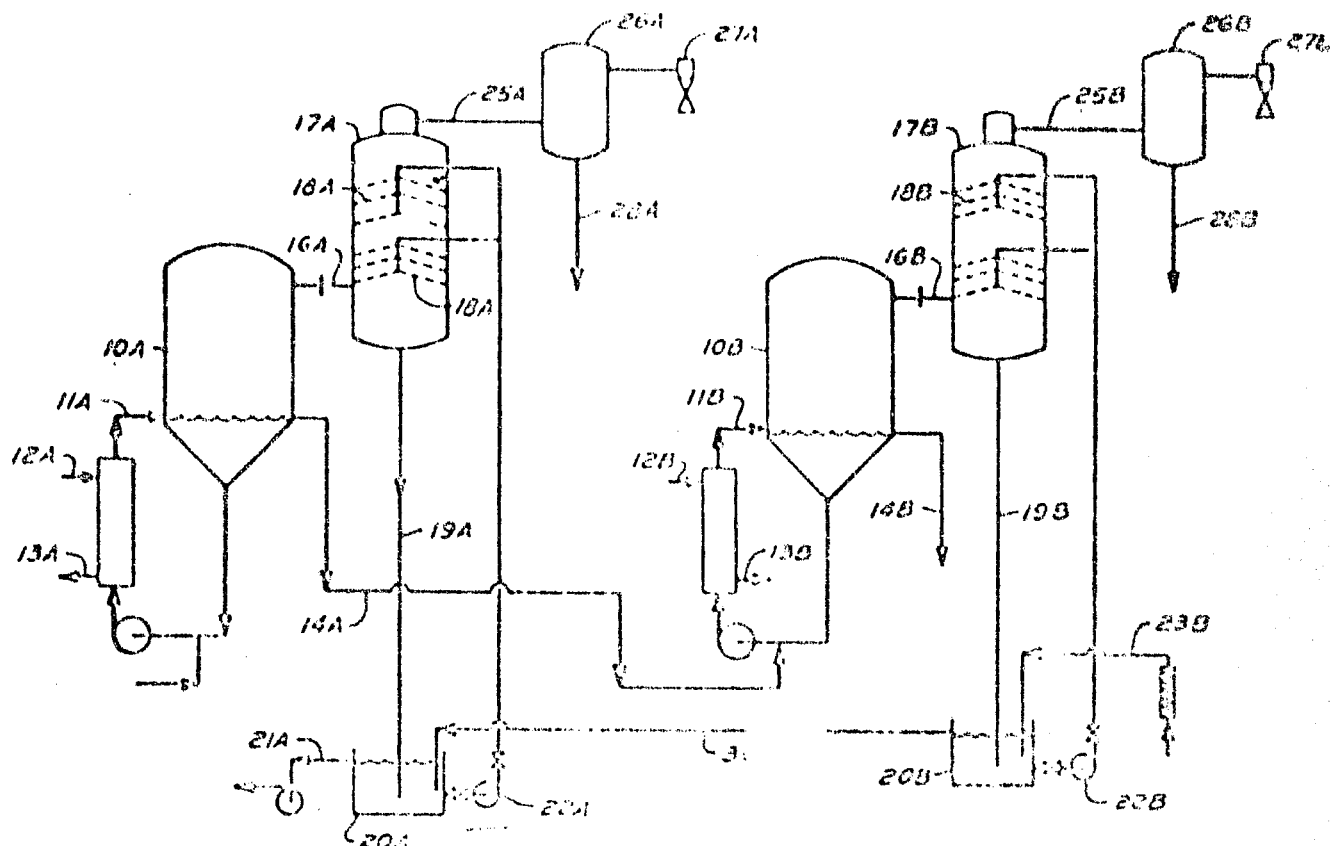
Cuando el licor de lavado enriquecido con fluoruro de hidrógeno de la segunda etapa se transfiere a la caja de sello de la primera etapa se evita la precipitación del sílice.

La temperatura del licor de lavado se mantiene entre 77 y 203°F dependiendo de la cantidad de vacío empleado para que el líquido hierva. Es conveniente que la temperatura se mantenga alta para evitar la condensación del agua y por lo tanto el tener que manejar grandes volúmenes de líquido.

En la figura que aparece a continuación se muestra un diagrama de flujo. El recipiente de evaporación a vacío 10 a tiene una entrada 11a por la cual se introduce el ácido fosfórico diluido, una fuente de vapor entra por el ducto 12a y sale por el ducto 13a, existe un ducto de descarga 14a. El ácido fosfórico relativamente concentrado se transfiere al segundo evaporador 10b. En el extremo superior del concentrador 10a se encuentra el ducto 16a que se comunica con la torre de lavado 17a y a través del cual pasan los gases conteniendo los compuestos de flúor, el licor de lavado se introduce a la torre a través de unas boquillas de aspersión 18a.

Después de absorber el material de flúor volátil el licor de lavado cae a través de una pierna barométrica 19a a un tanque de sello 20a el cual contiene la solución con los compuestos de flúor absorbidos y se emplea para

recircularlo a la torre de lavado. El producto derrama del tanque de sello y se bombea a almacenamiento a través de la línea 21a. El licor de lavado se recircula por medio de la bomba 22a.



Por la parte superior de la torre se encuentra el ducto 25a que conduce a un condensador barométrico 26a en el cual se condensan todos los gases que no se absorbieron en la torre. El condensador está unido a una bomba de vacío 27a. La temperatura y la cantidad de agua que entra a este condensador se mantiene a un nivel para asegurarse que el vapor de agua se condense y pase a través de la línea 22a a un tanque de sello (no aparece en el esquema). El condensado fluye por derrame al drenaje.

El producto concentrado en la primera etapa pasa a través de la línea 14a al segundo evaporador 10b y sale de él a través de la línea 14b. El licor de lavado de la torre 17b fluye a través de la línea 19b a un tanque de sello 20b. El licor del tanque de sello fluye por derrame a través de la línea 30 al tanque de sello 20a, con el fin de compensar la deficiencia en contenido de H₂O y evitar la precipitación del sílice. El licor del tanque de sello 20b se recircula a la torre 17b por medio de la bomba 22b. Agua de compensación se agrega a través de la línea 23b para reemplazar el

volumen del licor que se extrae y para mantener la concentración de compuestos de fósforo dependa.

C).- RECUPERACION DE URANIO

El uranio se encuentra presente en la mayoría de las rocas fosfóricas en una cantidad que varía de 0.2 a 0.4 lb/ton. de roca.

El uranio presente en la roca fosfórica no puede recuperarse en una forma directa que resulte económica. Sin embargo, puede obtenerse como un subproducto de la fabricación del ácido fosfórico de vía húmeda.

En la acidulación inicial se desprende alrededor del 70 a 90% del uranio presente en la roca. El desprendimiento real depende de las condiciones de óxido reducción del proceso de fabricación del ácido fosfórico. El uranio se calcula como U_3O_8 .

Para asegurar que la máxima cantidad de ión uranio se encuentre en estado tetravalente, la solución se pone en contacto con hierro para reducir al uranio.

La solución de ácido fosfórico que contiene al ión uranio reducido se pone en contacto con un pirofosfato de álcali que se prepara en una etapa ajena al proceso. El pirofosfato de álcali extrae el uranio contenido en el ácido fosfórico y forma un compuesto complejo similar a un quelato.

Después de la separación de la solución de ácido fosfórico, el complejo orgánico es eliminado de otros iones por precipitación con ácido sulfúrico. El uranio se recupera del complejo por reacción con ácido fluorhídrico.

Algo del pirofosfato de álcali se hidroliza y se pierde. El remanente se recircula para entrar en contacto con el ácido fosfórico. El uranio se recupera como tetrafluoruro de uranio que es una sal compleja que contiene un poco de ácido fluorhídrico libre. Se seca y se embarca para un procesamiento posterior.

La kerosina o una fracción de hidrocarburos similares actúa como un solvente para el fosfato de álcali durante el contacto con la solución de ácido fosfórico y para el complejo resultante.

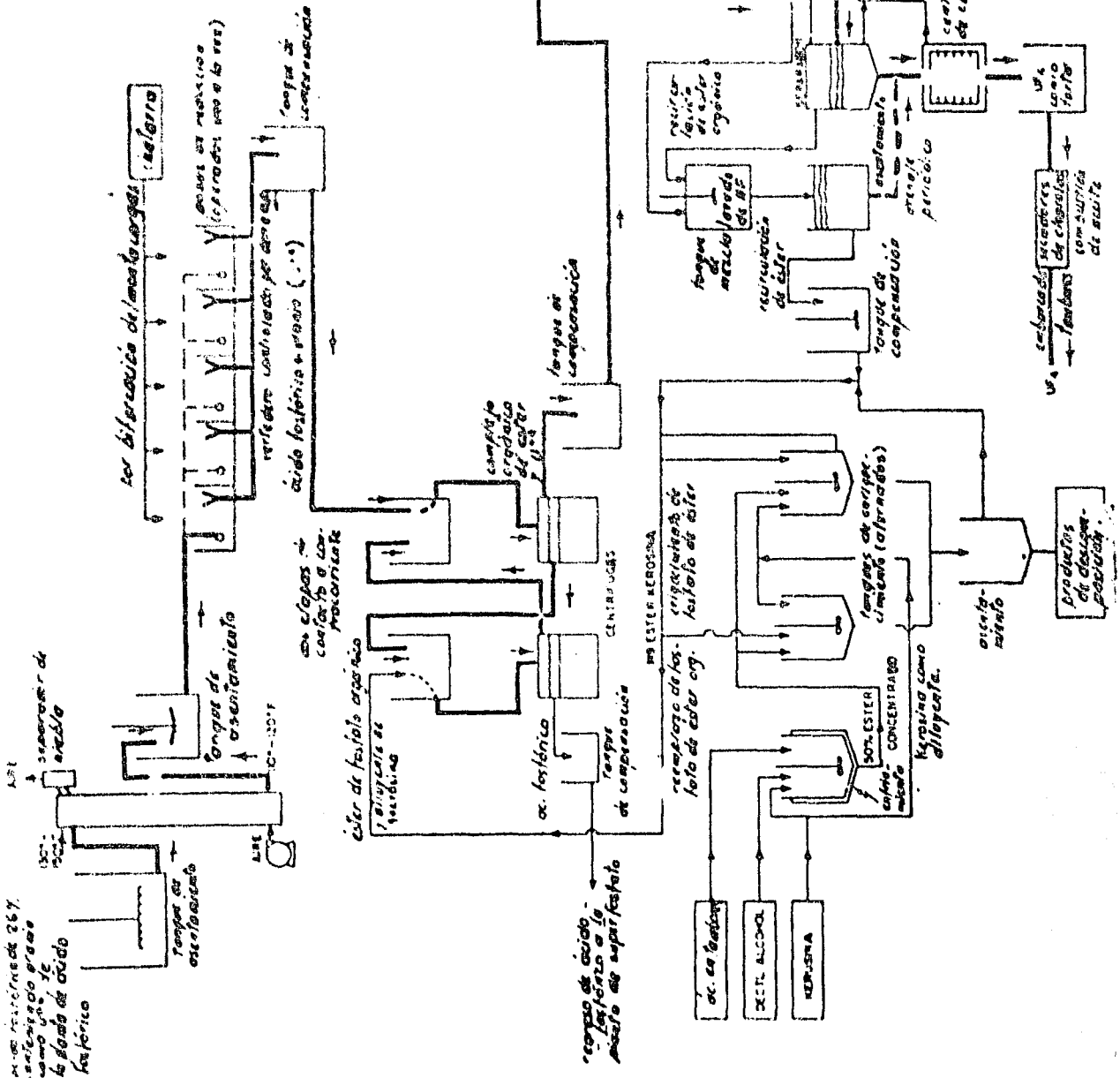
1.- Proceso INTERNATIONAL MINERALS & CHEMICAL

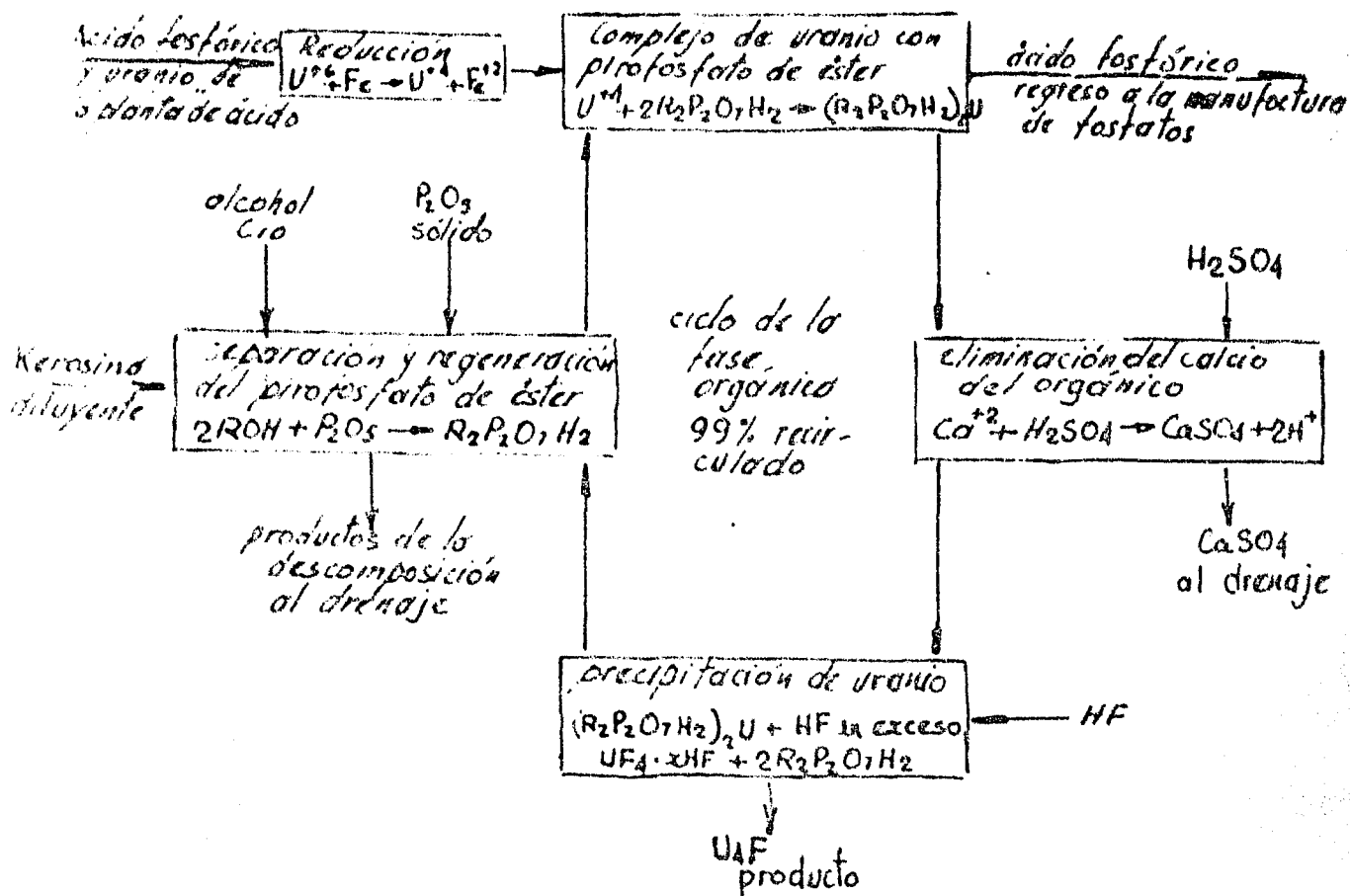
La figura que aparece a continuación muestra el diagrama de flujo de este proceso.

La roca fosfórica se digiere con ácido sulfúrico bajo condiciones controladas de temperatura y concentración. El ácido fosfórico se filtra en un sistema de repulpado a contracorriente de cinco etapas.

En la figura segunda se muestran las etapas en el procesamiento químico para la recuperación del uranio.

Diagrama de flujo para la recuperación del uranio a partir del ácido fosfórico





El ácido fosfórico filtrado (de 24 a 26% de H_2O_5) conteniendo al uranio se bombea a un tanque de asentamiento. Del tanque de asentamiento se manda a unas torres de enfriamiento en donde entra en contacto a contracorriente con aire, para disminuir su temperatura de 130 - 150°F hasta 110-120°F. El enfriamiento ayuda grandemente al asentamiento del ácido y reduce subsiguientemente la formación de incrustación en las líneas y bombas.

De la torre de enfriamiento se manda a un tanque de asentamiento - diseñado con unos rastrillos especiales para eliminar cualquier sólido asentado.

Para una máxima eficiencia en la extracción, todo el uranio deberá encontrarse en estado tetravalente. Para conseguir esto se envía el ácido del tanque de asentamiento a la etapa de reducción. El fierro en forma de granalla reduce al uranio, esto se lleva a cabo en unos pozos de reducción.

Los pozos de reducción son de concreto recubierto con ladrillo. El ácido fosfórico que contiene al uranio se bombea a través de una tubería de distribución sumergida. Un vertedero controlado por derrama. Cada pozo tiene una cubierta y dos ventiladores extractores para eliminar el hidrógeno formado durante el proceso de reducción.

Generalmente se cuenta con varios pozos de reducción para operar con unos mientras se limpian los demás. El fierro se agrega con la ayuda de un

contacargas. Siempre se mantiene un pozo limpio y cargado con hierro para ponerse en operación. Todos los pozos se operan para tener una mínima recuperación de hierro lo cual consiste de una máxima recuperación del uranio. Generalmente, la recuperación del hierro se hace del ácido fosfórico. El tiempo de operación de los pozos varía de 1 a 2 semanas dependiendo de la eficiencia de operación de los filtros de la planta de ácido y de los espesadores de la planta de recuperación de uranio.

De los pozos de reducción el ácido fosfórico conteniendo al uranio reducido se envía a un tanque igualador para la preparación para la etapa de contacto.

La extracción del uranio contenido en el ácido fosfórico se hace con pirofosfato de éster, que es una mezcla de los isómeros del trimetil heptanol denominando alcohol desílico. El proceso de extracción se efectúa en dos etapas a contracorriente. La fase de pirofosfato de éster es de alrededor del 10% de la mezcla total. Se bombea entre tanques de compensación y centrífuga de separación de fases.

El ácido fosfórico extraído se regresa a un tanque de retención y posteriormente se manda a la planta de polifosfatos.

El complejo de pirofosfato de éster contiene pequeñas cantidades de otros iones metálicos.

El enfriamiento después del asentamiento final elimina gran parte de los insolubles en el ácido. Sin embargo, la máxima recuperación del uranio depende en un grado importante de la mínima cantidad de calcio y otros iones presentes. La principal dificultad es la disminución en la eficiencia total del proceso que se presenta cuando el calcio permanece como un complejo que forma con el pirofosfato de éster.

La segunda dificultad se presenta cuando existen sólidos en suspensión dando problemas en el control ya que causan interferencia en los instrumentos formando grandes cantidades de fase orgánica emulsificada.

El complejo orgánico pasa a un tanque de mezcla en donde se agrega un volumen igual de ácido sulfúrico al 25% para entrar en contacto y separar el calcio, y obtener un precipitado de sulfato de calcio.

Del tanque de mezcla la solución se manda a un decantador, que es un tanque cilíndrico con una inclinación de 30° con respecto a la horizontal.

A la mitad del decantador se introduce la alimentación. Del fondo del decantador se extrae una suspensión del sulfato de calcio y se manda a un filtro prensa.

El ácido sulfúrico del filtro prensa se recircula a un tanque de compensación. El filtro prensa requiere una limpieza de una vez cada 6 u 8 sem. El tiempo de limpieza dependerá de la cantidad de calcio presente.

El nivel de la interfase, se controla en el decantador, por medio del método de densidad específica promedio.

El complejo orgánico se encuentra en la parte superior y fluye a un tanque en donde se descompone.

Una solución de 20 a 25% de ácido sulfúrico y de 15 a 20% de HF se emplea para separar el complejo y precipitar el uranio como un complejo de tetrafluoruro de uranio con varias moléculas de HF. La cantidad de la mezcla de ácidos para separar el complejo orgánico es de 15 a 30 veces la cantidad necesaria para extraer el uranio.

Del tanque de contacto, la mezcla se envía a un tanque de decantación y posteriormente a un tanque de mezcla para lavarlo. El tetrafluoruro de uranio que se asienta se extrae por el fondo del tanque separador para enviarlo a una centrifuga de cucharones.

La torta de tetrafluoruro se regresa a un tanque de mezcla para lavarlo posteriormente se vuelve a la centrifuga para separar la torta. La torta húmeda se seca sobre charolas abiertas las cuales se calientan por fuego directo, y posteriormente se manda a su destino en tambores. Este producto se conoce como cal verde.

El contenido de HF libre varía de 12 a 15%. Los principales contaminantes del producto final son: hierro, aluminio, sodio, potasio, magnesio, calcio, sílice y fosfatos.

CAPITULO IX

IDENTIFICACION Y ANALISIS

IDENTIFICACION

Las reacciones características de los ácidos orto, piro y meta fosfóricos, pueden ser resumidas en la siguiente tabla:

<u>Reactivo</u>	<u>Orto-</u>	<u>Piro-</u>	<u>Meta-</u>
Nitrato de plata	precipitado amarillo	precipitado blanco cristalino	gel blanco
cloruro de bario	en solución alcalina da precipitado blanco	en solución alcalina da precipitado blanco	precipitado blanco
albúmina	- - -	- - -	precipitado blanco
acetato de cinc	- - -	precipitado blanco	- - -
sulfato de -- amonio en ácido nítrico	precipitado amarillo - rojo	- - -	- - -
cloruro de lu- tecio y cobalto	tarda en precipitar	precipitado rojo-amarillo	tarda en precipitar
sales de aluminio	precipitado soluble en ácido acético	precipitado insoluble en ácido acético	precipitado insoluble en ácido acético
sales de cromo	igual al anterior	igual al anterior	igual al anterior
sales de cobalto	azul; soluble en acético	rojo; insoluble en ácido acético	rojo; insoluble en ácido acético
sales de bismuto en solución alc.	- - -	- - -	precipitado blanco

ANALISIS:

A continuación aparece un análisis típico de los ácidos fosfórico técnico y purificado.

Análisis típico de ácido fosfórico purificado grado alimenticio

concentración	75%	80%	85%
Apariencia	Líquido siruposo, limpio, incoloro		
Clor	sin olor		
Color, APHA	10	10	20
Turbidez, APHA	1	1	1
densidad relativa 25/15.5°C	1.574	1.629	1.686
% de P ₂ O ₅	54.39	58.20	61.93
Substancias reductoras ppm (consumo de oxígeno)	20	20	20
H ₂ S ppm	< 0.1	< 0.1	< 0.1
As ₂ O ₃ ppm	0.1	0.1	0.1
F ppm	< 1	< 1	< 1
Fe ppm	< 10	< 10	< 10
Materiales pesados, ppm	< 5	< 5	< 5
Cl ppm	< 10	< 10	< 10
NO ₃ ppm	< 5	< 5	< 5
SO ₄	pasa la prueba del NF XI		
Ácidos volátiles, ppm	< 10	< 10	< 10
Fosfatos alcalinos	pasa la prueba del NF XI		
Viscosidad, centistokes a 25°C	12	17	23

A continuación aparece un análisis típico de ácido fosfórico después que ha sido tratado para eliminar las impurezas.

Análisis típico de ácido fosfórico técnico

Densidad relativa a 60°/60°F	1.710
	<u>por ciento</u>
P ₂ O ₅	54.50
CaO	.15
MgO	.45
C	.65
Al ₂ O ₃	.85
Fe ₂ O ₃	1.0
F	.40
H ₂ SO ₄ libre	3.0
SiO ₂	.15
Pb	0.0
Na ₂ O	.3
K ₂ O	.1
Mn	.02
Zn	.01
Cu	0.0
H ₂ O	18.5

MÉTODOS DE ANÁLISIS

DETERMINACION DE FOSFORO

Un método para la determinación de fósforo requiere la separación preliminar de éste como fosfomolibdato de amonio, pero es difícil de obtener este compuesto cuando se encuentran presentes algunas impurezas.

Un método que ha dado buenos resultados es precipitando al fósforo como fosfato de magnesio y amonio; pueden estar presentes como impurezas: calcio, fierro, aluminio, titanio, vanadio y estaño.

1.- Precipitación del fósforo como fosfomolibdato de amonio y tratamiento del precipitado.

Para la precipitación del fosfomolibdato de amonio, un exceso del reactivo de molibdato se requiere. En algunas ocasiones el doble de la concentración se puede requerir para efectuar una precipitación completa, cuando se encuentra presente titanio, cloruros o sulfatos. Alrededor de 5 a 10% de nitrato de amonio se necesita para una rápida y completa precipitación. Concentraciones mayores conduce a una precipitación incompleta a menos que la concentración de molibdato y de nitrato de amonio sea también aumentada. Concentraciones moderadas de ácido perclórico (5%) o perclorato de amonio (10%) no tienen efecto dañino.

La precipitación toma lugar más rápidamente cuando se calienta entre 40 y 50°C y se agita vigorosamente. El precipitado formado a una temperatura mayor de 50°C contiene cantidades excesivas de óxido de molibdeno y sufre una gran contaminación por sustancias tales como arsenatos, vanadatos y silicio. En soluciones puras la precipitación puede presentarse completamente en 10 min. En análisis de alta exactitud, la solución se deja reposar por 12 horas. No hay un cambio significativo en la composición del precipitado cuando se deja por un período largo.

Algunas sustancias que pueden retardar la precipitación o contaminar el precipitado son: el ácido sulfúrico, clorhídrico o fluorhídrico, -- las sales de amonio de estos ácidos, arsénico, vanadio, silicio, titanio y algunos compuestos orgánicos. Concentraciones moderadas de ácido clorhídrico (10%) o sulfúrico (5%) no son de objeción en el análisis de rutina si se agrega una cantidad mayor de nitrato y molibdato de amonio y se deja la precipitación por un período más largo. Lo mismo pasa con el ácido fluorhídrico (5%) si se convierte a ácido fluobórico (HBF_4), por la adición de un exceso de ácido bórico. Pero es deseable eliminar el ácido fluorhídrico por evaporación, una o dos veces, con ácido nítrico.

El arsénico no sólo es indeseable por que retarda la precipitación, del fosfomolibdato, sino que también reacciona con el reactivo de molibdato para formar arsenomolibdato insoluble. La precipitación puede completarse a 75 - 100°C; se obtiene poco precipitado a 10 - 25°C. Si mucho arsénico está presente, éste puede eliminarse por reacción y destilación con ácido clorhídrico, o precipitación en forma de sulfuro. Si se encuentra presente en pequeñas cantidades la precipitación se puede hacer a temperatura ambiente y la contaminación se puede ignorar. Si se va a precipitar el fósforo como fosfato de magnesio y amonio, el arsénico en el fosfomolibdato precipi

-tará como arsenato de magnesio y amonio. En tal caso se disuelve el precipitado en ácido clorhídrico y se precipita con mezcla magnesiaca después de eliminar el arsénico en forma de sulfuro o por reducción con ácido sulfuroso o bromhídrico y calentando a ebullición con ácido clorhídrico diluido.

La materia orgánica generalmente se destruye hirviendo con un ligero exceso de permanganato de potasio y reduciendo el exceso antes que el Mg librate se agregue.

El precipitado de fosfomolibdato posteriormente se puede transformar por dos medios: 1.- el fósforo se reprecipita como fosfato de magnesio y amonio, después que el fosfomolibdato ha sido disuelto en hidróxido de amonio; 2.- el fosfomolibdato se disuelve en un exceso de solución de hidróxido de sodio y después se detritina con un ácido en presencia de fenolftaleína.

Determinación gravimétrica del precipitado de magnesio y amonio.- Es una buena práctica efectuar una doble precipitación. La primera es preferible llevarla a cabo por la adición de mezcla magnesiaca a la solución ácida de fosfato y posteriormente agregar lentamente hidróxido de amonio hasta que la solución sea alcalina. No es conveniente agregar la mezcla magnesiaca a la solución alcalina. La segunda precipitación puede hacerse por la adición lenta de hidróxido de amonio a la solución del primer precipitado a la cual se le ha agregado una pequeña cantidad de mezcla magnesiaca.

Para la primera precipitación, un período de 3 a 4 horas es suficiente para soluciones puras de concentración apreciable. Un período de 12 horas es deseable para un análisis exacto y es necesario en casos en donde la concentración de fósforo es muy baja o en donde la solución contiene cantidades considerables de sales disueltas. La contaminación por elementos tales como: Sn, Fe, Ti, puede prevenirse si la precipitación se hace en presencia de citrato de amonio.

Procedimiento.- En la ausencia de arsénico, estaño y fierro.- El precipitado de fosfomolibdato se disuelve en hidróxido de amonio diluido (50%), el filtro se lava sucesivamente con pequeñas porciones de agua caliente, ácido clorhídrico diluido y finalmente con hidróxido de amonio. La solución amoniacal se trata con ácido cítrico y se vuelve a filtrar si la solución no es clara.

La solución ligeramente ácida, fría, se le agrega la mezcla magnesiaca en un pequeño exceso con relación al P_2O_5 estimado en la muestra. Posteriormente se le agrega hidróxido de amonio lentamente y con agitación constante. Cuando el fosfato blanco cristalino empieza a aparecer se suspende la adición y se agita hasta que no prosiga la precipitación, se vuelve a agregar unas pocas gotas de amoníaco y se vuelve a agitar, se continúa hasta que se obtiene una precipitación completa. Cuando la solución es alcalina se agrega un exceso de amoníaco y se deja reposar la solución durante 4 horas.

La solución se filtra y el precipitado se lava con hidróxido de amonio diluido. El papel filtro junto con el precipitado se transfiere a un crisol de platino previamente tarado, se seca en una malla a baja temperatura

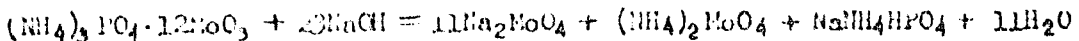
-ra y posteriormente se eleva la temperatura lentamente hasta que se alcanza con 900°C, dejándolo un tiempo a esta temperatura y posteriormente se lleva a 1050°C.

No deberá calentarse a temperaturas superiores a 1100 C. El residuo que se obtiene de la calcinación se pesa como pirofosfato de magnesio.

En la presencia de arsénico.- Se procede como en el punto anterior hasta la precipitación de fosfato de magnesio y arsenio, se disuelve en ácido clorhídrico. La cantidad de arsénico presente se reduce, se agrega cloruro de arsénico, se calienta la solución hasta casi sequedad, se le agrega el residuo ácido clorhídrico filtrado, si la cantidad de arsénico es grande, el tratamiento de la solución de ácido clorhídrico con bromuro y ebullición deberá repetirse 2 o 3 veces, hasta que se elimina todo el arsénico de la solución, o aún mejor, eliminar el arsénico tratando la solución ácida con sulfuro de hidrógeno y filtración. En el último caso la solución deberá hervirse para eliminar el exceso de sulfuro de hidrógeno. Después de esto se continúa de la misma forma que en la parte anteriormente descrita para precipitar el fosfato de magnesio y arsenio.

En la presencia de pequeñas cantidades de hierro y aluminio, cinc, cromo y titanio.- A una solución de ácido ortofosfórico se le agrega una pequeña cantidad de ácido cítrico y un exceso de mezcla magnésiana. Se obtiene el precipitado como se describe anteriormente y se deja reposar de 12 a 24 horas. Se filtra, se lava y el precipitado se disuelve en ácido clorhídrico, se procede a su reprecipitación agregando una cantidad menor de ácido cítrico y de mezcla magnésiana y se continúa como se menciona anteriormente, dejando reposar la solución 6 horas antes de la filtración. Se procede de la misma forma para obtener el residuo calcinado de pirofosfato de magnesio.

Determinación volumétrica, por disolución de fosfomolibdato de amonio en una solución de álcali.- Este método por ser rápido se emplea ampliamente. Está basado en la suposición de que el precipitado de fosfomolibdato lavado tiene la siguiente composición: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ y que este compuesto produce sales normales de ácido molibdico y sales secundarias de ácido fosfórico cuando se titula con una solución de hidróxido en la presencia de fenolftaleína como indicador. La reacción se puede expresar por la siguiente reacción:



Deberá tomarse un cuidado especial en la precipitación, la cual es conveniente que se haga con agitación y a temperatura uniforme. Bajo ninguna circunstancia se deberá calentar la solución después de que se agregó el reactivo de molibdato.

Si las condiciones no han sido cuidadosamente gobernadas, la relación de hidróxido de sodio a fósforo es generalmente mayor que 23 a 1. Las causas de una mayor relación son: 1.- precipitación a temperaturas superiores a 45 C, las cuales dan un precipitado mayor en ácido molibdico; 2.- lavados incompletos del precipitado, los cuales dan ácido libre; 3.- ebullición del fosfomolibdato con un exceso de hidróxido de sodio, el cual elimina el arsénico y conduce a una relación de 26 a 1; 4.- exposición o agitación

Indicado de la solución alcalina del fosfomolibdato (particularmente cuando el precipitado es grande), el cual causa una volatilización lenta del amoníaco, y 5.- la presencia de dióxido de carbono, el cual causa consumo de hidróxido de sodio.

La fosfolibaina no es el indicador ideal para la titulación debido a su sensibilidad al ácido carbónico y a su falta de sensibilidad al hidróxido de amonio. Sin embargo no se ha encontrado otros indicadores más apropiados. El ácido carbónico puede evitarse por la preparación adecuada de la solución alcalina.

Precipitación directa del fósforo como precipitado de fosfato de magnesio y amonio.-

Las condiciones que gobiernan la precipitación directa del fósforo como fosfato de magnesio y amonio son la presencia de impurezas como el óxido de calcio, el cual contiene el precipitado. El procedimiento para obtener el precipitado de magnesio y amonio implica varias operaciones en las cuales se pueda cometer diversos errores y por lo tanto hay que tener un especial cuidado.

Método colorimétrico.- Pequeñas cantidades de fósforo se pueden determinar colorimétricamente por:

1.- Complejo azul que forma el fósforo con el molibdato que ha sido reducido por el cloruro estannoso y comparándolo contra estándares en un colorímetro.

2.- Convirtiéndolo en un complejo amarillo que el fósforo forma con el vanadio pentavalente y con el molibdeno hexavalente, la transmitancia se mide a 450 m μ en un espectrofotómetro.

El último método es el que ha tenido mayor aplicación para soluciones con un contenido alto de fósforo.

El método espectrofotométrico con molibdato consiste en hacer reaccionar una solución de ácido fosfórico con una pequeña cantidad de molibdato de amonio y agregar una pequeña cantidad de sulfato de hidrazina, la transmitancia se lee a 827 m μ en un espectrofotómetro y el resultado que se obtiene se compara contra una gráfica previamente preparada con una solución estándar. Este método es especial para pequeñas cantidades de fósforo pero también puede aplicarse a soluciones con un alto contenido, por medio de una dilución adecuada, que contenga de 5 a 70 μ g de fósforo por mililitro.

El método espectrofotométrico con vanadomolibdato consiste en hacer reaccionar la solución muestra, que contenga una cantidad pequeña de P_2O_5 (2 a 5 mg/l), con una solución de molibdomolibdato de amonio. Se deja reposar la solución por 10 minutos para el desarrollo completo del color, posteriormente se lee la absorbancia a 400 m μ en un espectrofotómetro, la lectura se compara contra una curva estándar previamente preparada.

DETERMINACIÓN DE FIERRO

Con varios los métodos para la separación del hierro de otros elementos y a continuación se mencionan algunos:

1.- tratamiento con sulfuro de hidrógeno en solución diluida, por lo tanto elementos tales como bismuto y arsénico precipitan y el fierro permanece en solución.

2.- precipitación en una solución que contiene tartrato de amonio y sulfuro de amonio, por lo cual el fierro se precipita como sulfuro y sustancias tales como aluminio y titanio permanecen en solución.

3.- precipitación con hidróxido de sodio en donde el fierro se precipita y se separa de otros elementos tales como vanadio, molibdeno, arsénico, aluminio y fósforo.

4.- fusión con carbonato de sodio, seguido con extracción con agua, aunque éste no da una separación completa del fierro.

5.- extracción con éter en solución de ácido clorhídrico diluido, éste es el método más empleado para la eliminación del fierro cuando ésta causa problemas.

A.- Gravimétricamente

El fierro se determina como óxido férrico. El fierro, después de una previa separación de los otros elementos, una vez precipitado se filtra y se transfiere junto con el filtro a un crisol de porcelana previamente tratado y se calienta a temperatura lo suficientemente baja para que se seque, posteriormente se aumenta la temperatura hasta llegar a 1000°C, se mantiene por un tiempo para obtener un peso constante. Lo más probable es que el precipitado contenga impurezas de silicio y por lo tanto será necesario agregarle ácido fluorhídrico para eliminar el silicio por evaporación en forma de ácido fluorosilícico. El aluminio se puede evitar en la etapa de precipitación agregando suficiente ácido tartárico.

B.- Volumétricamente por oxidación

El fierro deberá encontrarse en un estado ferroso, para lo cual se puede emplear, como agentes reductores, cloruro estannoso, amalgama de cinc dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno.

Es conveniente separar al fierro de los demás componentes, para evitar que en la titulación con permanganato se oxiden otras sustancias. La sal de fierro deberá estar como sulfato ferroso. También puede emplearse como solución titulante la de bicromato de potasio.

C.- Volumétricamente por reducción

Este método difiere del anterior en que el fierro en vez de ser oxidado con la solución tituladora se reduce.

Se emplea como solución tituladora sulfato titanoso o cloruro titanoso y como indicador azul de metileno.

El fierro se oxida con permanganato en solución de ácido sulfúrico y se calienta a ebullición. Antes de la titulación se agrega tiocianato de amonio y se titula con solución de titanio hasta una pérdida completa del color.

En determinaciones de fierro, la titulación deberá hacerse a temperatura ambiente.

Después de que la titulación no ha terminado, el tiocianato puede precipitarse con nitrato de plata, el fierro reducido titulado en la presencia de tiocianato de plata con permanganato y los resultados corregidos haciendo una titulación en blanco con los reactivos después de la oxidación de la solución de titanio con trióxido de bismuto y filtrando para eliminar el exceso.

D.- Colorimétricamente

Esta técnica está basada en la formación de un compuesto de color rojo de tiocianato férrico.

Las sustancias tales como plata, cobre, níquel, titanio, fluoruros fosfatos y arsenatos interfieren en el desarrollo del color, por tal motivo es necesario hacer una separación preliminar del fierro.

El precipitado de fierro se disuelve en ácido tiocianico y el tiocianato férrico se extrae con alcohol amílico y éter. El color del tiocianato férrico se desarrolla mejor en una solución de 2-metoxietanol, en vez de agua. La solución colorada se compara con una solución estándar previamente preparada.

Otros métodos colorimétricos están basados en lo siguiente:

- a.- en la coloración amarilla que produce el cloruro férrico.
- b.- en la coloración roja cuando el fierro se une a la O-fenantro-lina.
- c.- en la coloración púrpura del complejo que se forma entre los iones férrico y el ácido salicílico en solución de ácido acético.
- d.- en la coloración rojo púrpura que se produce por reacción del fierro bivalente con ácido mercaptoacético en solución alcalina (pH 10)
- e.- en el compuesto verde azulado que se forma con el ácido 7-yodo 8-hidroxiquinoleína 5-sulfónico (ferron) con el fierro trivalente en solución ácida.
- f.- en el color rojo anaranjado que se produce con iones férricos y salicilaldoxina (pH 7).
- g.- en el color rojo púrpura producido cuando el ión ferroso (menos de 1 mg) se trata con 2,2'-bipiridil.

DETERMINACION DE ARSENICO

El arsénico trivalente es volátil en solución de ácido clorhídrico y la mejor forma de separarlo de otros compuestos es por destilación, manteniendo la temperatura del vapor de la solución diluida a menos de 108°C. - La forma de reducir el arsénico a su estado trivalente es calentándolo a ebullición en presencia de azufre, en solución de ácido sulfúrico concentrado o empleando agentes reductores, tales como cloruro cuproso, sulfato ferroso, ácido yodhídrico y bromhídrico. El destilado se recibe en agua helada. En algunas ocasiones el arsénico forma complejos y por lo tanto no se puede destilar por el procedimiento normal. En este caso se recomienda que la destilación se haga reduciendo el volumen de la solución a una cantidad pequeña y se trate con ácido acético glacinal, ácido fluorhídrico y alcohol metílico puro y se proceda con la destilación.

El arsénico puede separarse de la solución precipitándolo con sulfuro de hidrógeno.

A.- Precipitación como sulfuro

El arsénico se pueda precipitar y pesar como As_2S_3 o As_2S_5 . Para evitar que exista azufre en el precipitado, se lava con alcohol, luego con disulfuro de carbono y posteriormente otra vez con alcohol. Se seca a una temperatura baja hasta tenerlo a peso constante y se pesa.

B.- Por conversión a arseniato de plata y titulación por el método Volhard.

El arsénico que no ha obtenido por destilación se precipita como arseniato de plata, se disuelve en ácido nítrico y se titula con tiocianato. Hay que tener cuidado de que la solución de arsénico destilada no contenga fosfatos, ya que estos reaccionan con la sal de plata. Las sales de amonio y de sodio ocasionan que parte del arseniato se disuelva.

C.- Por titulación con yodo

La oxidación del arsénico del estado trivalente al pentavalente por titulación con yodo, es uno de los procesos más exactos cuando el arsénico se encuentra en soluciones muy puras. La titulación generalmente se hace en presencia de bicarbonato de sodio, el cual neutraliza el ácido y no reacciona con el yodo como los álcalis solubles y los carbonatos. La determinación del punto final de la titulación puede lograrse por la adición de yoduro de potasio empleando como indicador almidón.

D.- Por volatilización como hidruro de arsénico

Cantidades pequeñas de arsénico pueden determinarse fácilmente como arsina (AsH_3), comparando los resultados obtenidos con una solución estándar previamente preparada.

La reducción del arsénico puede obtenerse con fierro ferroso, cloruro estannoso y cianuro. La determinación se hace empleando papel impregnado con cloruro mercuríco.

En todos los métodos de desprendimiento, el arsénico deberá encontrarse en un estado trivalente. Los compuestos de cloro, bromo, yodo, ácido nítrico, sulfuro de hidrógeno, bióxido de azufre y fosfina deberán evitarse. Talos compuestos pueden eliminarse por ebullición con ácido nítrico y éste posteriormente puede eliminarse por evaporación con ácido sulfúrico hasta que aparezcan humos blancos.

En talos tratamientos, el arsénico pentavalente deberá reducirse, preferiblemente por sulfato ferroso. Deberá evitarse la presencia de cobre en la solución.

Procedimiento.- Generalmente el aparato que se emplea para la determinación consiste en un frasco, en el cual se pone la solución y se agregan los reactivos; unido al frasco, por medio de un tapón, se encuentra un tubo de vidrio, en el cual se colocan tiras de papel impregnado con acetato

de plomo, con el fin de que absorban los sulfuros que se desprendan; unida a esta primera cámara se encuentra una segunda cámara, la cual es también un tubo y está empacado con lana de vidrio y humedecida con acetato de plomo, con el fin de absorber los sulfuros que se desprendan y humedecer la arsina; y por último un tubo que contiene una tira de papel impregnada con cloruro de mercurio.

La tira de papel impregnada con cloruro de mercurio al reaccionar con la arsina se produce una mancha en él, la determinación de la arsina se hace por comparación con papeles e estándar.

3.- Método colorimétrico

Este método es adecuado para el arsénico que se ha destilado. Se determina por la formación de un complejo azul que forma el arsénico con el molibdato y se compara en un colorímetro contra estándares.

DETERMINACION DE ALUMINIO

Aunque hay métodos satisfactorios para la separación del aluminio, cuando está presente en combinaciones simples, no hay procedimientos simples para su aislamiento de mezclas complejas. Así, la precipitación del aluminio por fenuhidracina, la cual sirve como excelente separador del hierro bivalente, sin embargo, es una etapa preliminar cuando otros elementos, tales como titanio, vanadio o fósforo, están presentes.

El aluminio puede separarse de los álcalis, magnesio, níquel y manganeso, por precipitación con hidróxido de amonio en presencia de cloruro de amonio. Una precipitación completa del aluminio y una separación del manganeso y níquel depende de la neutralización lenta de un pH de 3 y finalmente manteniendo un pH ligeramente menor de 7 (6.6 a 6.7), separaciones de cobalto, cinc y cobre no son satisfactorias. Son muchos los elementos que precipitan también con el hidróxido de amonio.

Se pueden obtener precipitados de hidróxido de aluminio empleando tiosulfato de sodio, yoduro de potasio y yodato de potasio, o nitrito de amonio o de sodio.

El aluminio puede precipitarse cuantitativamente con un succinato básico y separarlo de un gran número de elementos por la adición de urea y ácido succínico a la solución ácida de los elementos, por ebullición. Por este método el aluminio se separa del calcio, magnesio y manganeso. Se requirieron tratamientos especiales para separarlo del cobre, cinc y hierro.

El hierro, titanio y manganeso se pueden separar del aluminio por precipitación con hidróxido de sodio. Esta separación es en la presencia de magnesio o níquel, los cuales se arrastran con el aluminio; también cuando el titanio se encuentra en cantidades preponderante, en tal caso este último no precipita completamente. El calcio no interfiere en la separación basada sobre el uso de hidróxido de sodio y carbonato de sodio, mientras que el magnesio y manganeso sí lo hacen.

Una separación satisfactoria del hierro y aluminio se precipitando por la adición de sulfuro de amonio en una solución amoniacal que contenga tartrato.

Un procedimiento adecuado para separar el aluminio es precipitándolo en forma de cloruro hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pasando ácido clorhídrico gaseoso en una solución concentrada y fría de cloruro de aluminio en una mezcla de ácido clorhídrico y éter. Deberán evitarse los cloruros de álcali que son insolubles.

El aluminio se puede precipitar cuantitativamente empleando 8-hidroxiquinoleína, el cual lo separa de los fosfatos, arsenatos, fluoruros y boratos en solución amoniacal.

A.- Precipitación con hidróxido de amonio

El principal método para determinar aluminio es precipitándolo con hidróxido de amonio y pesarlo como óxido de aluminio. En la mayoría de los casos, otros metales acompañan al aluminio.

La precipitación del aluminio empieza a un pH de aproximadamente 3 y se completa cuando el pH se encuentra entre 6.5 y 7.5, esto puede definirse empleando como indicador rojo de metilo. En soluciones más alcalinas el precipitado se redissuelve a un pH de 10.

La presencia de cloruro de amonio es necesaria para evitar la precipitación de otros elementos tales como magnesio y limita la alcalinidad de la solución y ayuda a la cuagulación del precipitado. La precipitación del aluminio en presencia de fosfato de amonio es incompleta y no toma lugar cuando el aluminio se encuentra en pequeña cantidad. No deberá emplearse agua caliente para lavar el precipitado, debido a que el hidróxido de aluminio fácilmente adquiere el estado coloidal. Una solución al 2% de cloruro de amonio o de nitrato de amonio son satisfactorios. La presencia de cloruro de amonio en el precipitado evita la volatilidad del aluminio durante la calcinación. Con precipitados conteniendo mucho fierro, una solución de nitrato de amonio ha sido satisfactoria en los lavados. Más aún, no han resultado pérdidas de aluminio cuando el óxido o hidróxido de aluminio se trata con ácido fluorhídrico y el residuo se calcina cuidadosamente después de que se ha evaporado a sequedad.

B.- Por precipitación con 8-hidroxiquinoleína

El aluminio se puede precipitar cuantitativamente con 8-hidroxiquinoleína en el intervalo de pH de 4.2 a 9.8. El precipitado tiene la fórmula $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$, y puede pesarse como tal o puede pesarse como óxido de aluminio después de una calcinación cuidadosa, o titularse en solución de ácido clorhídrico diluido.

a.- Precipitación en solución ácida.- la precipitación con 8-hidroxiquinoleína, en solución débilmente ácida, ayuda en la separación del aluminio de las tierras alcalinas, magnesio y berilio. La reacción tiene una aplicación limitada en la determinación del aluminio, debido a otros muchos elementos que precipitan en la solución ácida. La determinación es por lo tanto restringida a casos favorables, tales como soluciones en las cuales el fierro, titanio y fósforo se encuentran presentes en cantidades pequeñas que puedan ser ignoradas, o en soluciones en las cuales los elementos que interfieren se han eliminado.

b.- Precipitación en solución alcalina.- la precipitación del aluminio con 8-hidroxiquinoleína en solución alcalina del fósforo, arsénico, flúor y boro; y del fierro, cobre y níquel que forman iones complejos con el cianuro, se hace en soluciones amoniacadas que contengan cianuro de sodio. Las determinaciones tienen una aplicación restringida, debido a otros componentes que también precipitan. Una aplicación favorable es en los casos de ciertos filtrados que se obtienen después de la precipitación con hidróxido de sodio.

c.- Titulación con bromuro bromato de potasio.- el precipitado de aluminio se disuelve en ácido clorhídrico con la ayuda de calor. A la solución fría se le agrega una solución estándar de bromuro bromato de potasio, hasta que un pequeño exceso esté presente, el cual se determina agregando una gota de solución alcohólica de rojo de metilo. Se deja en reposo por cerca de un minuto para asegurar una bromidación completa. Se agrega yoduro de potasio y se titula con una solución de tiosulfato de sodio hasta que aparezca un color amarillo café y se agrega una solución de almidón y se titula hasta que la coloración azul desaparezca.

d.- Pesándolo como $Al(C_2H_3NO)_3$.- el precipitado se seca durante 1.5 horas a $135 - 140^\circ C$ y se pesa, el contenido de aluminio equivale a 5.87% del precipitado.

e.- Pesándolo como óxido de aluminio.- la descomposición del quingalato y la conversión al óxido de aluminio es algunas veces difícil de llevarlo a cabo, debido a la volatilidad del compuesto de aluminio. Este método deberá emplearse cubriendo el precipitado con ácido oxálico anhidro. Se calienta gradualmente hasta alcanzar una temperatura de calcinación. Se debe hacer una prueba y posteriormente una corrección para el residuo no volátil del ácido oxálico empleado en cubrir el precipitado.

Una manera más segura de convertir el precipitado en un óxido es por digestión, del precipitado, con ácido nítrico y sulfúrico, para destruir la materia orgánica, posteriormente se diluye y se reprecipita con hidróxido de amonio, se filtra y se calcina en la forma usual.

C.- Determinación de cantidades pequeñas de aluminio

Un método para determinar pequeñas cantidades de aluminio es empleando una sustancia que tiene como el ácido aurín tricarbónico, el cual forma con el aluminio una laca de color rojo brillante. El tinte aurín no es específico para el aluminio y sustancias tales como el fierro, cobre, metafosfatos y fluoruros interfieren. Hay una interferencia menor cuando la concentración de la laca de aluminio se mide en una solución ligeramente alcalina. Sin embargo, las propiedades fotométricas de la laca son superiores cuando se desarrollan en una solución ligeramente ácida conteniendo un coloide protector. En la mayoría de los procedimientos fotométricos, la concentración (absorbancia) de la laca se mide fotométricamente en una solución ligeramente ácida en la cual se forma la laca.

La intensidad y la estabilidad de la laca de aluminio está afectada por diversos factores, tales como el pH de la solución, tiempo y temperatura para el desarrollo del color, concentración del aluminio y el uso de coloides protectores. Es por lo tanto necesario definir las condiciones de

operación para una reproducibilidad segura y satisfactoria.

Es también importante evitar cualquier contaminación empleando reactivos de una pureza alta y empleando materiales escrupulosamente limpios.

En la aplicación del método de aurín, para la determinación del aluminio, el fierro y otros elementos que interfieren se eliminan por una separación con útar, seguidos por una extracción con cloroformo de complejos de cupferron, a un pH de 0.5. La laca de aluminio se forma subsecuentemente a temperatura ambiente y a un pH de 5, durante 15 min., se mide a 530 m μ . El fierro también se puede eliminar formando un complejo con el ácido tioglicólico.

a.- Medición fotométrica de la laca en solución ácida.- El método fué propuesto por Holfo, Russell y Wilkinson.

Los reactivos que se utilizan son ácido clorhídrico 5N, solución de aluminón, solución de ácido tioglicólico, solución de acetato de amonio y aurintricarboxilato de amonio (reactivo aluminón).

Procedimiento.- Una muestra de tamaño adecuada, se coloca en un matraz, se le agrega solución de ácido clorhídrico, solución de ácido tioglicólico, solución de almidón filtrada y solución de acetato de amonio. - Se diluye con agua y se le agrega la solución de aluminón, se diluye a un volumen determinado, se calienta a ebullición por unos pocos minutos en un baño de agua. Posteriormente se enfría el matraz poco a poco, hasta tener una temperatura constante de 20°C. Se mide la absorbancia a una longitud de onda de 525 m μ empleando como comparación una celda con agua destilada. La determinación de la cantidad de aluminio se hace comparando la lectura en una gráfica estándar previamente preparada.

b.- Mediciones de la laca de aluminio en solución alcalina por comparación visual.- En este método la laca se desarrolla en una solución buffer de ácido acético-acetato de amonio a un pH de 4 a 5, posteriormente, la solución se lleva a un pH de aproximadamente 8 con una solución de hidróxido de amonio o una solución de hidróxido de amonio saturada con carbonato de amonio. El color del tinte solo, es amarillo brillante claro. Cuando el aluminio está presente, el intervalo de color varía de rosa pálido o rojo obscuro, si la cantidad de aluminio no excede de 0.1 mg en 100 ml de solución; con cantidades mayores la laca roja se separa. Es conveniente separar todo el fierro de la solución.

Procedimiento.- A una solución medida se le agrega ácido clorhídrico, ácido acético y una solución acuosa de aurín tricarbocilato de amonio. Se mezcla y se agrega hidróxido de amonio hasta que la opalescencia del tinte desaparezca y la solución sea clara, se agrega hidróxido de amonio gota a gota hasta obtener una solución alcalina, empleando como indicador papel tornasol. Se agrega una cantidad medida de ácido acético y se vuelve a alcalinizar con hidróxido de amonio agregando un exceso. Cuando la temperatura de la solución alcanza 20°C, el color obtenido se compara con soluciones estándar.

D.- Otros métodos

La intensidad de la solución amarilla de 8-hidroxiquinolato de alu-

-minio a una longitud de onda de 390 mμ.

El tinte de orioctrocianina-k forma con el aluminio una laca roja violeta en una solución buffer de acetato a un pH de 5 a 6. En este método se es sensible al Fe.

El pentaceno azul-negro k, 4-sulfato-2-hidroxi-o-naftaleno-azo-metil, en una solución buffer de acetato a un pH de 4.6, forma una laca roja fluorescente con el aluminio. Es necesario eliminar al fierro, titanio y vanadio, para evitar que interfieran en la fluorescencia.

DETERMINACION DE CALCIO

Para la separación del calcio de otros elementos, el que más problema presenta es el magnesio, es por una precipitación doble con oxalato de amonio. El calcio puede separarse cuantitativamente del magnesio por precipitación con nolibrato de amonio, hirviendo en una solución ligeramente ácida. El precipitado de nolibrato de calcio puede filtrarse, lavarse con agua caliente y secarse a 130°C y pesarse como tal.

Muchas veces como la cantidad de magnesio que se encuentra presente es mucha, una precipitación con oxalato no es satisfactoria. Los métodos para la separación del calcio están basados sobre la precipitación de éste, principalmente como sulfato con la ayuda de alcohol, y posteriormente como oxalato. La precipitación como sulfato, sin embargo, supone la ausencia de metales alcalinos, los sulfatos de los cuales son en su mayoría difícilmente solubles en alcohol. Un método que ha dado buenos resultados, es precipitar el calcio junto con el magnesio en forma de sulfatos, y recuperar posteriormente el calcio, lo cual se puede lograr transfiriendo el precipitado a un vaso de precipitados y disolverlo en un poco de ácido sulfúrico diluido, en caso de que el precipitado se disuelva con dificultad se hierve con ácido nítrico y se evapora hasta que salga gran cantidad de humos blancos de ácido sulfúrico. Se agrega alcohol al 75% y se deja reposar por varias horas. Se filtra, y se lava con alcohol al 75%, posteriormente se seca el precipitado. El precipitado se disuelve en una pequeña cantidad de ácido clorhídrico diluido, se precipita como oxalato y posteriormente se calcina para tenerlo como óxido.

Consideraciones generales.- El calcio casi siempre se precipita como el oxalato, después de tratamientos preliminares para separar otros elementos que contaminan al precipitado de oxalato. Los elementos que contaminan o que precipitan con el oxalato son el magnesio, manganeso, silicio, aluminio y hierro. Repetidas precipitaciones del calcio como oxalato, no eliminan todo el manganeso; de ahí que se tendrá que eliminar por otros métodos. El calcio puede ser precipitado con ácido sulfúrico y alcohol de soluciones ligeramente acidificadas con ácido clorhídrico o nítrico, o por precipitación directa como oxalato en una solución de ácido oxálico y oxalato de amonio. El fósforo presente puede ser precipitado como fosfomolibdato, y el calcio puede ser determinado en el filtrado. El nolibrato y el fósforo no interfieren en la precipitación del oxalato de calcio en solución amoniacal o de ácido oxálico.

Cuando la muestra contiene Cl⁻, repetidas evaporaciones con ácido

clorhídrico o nítrico, se eliminan todo el flúor, y en tales casos el calcio es arrastrado como fluoruro de calcio en el precipitado amoniacado. El remedio en tales casos es una evaporación preliminar con ácido sulfúrico o perclórico, mientras polvo de sílice finamente molido se agrega a la solución.

A.- Separación como oxalato

1.- En solución alcalina.- El siguiente método para separación -- del calcio del magnesio y metales alcalinos es muy práctico. Las sales deberán estar presentes, preferiblemente, como cloruros o nitratos. Un exceso de sales de amonio son perjudiciales, y éstas deberán ser eliminadas por evaporación de la solución ácida, en un recipiente de porcelana a una sequedad completa, posteriormente el residuo será tratado con ácido clorhídrico o nítrico diluido.

Primera precipitación.- La solución deberá estar libre de sílice, azufre, sulfuro de hidrógeno y sales de amonio. La solución se calienta lentamente a ebullición y se le agrega una solución de oxalato de amonio, teniendo cuidado de que la solución se encuentre en un pequeño exceso. Se deja enfriar y se filtra, el filtro se lava con pequeñas porciones de solución de oxalato de amonio neutralizada.

Segunda precipitación.- El precipitado anterior se disuelve en ácido clorhídrico diluido, se agrega un exceso de oxalato, se calienta a ebullición con agitación constante, se agrega lentamente hidróxido de amonio diluido hasta que la solución sea alcalina. Se filtra y se lava con solución fría y neutralizada de oxalato de amonio.

Calcinación del precipitado final de oxalato.- El precipitado junto con el papel filtro se coloca en un cristal de platino, previamente tarado, y se calienta lentamente aumentando la temperatura hasta alcanzar 1200°C por cinco minutos. El producto calcinado se coloca en un desecador para enfriarse, el desecador deberá tener ácido sulfúrico o fosfórico concentrado pero no cloruro de calcio, después que se haya enfriado se pesa.

2.- Precipitación del calcio en solución débilmente ácida.- Se han propuesto métodos para precipitar el calcio como oxalato, de soluciones que contienen ácidos orgánicos, tales como oxálico, acético, cítrico y salicílico. Estos métodos permiten la separación directa del calcio de los elementos tales como el hierro, aluminio, manganeso, niquel, molibdeno y fósforo, aunque pueden ser reconocidos como métodos de rutina rápida siendo capaces de dar excelentes resultados.

El calcio puede ser precipitado como oxalato, en una solución de ácido acético que contenga molibdato, permitiendo así la determinación del calcio después de que el fósforo haya sido precipitado como molibdato. El único método que ha sido empleado es el de ácido oxálico-oxalato de amonio.

Descripción del método.- Una solución problema se trata con ácido clorhídrico y se le agregan unas pocas gotas de rojo de metilo o anaranjado de metilo. Se calienta a aproximadamente 50 °C, se neutraliza con hidróxido de amonio y se agrega un pequeño exceso. Después la solución se acidifica con ácido oxálico y se agrega un exceso del mismo, se agita vigorosamente y se agrega una solución saturada de oxalato de amonio, se hierve por unos

dos minutos, y se digiere en un baño de vapor por una hora. Se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra, y se lava con una solución de ácido oxálico y oxalato de amonio, finalmente el precipitado es lavado con agua fría. El calcio puede ser determinado por el método volumétrico. Si se quiere un análisis más cuidadoso el oxalato se calcina, y el residuo se disuelve en ácido clorhídrico diluido, se le agrega cloruro férrico, y se separa el fósforo y el manganeso, amoniacando ligeramente la solución, agregando agua de bromo y por digestión a una temperatura un poco menor que el punto de ebullición de la solución, por un lapso de 15 minutos. Posteriormente se agrega más agua de bromo, se vuelve a digerir por 15 minutos y se filtra. El precipitado se lava con una solución amoniacal de cloruro de amonio. El filtrado se acidifica con ácido clorhídrico y se calienta a ebullición para desprender el bromo, el calcio se reprecipita con oxalato de amonio.

3.- Otros métodos de determinación, después de precipitarlo como oxalato.- Titulación con permanganato.- El oxalato es tratado con ácido sulfúrico diluido y el ácido oxálico liberado se titula con una solución estándar de permanganato de potasio. Si se encuentra presente magnesio u oxalato de amonio se obtendrá resultado incorrecto. Por lo tanto es necesario que el calcio se encuentre presente únicamente en el precipitado, y de esta manera se obtendrán resultados exactos.

Método gravimétrico.- Este método incluye la conversión del oxalato a carbonato, sulfato o fluoruro, y pesando el producto. Este método da valores exactos si el oxalato está libre de bario.

1.- Pesado como carbonato.- El oxalato calcinado se digiere con unas pocas gotas de solución de carbonato de amonio, evaporando el líquido cuidadosamente, y calcinando el residuo hasta una coloración roja brillante, se deja enfriar y se pesa. Se repite el tratamiento con carbonato de amonio hasta que se obtenga un residuo, después de calcinar, de peso constante.

DETERMINACION DEL MAGNESIO

Para la separación del magnesio la solución se trata con sulfuro de hidrógeno en solución ácida, con hidróxido de amonio, con sulfuro de amonio y oxalato de amonio, lo cual sirve para eliminar otros elementos. La separación del magnesio del calcio, se logra separando el calcio con oxalato y filtrándolo, el filtrado que contiene al magnesio se trata en la forma más conveniente para su determinación. Una forma de eliminar el calcio es precipitándolo junto con el magnesio en forma de fosfato y posteriormente tratarlos con una solución de ácido sulfúrico y alcohol.

El magnesio se puede separar de la solución de cloruros por la adición de óxido de mercurio. Los sales de amonio se expulsan de la solución y después se agrega una suspensión del óxido, agitando suavemente.

El magnesio también se puede separar agregando carbonato de amonio. La solución se satura con carbonato de amonio, se agrega hidroxido de amonio, agua y alcohol al 95%. Se evapora la solución a un volumen reducido y se agrega una cantidad igual de alcohol al 95%. Se agita y se deja reposar por 20 minutos, el precipitado se filtra y se calcina.

Otro método de separación es empleando alcohol amílico y éter-alcohol. Este método difiere de los anteriores en que las sustancias alcalinas se precipitan en vez del magnesio. El filtrado se evapora y se redistila para obtener un precipitado de magnesio por cualquiera de los métodos -- que se desean.

El magnesio se puede separar del calcio por precipitación con 3-hidroxiquinoleína. Aunque algunas veces se requiere una doble precipitación cuando el calcio se encuentra en cantidades muy grandes. La precipitación del magnesio se puede hacer después de que el calcio se haya eliminado como oxalato. El magnesio se puede separar del aluminio si la precipitación se hace en una solución que contenga tartrato de sodio y cantidades moderadas de hidróxido de sodio. El empleo de 3-hidroxiquinoleína para la separación del magnesio del calcio e aluminio no parece tener ventaja sobre los métodos usuales, excepto la posibilidad para la separación de pequeñas cantidades de magnesio de grandes cantidades de otros elementos.

El magnesio se puede precipitar y separar del aluminio, hierro, zinc y estaño por precipitación directa con fosfato diamónico en solución amoniacal que contenga citrato.

A.- Determinación como pirrotosfato

El magnesio casi siempre se precipita como fosfato de magnesio y amonio y se pesa como pirrotosfato. Como muchos otros elementos, también -- forma fosfatos insolubles, la precipitación del magnesio deberá hacerse -- después de las separaciones generales con sulfuro de hidrógeno, hidróxido de amonio, sulfuro y oxalato de amonio.

Primera precipitación.- Cuando la solución se ha tratado para separar otros elementos, en la solución se encuentra cloruro de amonio, oxalato de amonio y cloruro de sodio.

La solución amoniacal se acidifica ligeramente con ácido clorhídrico y se agrega suficiente fosfato diamónico, como cristales de sal pura o -- una solución al 10%. La solución se agita vigorosamente y se agrega hidróxido de amonio lentamente, especialmente mientras el precipitado se está -- formando, hasta que la solución sea alcalina, en este momento se agrega un exceso. Se deja reposar y se filtra a través de papel, el precipitado se -- lava con hidróxido de amonio diluido y frío.

Segunda precipitación.- El precipitado se disuelve en ácido clorhídrico diluido y caliente, se agrega fosfato diamónico e hidróxido de amonio gota a gota con agitación constante hasta un ligero exceso y un precipitado cristalino aparece. Posteriormente se agrega un exceso de hidróxido de -- amonio. Se deja reposar la solución, se filtra a través de papel y el precipitado se lava con hidróxido de amonio diluido y frío.

Calcificación del precipitado.- El precipitado después de secado se coloca en un crisol de platino y la temperatura se aumenta gradualmente -- hasta alcanzar 1000°C durante 30 minutos. Se enfría en un desecador y se pesa como pirrotosfato de magnesio.

B.- Determinación por precipitación con 3-hidroxiquinoleína

Es un método en el cual el silicio se precipita con *o*-hidroxiquinolona en solución acuosa y no puede determinarse por titulación con una solución de bromo, después de disolver el precipitado en ácido clorhídrico diluido o pesándolo como dihidrato, $H_2(C_{10}H_7O)_2 \cdot 2H_2O$, el oxiquinolato anhidro o el ácido de quinoléina, después de calentarlo a 105°C, 150 a 160°C o a 100°C respectivamente.

C.- Determinación por titulación

Los puntos principales de este método consisten en la precipitación y lavado del residuo, disolución del precipitado en un exceso de ácido sulfúrico metílico y la titulación con hidróxido de sodio, empleando como indicador amaranjato de metilo. Es conveniente emplear como líquido de lavado alcohólico para eliminar el amoníaco y posteriormente acorarlo. El amoníaco consumirá ácido sulfúrico si se encuentra presente.

DETERMINACION DE SILICIO

Una separación completa del silicio de otros elementos raramente es necesaria ya que esta cantidad generalmente no determina por la pérdida en peso que se presenta cuando el precipitado y la sílica impura se trata con ácido fluorhídrico y sulfúrico, se calcina y se pesa otra vez. Las impurezas son por lo tanto inevitables si no se volatilizan o no resulta un cambio en el peso después del tratamiento, con la mezcla de ácidos, o no están presentes en cantidades lo suficientemente grandes para causar dificultades en la evaporación de la mezcla de ácidos o la calcinación del residuo.

El silicio se puede extraer junto con el boro y tratar posteriormente el precipitado con ácidos fluorhídrico y sulfúrico, pero ambos son volátiles y por lo tanto dan resultados poco satisfactorios. Es conveniente separar el boro como un compuesto de trióxido, de una solución que contenga poco o nada de agua. Para este tratamiento, con alcohol metílico y ácido clorhídrico gaseoso, resulta por instantánea complicado.

El flúor interfiere en la determinación de sílice debido a que forma tetrafluoruro de silicio que es volátil. En algunas ocasiones estas pérdidas se desprecian debido a la cantidad tan pequeña de flúor que está presente.

Una separación satisfactoria del plomo puede hacerse por deshidratación con ácido sulfúrico y posteriormente extraer el sulfato de plomo con acetato de amonio o cloruro de amonio.

En la determinación, el silicio generalmente se pesa como sílica, después de que se ha separado por deshidratación en solución ácida y se ha calcinado. El sílice obtenido de esta manera generalmente es impuro y la cantidad real presente se determina por la pérdida en peso que se presenta cuando el residuo se trata con ácido fluorhídrico y sulfúrico, se calcina y se vuelve a pesar.

Es raro que todo el silicio se recupere por evaporación con ácido, normalmente algo permanece en solución después de dos evaporaciones, interviniente la filtración. Si las evaporaciones se han hecho adecuadamente, una tercera evaporación no dará más silicio, debido a que se ha alcanzado

un equilibrio de solubilidad. El sílice que permanece en solución puede extraerse precipitándolo con amoníaco, en proporción al tamaño del precipitado y a la cantidad de sílice presente. Si el precipitado de amonio calcinado pesa más de 0.1 g y se han hecho dos separaciones de sílice, no permanecerá más de 0.1 a 0.2 mg en solución.

La deshidratación del sílice generalmente no lleva a cabo con ácido clorhídrico, debido a la mayor solubilidad de los cloruros. La selección del ácido, sin embargo, deberá estar gobernada por la composición del material. Todos requieren una evaporación doble para una recuperación del sílice y una precipitación con amoníaco.

Se ha establecido que la cantidad de sílice presente en el residuo calcinado generalmente se calcula de las pérdidas en peso que se presentan cuando se trata con ácido fluorhídrico, en el caso general, el ácido sulfúrico deberá emplearse para evitar la volatilización de otros compuestos. La temperatura a la cual la materia no volátil se calcina deberá ser lo suficientemente alta para cambiar de estado pero no deberá exceder de 1000°C en el caso general. De acuerdo a Hofman y Sanjukov, algunos de los sulfatos comunes, cuando se calientan en la presencia de una corriente lenta de aire, se descomponen a las temperaturas que están dadas a continuación. El tratamiento con ácido fluorhídrico sólo es permisible cuando las impurezas no son volátiles o no sufren algún cambio. Esto es el caso con el óxido férrico y de aluminio. El boro y el arsénico trivalente se separan junto con el sílice por volatilización, y en cualquier caso deberán separarse antes de que el sílice se trate con ácido fluorhídrico.

FeSO_4	167°C
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	530
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	590
PbSO_4	657
MgSO_4	890
CaSO_4	1200

DETERMINACIÓN DE FLUOR

La presencia de flúor causa considerables problemas en el curso de un análisis ordinario. Para una determinación exacta del sílice es necesario separar al flúor primeramente.

Método de descomposición.- Algunos silicatos y fluoruros dan todo su flúor como tetrafluoruro de silicio, cuando se mezclan con polvo de sílice finamente molido y se tratan con ácido sulfúrico.

Si el silicato no se puede descomponer con el ácido sulfúrico el flúor se puede convertir a fluoruro de sodio soluble, por fusión del silicato con carbonato de sodio a una temperatura tan baja como sea posible. Si el flúor es refractario, se deberá mezclar con sílice la cual facilita su descomposición. El fundido se extrae con agua y las sustancias tales como silicato, carbonato y fosfato de sodio se pueden separar del flúor. Si cantidades apreciables de flúor se encuentran presentes o una gran cantidad del residuo permanece después de la extracción con agua, pueden necesitarse dos o tres fusiones y extracciones.

Método de separación.- La análisis cuantitativo, el flúor generalmente se separa por precipitación como fluoruro de calcio o por volatilización como tetrafluoruro de silicio o ácido fluorosilícico. La precipitación como fluoruro de calcio no es un procedimiento ideal, debido a la solubilidad de la sal y a la necesidad de obtener un número de compuestos tales como fosfatos, cromatos y sulfatos, que también forman sales insolubles con el calcio. La separación del flúor por volatilización está basada sobre el ataque con ácido sulfúrico o perclórico. La separación puede mejorarse si se emplean silicatos o silicio amorfo. Los mejores resultados se obtienen con cuarzo finamente molido, pero trabajos recientes indican que si la destilación se continúa por un cierto tiempo se puede obtener una separación completa del flúor por volatilización, aun cuando sílice gelatinoso está presente.

A.- Método de LAMMELLE

Procedimiento.- Es necesario eliminar todo el fósforo, cromatos y cloruros de la solución, para lo cual se agrega un exceso de solución de nitrato de plata; el exceso de nitrato de plata se precipita se precipita como hidróxido o como carbonato. El filtrado se lleva a sequedad, se funde con carbonato de potasio y sodio. El fundido se extrae con agua, se filtra y se lava con agua caliente. Para una mayor exactitud el residuo se vuelve a calcinar junto con los precipitados obtenidos con carbonato de amonio y óxido de cinc. El extracto acuoso, conteniendo el flúor y generalmente mucho del sílice, se le agrega carbonato de amonio, el líquido se digiere a una temperatura baja, se enfría y se agrega más carbonato. Después de 12 horas el precipitado se colecta, se lava con agua que contenga carbonato de amonio. Del filtrado se expulsa el exceso de carbonato de amonio llevándolo casi a sequedad, se diluye la solución y se neutraliza, empleando fenolfaleína, con un poco de ácido nítrico. Se hierve la solución, se enfría y se vuelve a agregar ácido nítrico hasta que desaparezca el color. Se agrega una solución amoniacal de carbonato de cinc, se hierve hasta que se expulsa todo el amoníaco. El precipitado que contiene trizas de sílice y algo de fósforo, que se precipita con el carbonato de amonio, se filtra y se lava con una solución de nitrato de potasio.

A la solución se le agrega una solución de cloruro de calcio gota a gota, la solución deberá estar caliente, posteriormente se calienta casi a ebullición, se enfría y se filtra, el precipitado se lava con agua y se seca a 110°C.

El precipitado se transfiere a un disco de platino y se calcina, a las cenizas se les agrega agua y una solución de ácido acético hasta que la efervescencia cesa. Se evapora hasta que desaparece el olor a ácido acético, se continúa el calentamiento para que el precipitado se transforme a su forma granular. El residuo se trata con agua, se transfiere a un crisol de platino, se seca y se calcina a 350°C hasta peso constante.

B.- Método de STIGER

Es un método indirecto para la determinación de flúor, adecuado para pequeñas cantidades. Está basado sobre el hecho de que el flúor tiene carácter blanqueador sobre el color que se produce cuando la solución de titanio se trata con peróxido de hidrógeno. Se obtiene una solución de volu-

-son definido se obtiene, conteniendo el flúor que se va a estimar y una -- cantidad conocida de titanio, se compara con una segunda solución en un colorímetro y se registra el efecto blanqueador. Aunque los resultados obtenidos no son exactos se obtienen buenos resultados, además de ahorro de --- tiempo, cuando se quiere determinar pequeñas cantidades de flúor.

C.- Por destilación como ácido fluosilícico y titulación con nitrato de torio.

Una solución acuosa de un fluoruro soluble o silico fluoruro se trata con una mezcla de zirconio-alizarina, diluyendo con un volumen de alcohol y titulando con una solución estándar de nitrato de torio, hasta que el color rosa de la laca de zirconio-alizarina aparezca, los resultados se corrigen haciendo una corrida en blanco.

Si hay sustancias que interfieren, el flúor se volatiliza como ácido fluosilícico por destilación, de un matraz que contenga piezas de vidrio y ácidos sulfúrico y perclórico, manteniendo una temperatura de 135°C y agregando constantemente agua, los componentes insolubles se funden con carbonato de sodio y el fundido se extrae con agua caliente antes de transferirlo al matraz de destilación. Si se encuentra presente mucho ácido silícico se deberá eliminar por tratamiento con perclorato de cinc y carbonato.

Las sustancias que interfieren en este método son: aluminio, sulfatos, fosfatos, arsenatos, cloruros, nitratos, percloratos, hipocloritos, boratos y iones que forman un precipitado o una sal no disociada con el -- flúor o torio.

D.- Método de Clorofluoruro de plomo

La determinación de flúor como clorofluoruro de plomo está basada en la precipitación del compuesto $PbClF$, el cual se puede pesar como tal o titularse por el método de Volhard, el contenido de flúor se calcula a partir de la cantidad de fluoruro encontrado.

La precipitación se lleva a cabo en una solución que tenga un pH en el intervalo de 3.6 a 5.6. Deberá evitarse la presencia de aluminio, boro, amonio, sodio, potasio y fierro ya que interfieren en la precipitación. Si el precipitado se va a pesar, la precipitación deberá hacerse en una solución que este libre de sustancias, tales como bióxido de carbono o fosfatos, que precipitan con cloruro de plomo, o hidrolizado a la concentración de ión hidrógeno empleada. En el procedimiento volumétrico, pequeñas cantidades de silicio no afectan la reacción, pero si tienen efecto sobre la titulación ya que pueden obstruir.

E.- Método colorimétrico

Estos métodos están basados sobre el efecto del ión fluoruro el -- cual produce coloraciones tales como:

- 1.- rojo-amarillo con la laca de zirconio-quinalizarina.
- 2.- rojo violeta con la laca de zirconio-alizarina.
- 3.- rosa púrpura con la laca de oxiclорuro de zirconio.
- 4.- rojo con el tiocianato férrico.

5.- verde con el "ferrón" (complejo férrico del ácido 7-yodo-8-hidroxiquinolona-5-sulfúrico).

G.- amarillo con el peróxido de titanio.

F.- Otros métodos

Otro método para la determinación de flúor es el gravimétrico, en el cual el flúor se precipita como fluoruro de torio. Un método volumétrico es por titulación con cloruro férrico.

DETERMINACION DE PLOMO

Normalmente el plomo se separa como sulfuro de plomo, pero otros elementos tales como calcio, silicio, bario, cobre y estano se separan junto con él. Muchas veces el sulfato de bario se pesa junto con el sulfato de plomo y la determinación se hace posteriormente separando al bario. La precipitación del plomo como cromato es para separarlo del cobre, cinc y otros elementos que forman cromatos que son solubles en ácido acético. Si la precipitación se hace a 70°C, en una solución que contenga algo de ácido perclórico, el plomo se puede separar cuantitativamente del bario.

El plomo en el arsenato de plomo, sulfato, arsenato, selenato o telurato se puede convertir a dióxido de plomo hidratado y separarse por neutralización con hidróxido de sodio a un pH de 7 a 10, agregando bromato de sodio e hirviendo.

El plomo se puede separar del hierro y probablemente de algunos otros elementos que forman precipitado con el cupferrón en solución de ácido clorhídrico, por la adición de un solvente orgánico no miscible, tal como cloroformo o éter, a la solución ácida conteniendo el precipitado de cupferrón, agitando y extrayéndolo de la capa ácida.

A.- Pesándolo como sulfato de plomo

Como se ha establecido, la separación del plomo como sulfato en una solución de ácido sulfúrico diluida no es totalmente cuantitativo; la adición de alcohol reduce la solubilidad, pero al mismo tiempo incrementa la contaminación por elementos tales como plata, bismuto o calcio y la solubilidad se incrementa en la presencia de ácidos clorhídrico, nítrico o perclórico. Las sales de álcalis, particularmente la de potasio, forman sales dobles con el sulfato de bario y por lo tanto deberán evitarse. Para un análisis exacto es conveniente separar al plomo por una precipitación con sulfato y posteriormente purificarlo.

Procedimiento.- A la solución que contiene al plomo se le agrega ácido sulfúrico y se oxadera hasta que aparezcan humos blancos de ácido sulfúrico, provocando así que otros ácidos que estuviesen presentes se evaporaran, esta evaporación se repite dos o tres veces. Los ácidos orgánicos se destruyen por repetidas adiciones de ácido nítrico. El precipitado se enfría y se diluye con agua, se filtra y se lava con una solución de ácido sulfúrico diluido, se calienta a una temperatura de 600°C, se enfría en un desecador y se pesa.

B.- Electroquímicamente como dióxido de plomo

La deposición electrolítica del dióxido de plomo se obtiene empleando un electrodo de platino. La deposición del dióxido es especialmente buena si el cobre no encuentra presente. El cobre y el plomo se pueden determinar simultáneamente, preferiblemente por electrolización primero del plomo y posteriormente agregando una pequeña cantidad de ácido sulfúrico y completando la deposición del cobre.

Si el plomo ha sido separado como sulfato, para aplicar la electrolisis será necesario hervir con un exceso de hidróxido de amonio y posteriormente agregar ácido nítrico. Las sustancias que interfieren son: cloruros, arsénico y féosforo y las sustancias que evitan la completa deposición del plomo son: bismuto, estano, plata y manganeso.

C.- Pesándolo como molibdato de plomo

Este método puede aplicarse con resultados satisfactorios cuando las sustancias tales como las tierras alcalinas, cromatos, arsenatos o fosfatos se encuentran ausentes.

A la solución que contiene al plomo se le agrega unas gotas de ácido nítrico, se calienta a ebullición y se agrega una solución de molibdato de amonio lentamente y con agitación. Cuando la precipitación se completa, se agrega hidróxido de amonio diluido gota a gota hasta neutralizar la solución, empleando como indicador papel tornasol. Se agregan unas gotas de ácido acético y se deja reposar. Se filtra y se lava con una solución de nitrato de amonio. El precipitado se coloca en un crisol y se calienta gradualmente hasta obtener un color rojo opaco. Se enfría y se pesa como $PbMoO_4$.

D.- Volumétricamente por el método de cromato

El plomo se precipita como cromato de plomo en una solución de ácido acético, se disuelve en ácido clorhídrico y se trata con yoduro de potasio, el yodo liberado se titula con una solución estándar de tiosulfato de sodio. En el caso usual, el plomo se separa primeramente como sulfato. El antimonio, bismuto, plata, bario o sílice gelatinoso son indeseables y muchas veces deberán separarse antes de que se precipite el plomo como sulfato de plomo o por tratamiento posterior.

E.- Otros métodos

El plomo, como ya se mencionó, puede determinarse con molibdato en solución de ácido acético, en el cual el acetato de plomo se titula con molibdato de amonio y se emplea como indicador externo ácido tánico; el método de ferricianuro como solución tituladora para plomo en solución de ácido acético, empleando como indicador externo acetato de uranio; el plomo se precipita como oxalato en una solución de ácido acético, posteriormente se disuelve en ácido sulfúrico y se titula con una solución estándar de permanganato.

Pequeñas cantidades de plomo se pueden estimar colorimétricamente comparando el color café de su sulfuro, producido en una solución de ácido acético diluida o una solución alcalina por el uso de ditizona.

El método empleando ditizona exige un control adecuado del pH, ya

que muchos elementos reaccionan con ella; la diluición se agrega a una solución ligeramente alcalina (pH de 8 a 10) conteniendo al plomo para que se forme una coloración rojo carmesí, la cual se puede extraer con cloroformo o tetracloruro de carbono. El plomo se puede comparar contra soluciones estándar.

DETERMINACION DE CLORUROS

La principal separación del ión cloruro está basada sobre su precipitación como cloruro de plata. Las sustancias que interfieren son:

- 1.- yoduros, bromuros, cianuros y tiocianatos, que también precipitan con el nitrato de plata.
- 2.- cloruro de estaño o antimonio, que se hidrolizan en soluciones neutras o débilmente ácidas.
- 3.- cloruro de cromo o mercurio que precipitan incompletamente.

Los yoduros generalmente se separan de los cloruros por oxidación con un reactivo adecuado en solución de ácido sulfúrico diluido y volatilizándolo el yodo liberado. El reactivo oxidante comúnmente empleado es ácido nítrico o sulfato férrico. El cloro se puede separar del cromo y aluminio por repetidas precipitaciones con hidróxido de amonio.

La separación del bromo del cloruro se puede hacer por oxidación del ácido bromhídrico empleando ácido nítrico. La separación del bromo del cloro también se puede hacer empleando permanganato de potasio. Los cianuros y cloruros generalmente no se separan debido a que pueden determinarse por el método de Volhard.

A.- Pesándolo como cloruro de plata

El cloro se precipita agregando nitrato de plata. Deberá evitarse excesos de nitrato de plata y nitratos alcalinos debido a que estos incrementan la solubilidad del cloruro de plata. Deberá tenerse cuidado de no exponerse el precipitado a la luz. El precipitado seco se calcina, se enfría y se pesa como cloruro de plata.

B.- Precipitación con nitrato de plata y titulación con tiocianato

La determinación de cloruros por precipitación con un exceso de solución estándar de nitrato de plata, seguido por la titulación del exceso con tiocianato de amonio.

Es deseable agregar un exceso muy pequeño de nitrato de plata ya que esto conduce a un error menor. El cloruro de plata deberá eliminarse antes de que se titule la solución que contiene el exceso de nitrato de plata.

C.- Método de Mohr

Este método está basado sobre el hecho de que el cromato de plata es mucho más soluble que el cloruro de plata, en soluciones neutras o ligeramente ácidas. El precipitado de cromato de plata (de color rojo) puede por lo tanto obtenerse en soluciones que contienen cloruros y cromatos, hasta que todo el cloruro se precipite. Deberá evitarse la presencia de

ácidos minerales que disuélvan al arsenato.

La determinación se hace agregando a la solución que contiene los cloruros y arsenatos una solución de nitrato de plata, se agita vigorosamente hasta que aparezca un tinte rojo permanente, posteriormente se retitula agregando una solución de cloruro de sodio estándar. Pero antes de la retitulación hay que separar el cloruro de plata precipitado.

DETERMINACION DE ASBIO

El fierro y otros elementos que precipitan con hidróxido de amonio, sin formación de sulfatos básicos, se pueden separar del ión sulfato por una precipitación doble, preferiblemente en una solución de ácido clorhídrico, con un exceso de hidróxido de amonio. El cloruro de arsenio que se forma se puede eliminar por acidificación con ácido clorhídrico, evaporando a un volumen pequeño, agregando ácido nítrico para digerir por un tiempo y finalmente evaporando con ácido clorhídrico en un baño de vapor para eliminar todo el nítrico. La descomposición del nitrato de amonio por evaporación repetida con ácido clorhídrico no procede fácilmente.

La electrólisis con cátodo de mercurio en solución ácida diluida es un procedimiento satisfactorio para la separación del fierro, cobre, molibdeno y níquel, para una posterior precipitación del sulfato como sulfato de bario.

Antes de la separación del sulfato deberá separarse todo el fósforo que se encuentre presente, esto podrá hacerse empleando molibdato de amonio en solución alcalina y posteriormente eliminar las sales de amonio por tratamiento con ácido clorhídrico.

Para la separación de los sulfatos de magnesio y tierras alcalinas, el residuo que queda después de llevar la muestra a sequedad, se funde con carbonato de sodio, la mezcla fundida se extrae con agua y posteriormente se prosigue con la precipitación del sulfato.

A.- For precipitación con cloruro de bario

Este método es muy práctico cuando los sulfatos se encuentran solos en solución.

Después de la precipitación con cloruro de bario, el precipitado se lava cuidadosamente con agua caliente, para eliminar todos los cloruros. Posteriormente el precipitado se seca y se calcina a una temperatura lenta hasta alcanzar 350°C.

B.- Reducción de sulfatos a sulfuros

Una forma práctica de determinar los sulfatos es reduciéndolos a sulfuros, calentando la solución con ácido clorhídrico, yodhídrico y hipofosforoso, se calienta a ebullición, el sulfuro que se desprende se recoge en una solución y se titula.

C.- Determinación de sulfuros como sulfuro de plomo

La solución se acidula con ácido clorhídrico y nítrico y se calienta a ebullición. El sulfuro de hidrógeno que se desprende se hace reaccionar con una sal de plomo que se encuentra impregnada en un papel. La mancha que se produce se compara contra manchas estándares previamente preparadas, empleando como sal de plomo un acetato de plomo.

D.- Métodos volumétricos

Los métodos volumétricos para la determinación de azufre son la bencidina, cromato de bario y métodos de desprendimiento. El ión sulfato se precipita por el clorhidrato de bencidina en una solución neutra o ligeramente acidificada, el precipitado se filtra y se lava con agua, se titula con una solución de hidróxido de sodio empleando como indicador de fenolftaleína. Este método se puede aplicar en la presencia de fierro bivalente, cobre, cinc, níquel, manganeso y aluminio. El fierro trivalente interfiere en la determinación.

En el método de cromato de bario el sulfato se precipita en una solución de ácido clorhídrico muy diluida por la adición de un exceso de solución de cromato de bario en ácido clorhídrico. El sulfato de bario y el exceso de cromato de bario se filtran después de que la solución se ha amoniacado, el cromato soluble equivalente del sulfato original se determina por titulación con tiosulfato después de la adición de yoduro de potasio y ácido al filtrado.

Este método está sujeto a interferencias por cantidades apreciables de calcio, nitrato o cloruro de amonio.

El método llamado de desprendimiento, se emplea para la determinación de azufre presente en un sulfato que produce cuantitativamente sulfuro de hidrógeno por el tratamiento con un ácido. El sulfuro de hidrógeno liberado se absorbe en una solución amoniacal de cloruro de cadmio o sulfato de cinc y después se oxida con una solución estándar de yodo o yodato, después de la adición de ácido.

Si el sulfuro se absorbe en una solución de cadmio es muy importante que se proteja de la luz. El sulfuro de cinc se afecta muy poco por la luz.

E.- Método turbidimétrico y colorimétrico

Pocas cantidades de sulfato solubles se pueden determinar en un neforómetro comparándolas bajo las mismas condiciones, con la turbiedad que producen soluciones de cloruro de bario en soluciones de cantidades conocidas de sulfuros. Pocas cantidades de azufre pueden transformarse a sulfuros y producir manchas con el acetato de plomo impregnado en papel, dicha mancha se compara contra estándares.

DETERMINACION DE NITRATOS

Un método para la determinación de nitratos es empleando el "nitron" que es el nombre comercial de 1,4-difenil-3-5-endo-anilodihidrotiazol, es un compuesto básico que forma sales insolubles con ciertos ácidos. La principal aplicación del "nitron" es en la determinación del ácido nítrico, perclórico y pírico; nitratos orgánicos, ésteres nítricos, compuesto de nitró

gona y óxidos de nitrógeno. Las sustancias que no interfieren son: dextrina, gelatina, sacarosa, yodato, aluminio, magnesio, sulfato de amonio, fosfato de potasio y cloruro de magnesio. Los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, bórico, fósnico, acético, benzoico y tartárico forman sales solubles.

Las sustancias que interfieren son los ácidos que forman sales insolubles, como la pectina, ácidos ferro y ferricianico y grandes cantidades de cloruros.

Procedimiento.- Se prepara una solución que contenga al ión nitrato y que esté libre de las sustancias que interfieren. Se le agrega ácido sulfúrico diluido o ácido acético glacial, se calienta a ebullición. Se agrega el reactivo "nitron", se agita y se deja reposar, se enfría en un baño de hielo por una hora y media. Se filtra y el precipitado se lava con agua, se seca a 105°C, se enfría en un desecador y se pesa.

Otro método para determinar pequeñas cantidades de nitrato es empleando el método del ácido fenol-disulfónico. El reactivo fenol-disulfónico no deberá contener ácido monosulfónico y se deberá preparar en la siguiente forma: se disuelven 25 g de fenol blanco puro en 150 ml de ácido sulfúrico concentrado y puro, se agregan 75 ml de ácido sulfúrico fumante (13% de SO₂ libre), se agita perfectamente y se calienta por tres horas a 100°C. Dos mililitros de este reactivo es suficiente para 50 ppn de nitrato en agua.

Procedimiento.- A una muestra de solución se le agrega ácido sulfúrico para neutralizar la alcalinidad y posteriormente una solución de sulfato de plata, la cual precipita todo el cloruro antes de la determinación. Se calienta la solución a ebullición, se agrega un poco de crema de aluminio (hidróxido), se filtra y se lava con pequeñas cantidades de agua. Se evapora el filtrado a sequedad, se agrega reactivo de ácido disulfónico y se agita. El residuo de apariencia compacta o vítrea se coloca en un baño de agua, se diluye con agua destilada y lentamente se agrega una solución concentrada de hidróxido de potasio hasta que se obtenga el máximo desarrollo de color. Se transfiere a un colorímetro, filtrando si es necesario, y se compara con una solución estándar de nitrato de potasio. Los nitritos interfieren en la determinación, por lo tanto deberán convertirse a nitratos por calentamiento de la muestra con unas pocas gotas de peróxido de hidrógeno.

DETERMINACION DE SODIO Y POTASIO

La fotometría de flama es un procedimiento analítico en el cual una solución que se va a analizar se atomiza en la flama y una luz característica del elemento que se va a determinar se aísla y su intensidad se mide. Este método ofrece la ventaja de una determinación rápida de los álcalis y tierras alcalinas.

Los aparatos que se pueden emplear son un espectrofotómetro de flama Beckman o un fotómetro de flama Perkin-Elmer. Las sales deberán estar en forma de cloruros y las longitudes de onda a la cual se obtiene la lectura son las siguientes: 589 mμ para el sodio y 767 mμ para el potasio. Las lecturas obtenidas se comparan con las curvas estándar de las soluciones --

proviamente preparadas. La determinación del sodio y del potasio se hace en la forma de óxidos.

Determinación por el método de cloroplatinato.- El potasio y el sodio no precipitan cuando una solución, que los contiene en forma de cloruros, se le adiciona ácido cloro-platínico. La cantidad de sodio se determina por diferencia después de que se ha determinado el potasio, en la mezcla de ambos. Para separar el sodio del potasio, el precipitado de cloroplatinato se lava con alcohol, el cual arrastra al sodio disolviéndolo. El precipitado de cloroplatinato de potasio, deberá ser de color oro, se seca a temperatura ambiente para eliminar el exceso de alcohol. Se disuelve en agua caliente y la solución se lleva a sequedad en un crisol de platino, calentándolo a 130°C. Se enfría y se pesa como cloroplatinato de potasio.

Método de acetato de etilo y alcohol butílico.- Los cloruros se convierten a percloratos y el sodio se separa del potasio por extracción con una mezcla de acetato de etilo y alcohol butílico. El extracto se evapora para expulsar el acetato de etilo y el sodio se precipita como el cloruro por la adición de una solución de ácido clorhídrico gaseoso en el alcohol butílico.

DETERMINACION DE METALES PESADOS

A una muestra de la solución se le agrega agua para diluirla, se adiciona una solución de hidróxido de amonio y una solución de sulfuro de hidrógeno. El precipitado se filtra, se lava con agua, se seca y se pesa.

DETERMINACION DE FOSFATOS ALCALINOS

A una pequeña muestra de la solución se le agrega éter, se mezcla y se le agrega ácido sulfúrico, se mezcla y se deja reposar por varias horas. La solución se filtra y el precipitado se lava con éter, se transfiere a un crisol, se seca a 175°C, se enfría en un desecador y se pesa.

DETERMINACION DE ACIDOS VOLATILES

A una muestra de la solución se le agrega agua fría recientemente hervida, se destila y al destilado se le agrega una solución estándar de hidróxido de sodio, empleando como indicador fenolftaleína. Los cálculos se hacen tomando como ácido volátil al ácido acético.

SUBSTANCIAS REDUCTORAS

En un matraz con tapón se coloca una solución de bromo, ácido sulfúrico y la muestra, se tapa y se agita perfectamente. Se deja reposar a temperatura ambiente y posteriormente en un baño de hielo. Se agrega una solución estándar de yoduro de potasio y se agita suavemente para disolver los humos, se vuelve a colocar en el baño de hielo. Se titula con una solución de tiosulfato de sodio empleando como indicador una solución de almidón. De acuerdo a la farmacopea americana, la diferencia entre una titulación de una solución muestra contra una corrida en blanco no deberá ser mayor que un mililitro.

DETERMINACION DE COLOR ALTA

Se determina por comparación de la solución con un disco estándar,

empleando un comparador Helldig.

DETERMINACION DE LA TURBIDEZ

Se determina comparando la solución contra soluciones de sílice estándar.

Son tres los métodos para determinar cuantitativamente una sustancia en suspensión: Turbidimetría, Nefelometría y Tindalometría.

Turbidimetría.- Está basado en la medición de la luz que pasa a través de la solución. Los instrumentos que se pueden emplear en la determinación son: Colorímetros y nefelómetros.

Nefelometría.- Está basado en la luz que refleja la solución.

Tindalometría.- Está basada en la medición de la luz reflejada por el precipitado formado con un reactivo determinado. Se compara la luz que pasa a través de la solución con la que se refleja por la suspensión.

DETERMINACION DEL INDICE DE REFRACCION

El aparato empleado para determinar el índice de refracción es el refractómetro de Abbe.

DETERMINACION DE LA DENSIDAD

La densidad se puede determinar empleando un densímetro o un picnómetro.

DETERMINACION DE LA VISCOSIDAD

Actualmente se cuenta con aparatos que determinan la viscosidad empleando unos cilindros rotatorios, según sea el tipo de cilindro y la resistencia que presenta el fluido a la rotación del mismo será la indicación de una aguja que marca la viscosidad. Este método es directo y rápido, el inconveniente es que se tiene que contar con suficiente muestra para que cubra al cilindro. Otro aparato que se puede emplear es el viscosímetro de Ostwald.

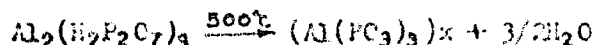
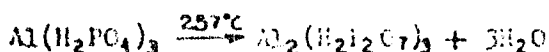
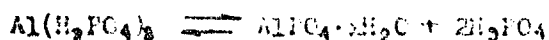
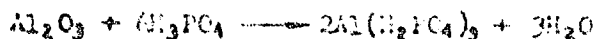
CAPITULO X

APLICACIONES

CALIFICACIONES Y REFRACTARIOS

El ácido fosfórico, obtenido del horno eléctrico, es un excelente agente de unión para productos refractarios de alta alúmina. Debido a la naturaleza de la reacción entre el ácido fosfórico y los óxidos de aluminio en los refractarios se ha puesto especial atención y por lo tanto ha sido tema de estudio. Se demostró que cuando el fraguado del refractario era fuerte se encontraba presente el fosfato en la forma de $Al(H_2PO_4)_3$. Se demostró que cuando los refractarios se calientan a temperaturas de alrededor de $500^\circ C$, el fosfato de aluminio se encuentra presente como $(AlPO_3)_x$.

Las reacciones del ácido fosfórico con los constituyentes del refractario que tiene aluminio son las siguientes:



El $Al(H_2PO_4)_3$ es soluble en agua y es el material de unión de los refractarios de alta alúmina ligados con fosfato en doble sentido:

- 1.- su naturaleza viscosa y pegajosa a la temperatura ambiente.
- 2.- como un precursor del $Al_2(H_2P_2O_7)_3$ y $(Al(PO_3)_3)_x$ en el curado del refractario.

La unión se forma por reacción del ácido con la alúmina en el fraguado del refractario, dando un cemento de fosfato de aluminio. Estos refractarios tienen gran resistencia abrasiva, lo cual los hace útiles en ramificaciones hidráulicas y también para el recubrimiento de unidades catalíticas en el cracking del aceite.

El ácido fosfórico también se puede emplear en otros refractarios a base de magnesio, zirconio y carbón.

EN ALIMENTOS

1.- EN BEBIDAS

El ácido fosfórico se emplea ampliamente en bebidas de cola, así como en bebidas de root beer. La bebida de cola generalmente contiene 0.05% de ácido fosfórico y tiene un pH de alrededor de 2.4. La bebida de root beer tiene un pH de 5 y contiene 0.01% de ácido fosfórico. Sobre una base de precio es 20 veces más económico el ácido fosfórico que los ácidos orgánicos equivalentes, tales como ácidos cítrico, tartárico y láctico.

2.- FOSFATOS Y ACIDOS

El ácido fosfórico se emplea en la industria de jaleas y gelatinas, especialmente para preparar mermeladas firmes y jaleas que no se derritan como las empleadas en lemas, pias y rellenos de pastel. El ácido se agrega durante la etapa final del cocinado para minimizar la hidrólisis de la pectina. El ácido fosfórico, junto con los ácidos cítrico y tartárico, se emplea como agente amortiguador (buffer) para controlar la acidez y para dar firmeza al gel de pectina y al mismo tiempo para formar complejos con los cationes de metales pesados, tales como fierro, los cuales dan color a las jaleas.

3.- USOS DE LOS FOSFATOS Y ACIDOS

El ácido fosfórico y las sales de fosfatos se emplean como nutrientes y agentes amortiguadores en operaciones microbiológicas tales como la producción de bigode y antibióticos.

4.- CONDIMENTOS DE ENSALADAS

El ácido fosfórico se emplea en pequeñas cantidades para impartir sabor ácido a los condimentos de ensaladas.

5.- REFINACION DEL AZÚCAR

En la refinación del azúcar crudo, las impurezas se eliminan en una etapa del proceso llamada "defecación". El licor de azúcar calentado se trata con ácido fosfórico y sal en un tanque largo poco profundo, en la presencia de aire, introducido por el fondo del tanque. El precipitado de fosfato de calcio, junto con los insolubles y precipitados que no son azúcares, se arrastra a la superficie para formar una espuma que se separa mecánicamente. El contenido de azúcar de la espuma se recupera por filtración. El proceso es superior a los procedimientos antiguos con respecto a la eliminación de impurezas oscuras y colorantes en el azúcar. Esta técnica también puede ser de un valor en la refinación del azúcar de la remolacha.

6.- ACIDOS Y SALES VEGETALES

El ácido fosfórico se agrega en una pequeña cantidad durante el procesamiento de vegetales, para un control estrecho del pH y quitar cantidades pequeñas de metales de transición, tales como el fierro, níquel y cobre los cuales catalizan el desarrollo de la rancia.

RESISTENCIA A LA FLAMA Y AL CALOR

1.- EFECTOS DE LOS AGENTES RESISTENTES A LA FLAMA

Entre los retardantes más durables retardadores al fuego para tratamiento de textiles, sales de ácido fosfórico y ureas han probado ser muy efectivos en impartir resistencia contra la flama y altas temperaturas. Aunque la urea sola tiene poco valor como agente resistente a la flama y el ácido fosfórico no es un retardante por sí solo debido a su acción detonadora sobre la flama de celulosa, sales de estos compuestos han probado ser retardantes para textiles. A altas temperaturas --

ocurre una reacción entre los tres constituyentes (urea, ácido fosfórico y celulosa) en donde complejos insolubles de ésteres de celulosa se obtienen.

El género se sumerge en una solución acuosa conteniendo urea y ácido fosfórico, secado y curado a temperatura elevada (150 a 200°C) para promover la esterificación. Finalmente se lava con agua para eliminar cualquier componente sin reacción. El género conteniendo de 11 a 15% de la mezcla de fosfato urea exhibe excelentes propiedades retardantes de llama y es resistente a la permeabilidad del agua.

2.- PLÁSTICO ESTABILIZADO AL FUEGO

Las reacciones ocurren entre el ácido fosfórico y un polihidroxié-
nol, tal como un resorcinol, para formar resinas alternadas fosfato fosfó-
cas, las cuales se cree que tienen una estabilidad térmica alta, mayor que
las fosfónicas disponibles. Esta aplicación es de interés en la fabricación
de cubiertas de frenos, embragues, materiales de aislamiento y otros mate-
riales que requieren una estabilidad térmica alta, combinada con rigidez.

TRATAMIENTO DE SUPERFICIES METÁLICAS

1.- LIMPIEZA ACIDA DE FIERRO Y ALUMINIO

Los limpiadores a base de ácido fosfórico tienen un efecto benéfico
sobre la vida de la pintura, ya que forman una cubierta fosfática ligera la
cual sirve como ligador para la pintura. Muchos limpiadores que contienen
ácido fosfórico se venden por muchas compañías que ofrecen formulaciones pa-
ra el tratamiento de superficies metálicas. Además de la limpieza, imparte
una brillantez a las superficies de aluminio.

2.- ABRILLANTAMIENTO DEL ALUMINIO

Los baños con ácido fosfórico y nítrico se emplean para pulir el a-
luminio antes de anodizarlo, por fabricantes y extrusores. El reactivo pu-
lidor químico ataca selectivamente las protuberancias de la superficie del
metal, dando como efecto una superficie nivelada.

3.- ANODIZACIÓN DEL ALUMINIO ANTES DE LA GALVANOPLASTIA

Cuando el aluminio es anodizado en un baño de ácido fosfórico, en
vez de un baño de ácido sulfúrico que comúnmente se emplea, se forma una cy-
bierta de óxido poroso, siendo los poros de un diámetro relativamente gran-
do. Esto es una ventaja cuando el metal se va a galvanizar. Un proceso de
desarrollado por la Metal & Chemit Corporation, incorpora la etapa de anodi-
zación de ácido fosfórico seguida por una galvanización de cobre alcalino,
como preparación del aluminio para la galvanización de cromo-níquel.

4.- ABRILLANTAMIENTO QUÍMICO DE COBRE Y BRONCE

El ácido fosfórico se emplea en una extensión limitada en el abri-
llantamiento químico de cobre y bronce en la fabricación de productos metá-
licos. Los baños conteniendo ácido sulfúrico y nítrico y pequeñas cantida-
des de clorhídrico son más ampliamente empleados para este propósito. Sin
embargo, se obtienen mejores resultados con los baños de ácido fosfó-
rico. Se completa la reacción en un caso con los baños de ácido clorhídrico.

La velocidad de enrojecimiento de los artículos pulidos es reducida cuando se emplea ácido clorhídrico por segunda vez.

5.- LIMPIEZA DE CALENTADORES

Los calentadores se pueden limpiar con ácido fosfórico para eliminar el aceite, grasas o incrustación de carbonatos. Cuando se emplea un inhibidor el sistema se puede hervir a presión atmosférica libre de vapores corrosivos que ataquen al metal del evaporador. Las superficies del calentador no únicamente se limpian si no que también adquieren por medio de la fosfatización una pequeña resistencia.

7.- PULIDO ELECTROLITICO DE ACERO INOXIDABLE

El pulido electrolítico abriglanta al metal por un ataque corrosivo selectivo sobre protuberancias de la superficie. El metal funge como ánodo en un baño de ácido fosfórico o una mezcla de ácido fosfórico y sulfúrico, el cual puede también contener aditivos orgánicos tales como anilina o morfina. El acero inoxidable, cromo-níquel, de la serie 300, son más fácil de pulir y dan un grado de abriglantamiento mayor que las aleaciones inoxidables de cromo (serie 400). Las formulaciones para el abriglantamiento de acero al cromo incluyen mezclas de ácido sulfúrico y cítrico y soluciones de ácido fosfórico y butanol. Una limitación de la formulación existente en el baño es su corta vida, ya que en los casos de electropulido se interrumpe cuando el fierro se disuelve a un nivel que excede de al rodador de 4%, en dicho punto el baño se descarga.

8.- MOLIENDA ELECTROQUIMICA DE ACERO INOXIDABLE

Mezclas de ácidos fosfórico, nítrico y clorhídrico se emplean en la molienda electroquímica de las partes de acero inoxidable. El ánodo es fabricado de acero en un baño ácido altamente corrosivo.

9.- ELECTROPULIDO DE ACERO AL CARBON ANTES DE LA GALVANOPLASTIA

Las operaciones de limpieza y horadación empleadas antes de la galvanoplastia con níquel sobre el acero son extremadamente complejas, incluyen muchas etapas mecánicas y químicas. La solución de galvanoplastia incorporando ácido fosfórico han sido patentadas sobre el uso de acero al carbón, pero no presenta un acompañamiento en el grado de la preparación de la superficie necesario para un buen recubrimiento.

10.- UNA CUBIERTA DE ESMALTADO

Una técnica de limpieza del acero con ácido fosfórico ha sido desarrollada y permite la eliminación de la capa azulada, evitando así un estigllamiento de la capa de esmalte vítreo blanco sobre el metal base. Una sola cubierta de esmalte de los refrigeradores y estufas dara un costo de manufactura menor y una mayor continuidad en la producción.

11.- CUBIERTAS DE FOSFATO DE SOLVENTES NO ACUOSOS

Las cubiertas de fosfato anteriores al pintado se aplican incrementando la cantidad de las soluciones de ácido fosfórico en solventes no acuos

-nos, tales como trifluoruro de etileno y percloro etileno. El empleo de estos solventes tiene la ventaja de un secado más rápido y la compatibilidad con el solvente de la pintura. Mejora la resistencia a la corrosión -- que también es necesario para la superficie pintada cuando el fosfato también se deposita de un solvente no acuoso. El solvente fosfatizador también minimiza los problemas de limpieza del metal, ya que el solvente fácilmente elimina los aceites saponificables y las grasas.

12.- CONVERSION DE CUBIERTAS DE FOSFATO

Las cubiertas de fosfato de fierro, cinc o manganeso se aplican al acero, aluminio, cinc, magnesio y artículos laminados delgados, generalmente antes de pintarlos. Estas cubiertas de fosfato reducen la corrosión del metal base y previenen una adhesión de la pintura debido a la naturaleza absorbente de la cubierta.

Las cubiertas de fosfato que consisten de sales cristalinas de los metales que están siendo tratados y de los iones metálicos agregados a la solución cubridora. Los baños de recubrimiento contienen ácido fosfórico libre, sales de fosfatos metálicos disueltos y uno o más aceleradores. La reacción cubridora se lleva a cabo por ataque del metal base por el ácido fosfórico libre. Cuando este ataque se presenta el ácido se consume y se forma una interfase metal líquido. Como el ácido se consume en la interfase -- el pH local se eleva y las sales de fosfato se precipitan sobre la base metálica. Después de la precipitación, estas sales no se redissuelven fácilmente en un baño ligeramente ácido, así que la reacción es irreversible. La reacción para el recubrimiento es muy lenta debido a la polarización y a la acumulación de hidrógeno gaseoso sobre la superficie del metal. Así, agentes aceleradores tales como nitratos, nitritos o cloratos se agregan al baño para reducir el tiempo de reacción. Estos aceleradores se comportan como depolarizadores, oxidando al hidrógeno para dar agua según se vaya formando. Por el empleo de aceleradores, el tiempo de tratamiento se ha reducido a menos de un minuto para cubiertas para base de pinturas.

Hay muchas otras aplicaciones para cubiertas de fosfato en adición al principal uso como base para pinturas. Las superficies de acero con cubierta de fosfato se emplean para obtener una resistencia a la corrosión mejor que el aceite únicamente. Las cubiertas de fosfato de cinc y manganeso aceleradas se emplean como ayuda en el dibujo y moldeado de formas de acero, para mantener al lubricante colocado sobre la superficie del metal durante la operación de moldeado. Artículos tales como defensas de automóviles, cilindros de gas comprimido y tapones para botellas de refresco, algunas veces se fosfatizan antes del moldeo.

Las cubiertas de fosfato también se emplean sobre coples y partes móviles para reducir la fricción durante el período de aflojamiento. De la misma manera, los anillos de los pistones de los automóviles, recubrimiento de los cilindros, levas, flechas, etc., se recubren. La fosfatización no es necesaria cuando se emplea aditivos de aceite a base de fósforo, en el aceite y engrasado durante el aflojamiento.

Un proceso especial de fosfatización se emplea para producir una capa protectora sobre el acero. Este tratamiento produce un óxido y un com-

-plojo de fosfato sobre la superficie de la placa de estaño a la cual le im-
parte una mayor resistencia al herrumbre y al teñido por productos alimenticio-
s conteniendo azufre. El proceso se conoce como "protección estaño".

Los baños de fosfatización empleados para el fierro, acero y cinc -
no dan resultados satisfactorios sobre el aluminio. Complejos de fluoruros
han sido patentados como aceleradores para la fosfatización del aluminio.

Cubiertas de fosfato se aplican al magnesio antes de una primera -
pintada con brocha o aspersión en pequeñas áreas para evitar el deterioro
químico o superficies de trabajo anodizadas que han sido arañadas o estro-
padas. La fosfatización ha reemplazado en parte al tratamiento de croma-
to en trabajos de reparación, debido a su mayor reproducibilidad bajo con-
diciones de corte y reduce la corrosividad. Las soluciones consistiendo -
de fosfato mono-amónico, sulfito de amonio, alcohol etílico y agua se em-
plean.

A continuación aparece un resumen de los usos de las cubiertas fos-
fáticas.

Tipo de metal	Fosfato empleado	Propósito
Superficie de acero	Fosfato de cinc	Unir la pintura
	Fosfato de cinc	Protección contra em- becimiento y retención de aceite
	Fosfato de cinc	Estrusión en frío
	Fosfato férrico	Limpieza y fosfatización
Superficie de acero	Fosfato férrico	Unión de la pintura
	Fosfato de manganeso	Resistencia al uso
	Acido fosfórico base	Unión de la pintura y conservación
Superficie de cinc	Fosfato de cinc	Unión de la pintura
Superficies de aluminio	Fosfato de cinc	Unión de la pintura

13.- CONSERVACION DEL ACERO

Las láminas de acero se desincrustan o conservan antes del en-rolle
miento, por un tratamiento ácido para disolver la incrustación de óxidos.
El ácido fosfórico es un buen agente conservador, cubre con una película -
delgada de fosfato. Esto es útil en algunos casos cuando se requiere una -
resistencia al herrumbre, pero se considera poco satisfactorio si el acero
se va a galvanizar después de la conservación. La velocidad de conservac.
- puede ser más lenta con ácido fosfórico que con otras soluciones ácidas

y se regula lentamente para obtener una velocidad de conservación satisfactoria. Nuevos desarrollos en las resinas intercambiadoras de iones pueden hacer estas técnicas más económicas y practicables para conservar al acero con ácido fosfórico y entonces regenerar el ácido pasando el licor a través del lecho intercambiador de iones. El lecho intercambiador de iones se puede reactivar tratándolo con ácido sulfúrico. El licor de desperdicio de la conservación origina problemas y también debe reducirse con ácido fosfórico.

SINTESIS ORGANICA Y DEL PETROLEO

El ácido fosfórico se utiliza en ciclaciones, acilaciones, esterificaciones, alcoxilaciones y espumas de poliuretanos.

El ácido polifosfórico ofrece un potencial considerable como un catalizador en polimerización en síntesis orgánicas y en la producción de rosafatos tenso activos y políoles con contenido de fósforo.

1.- CATALIZACION EN POLIMERIZACION

El uso de catalizadores olefínicos de polimerización es bien conocido en la industria petroquímica. Probablemente el mejor ejemplo sea el catalizador de la Universal Oil Products, empleado para la producción de tretrámoro de propileno que a su vez se usa como gasolina de alto octano y para la fabricación de sulfonato de alquil benceno que se emplea en detergentes. Este último uso ha declinado debido al cambio que se ha hecho de las cadenas ramificadas u olefinas lineales para la fabricación de detergentes biodegradables.

La preparación de este catalizador implica, probablemente, la mayor aplicación del ácido polifosfórico. La patente U.S.P. 2, 275, 182 describe la preparación del catalizador mediante la mezcla de 70% de ácido polifosfórico con 30% de Kieselguhr seguido por extrusión, secado y calcinación.

La patente U.S.P. 2, 579, 433 describe un catalizador de polimerización a base de ácido fosfórico y cuarzo. El proceso usa un reactor empacado con cuarzo (mallas 10 y 20) al cual se satura con ácido fosfórico al 85%.

2.- EMPLEO EN SINTESIS ORGANICA

El ácido polifosfórico (PPA de 105 a 115% de H_3PO_4) tiene un gran número de aplicaciones en síntesis orgánica, además de sus usos como catalizador. El valor del PPA en estos usos surge de su gran capacidad para deshidratar, aunada a una notoriosa reactividad que minimiza la degradación del producto. El PPA es poco usado al día en varios aspectos y entra en la mayoría del mismo tipo de reacciones, excepto en sulfonación. Las reacciones llevadas a cabo con PPA generalmente tienen un menor número de subproductos y no muestran carbonización, la que se encuentra a menudo cuando se emplea F_2O_5 u óxidos.

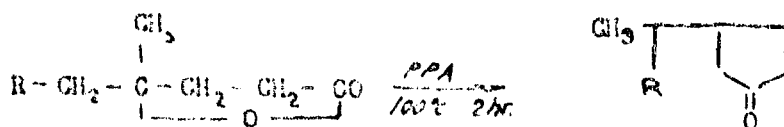
3.- COMO SOLVENTE

El PPA puede a menudo servir como solvente para reacción especialmente cuando se usan reactivos que contienen oxígeno. El exceso de PPA puede

-de destruirse fácilmente por la adición de agua fría.

4.- CICLIZACION

La ciclización es importante principalmente en las industrias farmacéuticas y de colorantes, en donde se emplean cantidades considerables de PPA. Un ejemplo típico es la conversión de lactonas a ciclopentanonas:



El rendimiento de esta reacción con P₂O₅ es de 20 a 50%, el rendimiento con PPA es de 90 a 97%.

5.- ACILACION

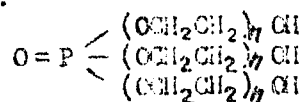
La acilación de compuestos aromáticos no presenta fácilmente en la presencia de ácido polifosfórico. Es especialmente útil en la acilación ácida de niteros sensibles tales como ésteres de aril alquilo. Un ejemplo típico sería la reacción del éter trimetil pirogalol con anhídrido acético, que en la presencia de PPA a 45°C se obtiene 2, 3, 4-trimetoxi-acetofenona con un rendimiento de 93%.

6.- ESTERIFICACION

Son reacciones de un ácido polibásico con un anhídrido que reacciona con agua reteniéndola. Los ésteres obtenidos son mezclas de mono y di-fosfatos y a menos que se purifique contienen algo de ácido ortofosfórico. No obstante del hecho de que no se tienen compuestos puros hay muchos usos comerciales para estos productos, por ejemplo se puede citar la preparación de sustancias tenso-activas y poliuretanos a base de fósforo.

7.- ALCOYLACION

Es un caso especial relacionado con la esterificación, en donde el PPA reacciona con óxido de etileno u homólogos mayores para producir triésteres del tipo:



Dicha reacción procede con P₂O₅ o con PPA. Los productos resultantes se emplean como lubricantes, aditivos para aceites, tensoactivos, etc. Se hace mención de esto debido a que es una técnica útil para neutralizar la acidez libre indisoluble en algunos de los ésteres obtenidos como producto especialmente polioles fosforilados.

8.- FOSFATOS TENSO-ACTIVOS

Los ésteres de fosfatos tenso-activos obtenidos de alcoholes tales como fenol-nonil-etoxilado, son en la actualidad un producto en el comercio. Se usan especialmente como tenso-activos en el lavado en seco, para la flo-

-tación de minerales y donde la actividad superficial no decaea bajo concentración de sales fuertemente alcalinas.

Originalmente la mayoría de estos materiales se preparaban a partir de P_2O_5 , sin embargo, cada vez se preparan mayores cantidades empleando PPA, debido a que se obtiene un mejor color en el producto, se tiene mayor facilidad en el proceso y manejo de los materiales. Las reacciones se efectúan agitando simplemente, el alcohol y el ácido, y aumentando la temperatura a $50^\circ C$. Una comparación de la composición de los productos obtenidos en la reacción de tres sales de nonil-fenol-etoxilato con una mol de PPA y P_2O_5 aparece a continuación:

	PPA 115%	P_2O_5	PPA 105%
monóster	42.6	27.6	16.6
diéster	11.9	62.7	6.1
ácido libre	3.6	0.26	6.7

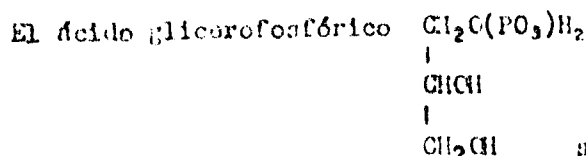
9.- POLIOLIS FOSFORADOS

La industria de espuma de poliuretanos y particularmente la espuma rígida representa una de las industrias con mayor potencial de crecimiento. La mayor proporción del consumo de la espuma rígida se espera que sea en la industria de la construcción y del transporte, como un aislante. Estos mercados van a requerir espumas que tengan la suficiente resistencia al fuego para que cumplan con los diferentes códigos de construcción. Se estima que para 1970 se tenga un consumo de 50 000 ton. de espuma rígida de poliuretano resistente al fuego, lo cual requiere aproximadamente 6 000 ton. de substancias químicas retardadoras de flama.

Más de 2/3 partes de los retardadores de flama, empleados en las espumas rígidas, son del tipo reactivo. Los compuestos reactivos se prefieren generalmente a los compuestos aditivos, debido a que son más baratos y tienen un efecto plastificante menor sobre la espuma terminada. Los aditivos también tienden a emigrar hacia el exterior de la espuma.

Algunos de los resultados obtenidos indican que uretanos que contienen fósforo, agregado como parte del reactivo del polirol, da mejores resultados. Los ésteres fosforados de materiales polihídricos, los cuales se pueden fabricar fácilmente y a un bajo costo por reacción de un polihidroxi, tal como glicerol o sorbitol etoxilado, con el PPA, la acidez residual de la reacción se puede eliminar por reacción con etileno u óxido de etileno, el polirol que se obtiene se puede emplear en las espumas a base de isocianato con resultados excelentes. Las espumas que contienen alrededor de 2% de fósforo son resistentes al fuego de acuerdo a las pruebas del ASTM.

10.- ACIDO GLICERICO FOSFORICO



se obtiene por calentamiento de ácido fosfórico glacinal con glicerina, por varias horas. Este ácido se emplea en gran proporción en la fabricación de sales de glicerofosfatos que

tienen una gran aplicación en medicina para el tratamiento de desórdenes nerviosos y anemia.

11.- FABRICACION DE ETANOL SINTETICO POR HIDRATACION CATALITICA DE ETILENO

Se ha desarrollado un proceso por la Shell Oil Company para la fabricación de alcohol etílico empleando ácido fosfórico como catalizador, impregnado sobre un lecho sólido inerte tal como colita o tierra de diatomáceas. El etileno y el vapor se mezclan con una corriente de gas recirculado en forma continua a través del lecho, como un vapor en un reactor, a una temperatura de alrededor de 350°C y a una presión de 1000 psi. El alcohol etílico se separa de la mezcla de reacción por destilación. El ácido fosfórico (75 a 85%) se agrega continuamente al lecho catalítico para reemplazar las pérdidas. La Union Oil Company de California y Eastman Kodak Corporation tienen patentes sobre el empleo del ácido fosfórico como catalizador en la fabricación de alcoholes sintéticos a partir del etileno.

12.- FABRICACION DE ASFALTO Soplado

El P_2O_5 se emplea en la fabricación de materiales asfálticos con un punto de ablandamiento alto, soplando aire en hidrocarburos del petróleo de alto peso molecular. La patente la tiene Monsanto Chemical Company y emplea para su propósito ácido polifosfórico (PEA).

13.- POLIMERIZACION DE OLEFINAS EN HIDROCARBUROS COMBUSTIBLES LIQUIDOS Y DETERGENTES INTERMEDIOS

La gasolina "Poli gas" se obtiene por polimerización de olefinas empleando ácido fosfórico como catalizador soportado en un lecho sólido. El ácido fosfórico como catalizador también se emplea para fabricar cumeno y tetramero de propileno, un intermediario en detergentes.

14.- TEÑIDO DE LANA

El ácido fosfórico se emplea en pequeñas cantidades como un asistente en el teñido de la lana con ciertos ácidos colorantes. El ácido fosfórico promueve la acción del baño colorante.

15.- FOSFATO DE CELULOSA

Los fosfatos de celulosa solubles en agua pueden prepararse por reacción de la celulosa con ácido fosfórico concentrado en la presencia de un diluyente alcohol líquido. El alcohol evita a la celulosa y al fosfato de celulosa de disolverse en la mezcla de reacción y el producto se obtiene por filtración del líquido. Los fosfatos de celulosa no son higroscópicos y son estables al calor. Son útiles como agentes reductores, adhesivos y modificadores de la viscosidad, son agentes resistentes al fuego.

16.- MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES FISICAS DE GRASAS LUBRICANTES POR INCORPORACION DE ACIDO FOSFORICO

Una patente asignada a Esso recomienda el uso de 2 a 10% en peso de ácido fosfórico de 85% en las grasas lubricantes. Un alto punto de goteo y

una carga extraordinaria con propiedades atribuidas a esta fórmula grasa.

17.- DIVERSAS SINTESIS CATALITICAS

La antraquinona, base de una gran parte de la industria colorante, se puede sintetizar del ácido benzoico mejor que del anhídrido oitálico, - empleado comunmente, en la presencia de ácidos polifosfóricos. Las ventajas atribuidas son: que el ácido benzoico, el cual puede ser más barato que el anhídrido oitálico, y el uso de ácido polifosfórico, el cual es más barato que el cloruro de aluminio como catalizador.

Un proceso catalítico de ácido fosfórico y trifluoruro de boro para polimerizar hidrocarburos olefínicos con 5 a 9 átomos de carbón, obteniendo hidrocarburos de un peso molecular mayor teniendo de 13 a 16 átomos de carbón para emplearse en detergentes.

Un catalizador de ácido fosfórico y fosfato de diamato se emplea en la deshidrogenación del n-butileno y iso-amileno para obtener butadieno e - isopreno.

Las siguientes son síntesis que incluyen ácido fosfórico o ácido polifosfórico y todas están cubiertas con patentes:

Síntesis de mercaptanos empleando ácido fosfórico U.O.P. como catalizador, ha sido descrito en la patente U.S.P. 2, 950, 323. atribuida a Pen salt Chemical Corporation (1960).

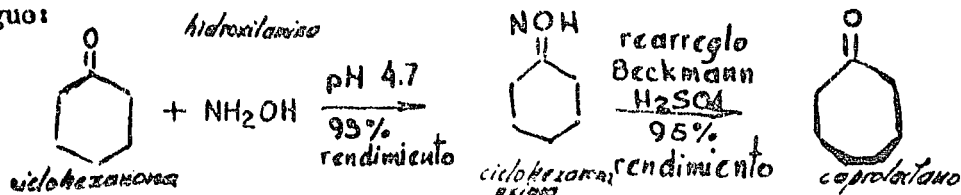
Anestésicos administrados craramente (3,3 disustituidos-2-, 6-diones de piperacina) se prepararon empleando ácido polifosfórico como catalizador (U.S.P. 2, 927, 114 de la American Cyanamid Company).

Polímeros de éter acetilónico para preparación de combustibles sólidos para cohetes, se pueden producir empleando ácido polifosfórico como catalizador (U.S.P. 2, 941, 010 de la Thiokol Chemical Corporation).

Condensación de ácidos carboxílicos con un fenol en un solvente de ácido polifosfórico para obtener polihidroxi-benzofenonas. Estos compuestos son útiles como agentes de absorción en ultravioleta (U.S.P. 2, 921, - 902 de la General Anilino & Film Corporation).

18.- ACIDO POLIFOSFORICO COMO UN CATALIZADOR EN EL NYLON 6

El caprolactano, un monómero para la fabricación del nylon 6, se fabrica generalmente por reacción de la ciclohexanona con hidroxil amina como sigue:



Después del caprolactano formado, es necesario neutralizar el exceso de ácido sulfúrico, se agrega amoníaco para permitir su separación por -

extracción con solventes o por destilación. De otra forma no encuentra unido como una sal de sulfato. Una patente reciente indica que no puede emplearse ácidos polifosfóricos (105 a 115% de H_3PO_4) en lugar del ácido sulfúrico, en la etapa de arreglo Lechmann. Cuando el ácido polifosfórico se emplea, el producto no se une firmemente al catalizador, el caprolactano se puede separar de la mezcla de reacción sin la necesidad de neutralización. La mayoría del ácido fosfórico no puede recircular para la siguiente reacción con la oxima. Esta técnica resulta en un requisito menor de reactivo y elimina grandemente el problema de un subproducto de sulfato de amonio.

OTROS USOS

1.- LIXIVIACION ACIDA DE LAS ARCILLAS DEL PAPEL

El caolín de Georgia se emplea ampliamente como un pigmento para las cubiertas de papel. Una cubierta de papel pigmentado aumenta la brillantez y se puede obtener por calcinación de la arcilla y lixiviación de la misma con ácido fosfórico de horno o una mezcla de los ácidos fosfórico y sulfúrico para disolver la alúmina como fosfato o sulfato de aluminio, lixivando después un residuo de sílice en forma de placas. La solución, después de la separación del residuo de sílice, se neutraliza con cal, la cual formará un precipitado insoluble. El fosfato o sulfato de calcio resultantes se emplean como el pigmento del papel. El residuo de sílice también se puede emplear como un blanqueador ácido, catalizador y llenador para la adición a la pulpa del papel.

2.- ESTABILIZACION DE LA TIERRA

El ácido fosfórico reacciona con los suelos que contienen arcilla, para producir a temperatura ambiente una masa unida resistente a los efectos destructivos del agua. El suelo tratado y compactado es adecuado para emplearse como subsuelo en la construcción de carreteras.

3.- OTROS USOS

En textiles se emplea para darle brillantez a la seda, en impresiones de algodón. Mejoramiento del terminado de cuerdas y amarres. Síntesis de colorantes y tintos. En la cuagulación de la goma de Latex. En la fabricación de vidrio opaco. En la preparación de cementos dentales.

FABRICACION DE FOSFATOS

El principal uso del ácido fosfórico es en la obtención de fosfatos. La mayoría del ácido que se emplea en la fabricación de fertilizantes, ya sea sólidos o líquidos, se emplea para obtener sales de fosfatos que se obtienen a partir de otras sales alcalinas. Los principales son el de sodio y el de potasio; los más conocidos son: fosfato diácido de potasio, fosfato ácido de sodio, fosfato disódico, fosfato de sodio hidratado con sosa, fosfato diácido de sodio, fosfato ácido de potasio, fosfato de potasio, tripolifosfato de sodio, pirofosfato tetrasódico, pirofosfato ácido de sodio y pirofosfato tetrapotásico.

APLICACIONES DE LOS FOSFATOS

1.- FOSFATOS EN JABONES Y DETERGENTES

La utilidad de los polifosfatos como constituyentes en los jabones y detergentes sintéticos está basada en su efecto sinérgico sobre la detergencia. Los detergentes fabricados con fosfatos muestran un mayor poder detergente que el promedio de los detergentes constituidos por detergente y constructor cuando se usan solos.

Los polifosfatos también contribuyen a la eficiencia detergente por el ablandamiento del agua a través de la sequestración, permitiendo una utilización de la superficie del agente activo completa, además los fosfatos-complejos actúan para mantener las partículas sólidas, grasas y aceites en suspensión en el agua de lavado, esta acción peptizante evita que se depositen las partículas sobre los artículos que se están limpiando.

Los fosfatos incrementan la eficiencia de los compuestos de lavado en la siguiente forma:

- 1.- Por el efecto sinérgico con el jabón y los detergentes sintéticos.
- 2.- Por el ablandamiento del agua.
- 3.- Por emulsificación de aceites y grasas.
- 4.- Peptización de partículas inorgánicas.
- 5.- Acción amortiguadora de control de pH (buffer)
- 6.- Contribución a la alcalinidad disponible.

A continuación aparece una lista de algunas de las aplicaciones de los fosfatos en los detergentes y jabones y como contribuye a cada una de ellas:

1.- Productos para el hogar

Detergentes sólidos y líquidos, blanqueadores, polvos limpiadores, artículos de tocador. El fosfato actúa como constructor del detergente, ablandador del agua y tiene un efecto de amortiguación en el pH.

2.- Productos industriales

En la industria también se emplean detergentes, pero éstos difieren de los productos del hogar en que las superficies por limpiar son de otro tipo y mayores, los problemas de la suciedad son diferentes. Las principales aplicaciones son en el tratamiento de metales para obtener una superficie limpia antes de un tratamiento posterior, como podría ser pintura; en el manejo industrial para evitar contaminaciones.

3.- Los fosfatos en la industria alimenticia.

Las principales funciones que tienen los fosfatos en la industria alimenticia son:

- 1o.- control del pH produciendo una acción amortiguadora
- 2o.- como acidulantes para impartir un sabor ácido o para darle sazón a las reacciones producidas.
- 3o.- como emulsificante, coagulante o peptizante en el proceso de productos alimenticios
- 4o.- para problemas de iones complejos tales como fierro, los cuales catalizan el desarrollo de lo rancio y el desarrollo de color en los productos.

Las principales aplicaciones son: en la fabricación de queso, leche evaporada, leches maltadas en polvo, en los productos para hornear, -- mezclas de pasteles, buñuelos, masas que necesitan fermentación ácida, cereales, procesamiento de frutas y vegetales, preparación de carnes frías, -- productos empacados de pescado, budines instantáneos, jaleas, gelatinas, bebidas suaves, etc.

4.- Procesamiento de textiles

Las principales aplicaciones en la industria de textiles, del ácido fosfórico y de los fosfatos, son en el lavado, teñido, blanqueado, además -- de su acción secuestrante de ciertos iones metálicos, limpieza de la maquinaria.

5.- Otros usos

En el tratamiento de agua, se emplea en el control de la formación de incrustaciones en los equipos. Inhibe la cristalización de metales alcalinotérreos.

Como agente floculante se emplea en la industria en suspensiones acuosas, en el procesamiento de arcilla que se va a aplicar en el recubrimiento del papel, promueve la dispersión de la arcilla y cualquier otra basura que se encuentre presente además de los óxidos de fierro y titanio.

En las pinturas se emplea para dar una mayor humidificación y una mayor dispersión de los pigmentos en los productos finales.

Como acondicionamiento de los barros de perforación de los pozos petroleros, manteniendo los lodos de alta densidad a una viscosidad mínima para que se puedan bombear fácilmente.

En la fabricación de cementos, ya que promueve la dispersión de los polvos, la tierra caliza y la pizarra, en el procesamiento húmedo anterior al secado de horno.

Para el control de la resina en la palpación de la madera.

En el beneficio de minerales, para una mayor eficiencia de recuperación del cobre.

CAPITULO XI

PROCEDIMIENTOS Y PRECAUCIONES

PARA MANEJO Y ALMACENAMIENTO

Como se mencionó anteriormente el ácido fosfórico es muy corrosivo. El ácido fosfórico de 75% es corrosivo a la mayoría de los metales de construcción comunes, incluyendo al acero y al fierro forjado, aún a temperaturas bajas. El acero recubierto con hule es un material satisfactorio para manejar al ácido fosfórico de 75% a temperaturas hasta de 140°F. El acero inoxidable tipo 316 es satisfactorio a temperaturas ligeramente mayores. - A temperaturas elevadas se emplea carbón, carbato (una mezcla de carbón impermeable y grafito) o ladrillo a prueba de ácido. El vidrio Pyrex y las cubiertas Pfauiler muestran una resistencia a la corrosión satisfactoria. El hule duro también es satisfactorio dentro de ciertas limitaciones de temperatura. Aunque el plomo y el cobre muestran resistencia favorable a la corrosión, su uso no se recomienda por que puede existir contaminación del ácido por el metal.

ALMACENAMIENTO

Congelación.- Debido a los diversos puntos de congelación de las diferentes concentraciones del ácido fosfórico y de los muchos factores que influyen sobre el grado de super-enfriamiento, únicamente informes generales de las recomendaciones se consideran para el almacenamiento durante el invierno.

El ácido de 75% se puede almacenar en tanques al exterior con poco peligro de congelación, excepto para ocasiones en las que se espera que existan temperaturas abajo de cero por varios días.

Se recomienda que los tanques que contengan ácido fosfórico de 85% y estén localizados al exterior estén provistos con serpentines de calentamiento, colocados en el fondo del tanque, la temperatura que se deberá alcanzar es de 125°F, manteniéndola por medio de un termostato. Las paredes del tanque deberán estar aisladas.

Un método de calentamiento es empleando serpentines de calentamiento de acero inoxidable 316 y circulando a través de ellos agua caliente que no pase de 200°F. Se deberá evitar serpentines de vapor por que corren al material.

Las líneas de descarga de los tanques deberán estar equipadas con tramas de vapor o eléctricas, operando chaquetas de calentamiento. La trama de vapor deberá estar fuera de contacto directo con la tubería por medio de material aislante. Ambas líneas deberán ser adecuadas para alcanzar una temperatura de calentamiento de 125°F. De ser posible la bombas deberán estar instaladas en lugares internos. Es recomendable que si la localización está sujeta a temperaturas de 32°F o menores por períodos de varios días, - deberán estar provistas con medios de calentamiento.

Tanques.- Recubrimiento con hule.- El recubrimiento de fábrica es más satisfactorio y más económico que el efectuado en plantas. Un espesor de 3/16 de pulg. de recubrimiento de hule sin ranchar es satisfactorio para estar en contacto con ácido fosfórico de 75 a 85 a una temperatura de 140°F. Generalmente se recomienda especificar al proveedor del hule antes de que el tanque se fabrique, para evitar espacios que no sean recubiertos, como serían bordes y esquinas, y especificar que conexiones no quiere que tenga el tanque.

De acero inoxidable.- Se recomienda para manejar ácido fosfórico de 105 a 115 o de acero recubierto con hule sintético para temperaturas -- que no sean superiores a 120°F y se provea alguna decoloración por el ácido. No deberá emplearse recubrimientos de hule natural.

Aunque los tanques de acero recubiertos con hule generalmente se encuentran que son la forma de construcción más económica para grandes almacenamiento, para aplicaciones especiales se prefiere tanques de acero inoxidable. Si el tanque va a ser muy grande para que su espesor sea de 1/4 de pulg. la especificación de 3/16 de placa cubridora de acero inoxidable -- 316 puede ser más económica. La calidad de la construcción deberá estar de acuerdo con el código ASME para recipientes a presión. Aunque la operación que se contemple sea a presión atmosférica es recomendable probar los tanques para evitar que existan fugas, para esto la prueba hidrostática. En la prueba deberá considerarse en la misma forma que para tanques a presión, la presión que se le aplique deberá ser el doble de la que exista en el fondo del tanque cuando éste se encuentre totalmente lleno en las condiciones de servicio. Pero en muchos casos el diseño del tanque, especialmente techos sobre tanques verticales, no permitirán pruebas a presión y las pruebas consistirán únicamente en llenar el tanque con agua. La inspección del fabricante es preferible que la haga un inspector calificado.

La cubierta o soldadura de acero inoxidable deberá hacerla un experto si se quiere evitar la corrosión y las pérdidas. La varilla de soldadura de acero inoxidable 316 deberá suministrarse por una firma seria y deberá tener un terminado para que su contenido de aleación sea satisfactorio -- después de la técnica normal de depositación. En la cubierta de placa soldada, la varilla de acero inoxidable 316 deberá emplearse por el interior, a la profundidad que incluya todo el recubrimiento, mientras que la varilla de fierro dulce puede emplearse por la cara exterior. En donde es necesario soldar fierro dulce con acero inoxidable 316, como en el caso de una brida de fierro dulce con el recubrimiento de acero inoxidable, puede emplearse acero inoxidable 310.

Tanques con recubrimiento plástico de polietileno de vinilo es conveniente hacerlos en tanques resistentes, los cuales se disponen comercialmente y son satisfactorios y económicos.

Tubería.- Con recubrimiento de hule.- Es recomendable que las tuberías mayores de 2" no recubran con hule. La tubería debe ser de cédula 40 de acero, con bridas soldadas de 150 libras del tipo Slip-on. El espesor del recubrimiento ahulado es de 1/8 de pulg. de un hule que no ranche al ácido fosfórico de 75 a 85, que esté en contacto a 140°F. Las bridas generalmente se ensamblan usando los paquetes de 3/32 de pulg. de fibra compresiva

-ble. Volvieron a las caras de las bridas abuladas con una pequeña cantidad de grafito en láminas o colocando una pieza de papel encerado, antes -- del ensamble, se ha encontrado que se disminuye la tendencia de unirse -- del hule y por lo tanto un posterior desensamble se facilita sin tener -- que dañar al hule. Las tuberías recubiertas con hule se obtienen de los fabricantes, las cuales deberán ser dimensionadas cuidadosamente antes de que se fabriquen. Aunque es posible cortar la tubería recubierta con hule y colocar brida, en el campo, es preferible substituir longitudes particulares de tubería recubierta por un carrito de acero inoxidable de la longitud adecuada. También se cuenta con válvulas recubiertas con hule.

Tubería de acero inoxidable.- para líneas menores de 2" se recomienda de acero inoxidable 316 de espesor 40. Conexiones de tubería roscada se puede emplear aunque no son totalmente satisfactorias. Cuando se emplean conexiones roscadas se recomienda hacer la junta con cinta de teflon o un lubricador espeso. La construcción soldada con conexiones bridadas y empaques de hule rojo son más confiables. Válvulas de acero inoxidable 316 se obtienen en el comercio, aunque también puede emplearse válvulas recubiertas con hule.

Tuberías plásticas.- Las conexiones y tuberías de plástico se pueden emplear en sus limitaciones de temperatura. Las tuberías más satisfactorias son las de polietileno y cloruro de polivinilo. El nylon deberá evitarse en todos los casos.

Bombas.- El ácido fosfórico de 75% se puede bombear sin dificultad con bombas centrífugas horizontales, se prefiere que el material de construcción sea de acero inoxidable 316, aunque el Ariron también se emplea con éxito. El tipo de bomba empacada es satisfactoria para este servicio. Debe tenerse cuidado en la selección de la bomba especificando la presión de succión al fabricante y evitando que existan fugas al-rededor del sello de la flecha. Las bombas con sello mecánico y empacadas son satisfactorias.

PROCEDIMIENTO DE CARGA Y DESCARGA

1.- Pipas

Antes de cargar una pipa deberá estar colocada en el sitio de carga con el motor apagado, con las ruedas fijas y el freno puesto. Antes de agregar el ácido, la válvula de la línea de descarga de la pipa deberá estar cerrada, las conexiones deberán colocarse. Es preferible que las conexiones de carga sean flexibles, como podría ser una manguera de hule. Para cargar el ácido se puede emplear un bote que lo extraiga del tanque de almacenamiento de la planta y lo envíe a la pipa. Es conveniente que exista un punto de carga desde el cual se pueda vigilar la operación y también controlarla.

Deberán evitarse derrames de ácido, en caso de que se presenten se tendrá que lavar con suficiente agua. Es conveniente contar con una regadera de seguridad del tipo diluvio, para el caso de algún derrame.

Antes de descargar una pipa, deberá estar quieta, con el motor apagado y con el freno puesto, las ruedas obstaculadas. Un contacto accidental del ácido fosfórico con el metal resultará en el desprendimiento de hidrógeno, una precaución necesaria deberá ser una conexión eléctrica hacia la cimentación del equipo de carga.

Es preferible que las facilidades para cargar y descargar la pipa estén a nivel y que esté equipado para que la pipa pueda maniobrar fácil y con seguridad en el sitio.

El método preferido para descargar pipas empleando una bomba y no presión de aire, es por la mayoría de las pipas son de un espesor delgado - lo cual no permite suficiente presión para enviar al ácido a una cierta distancia.

Las pipas pueden descargarse por los siguientes métodos:

1.- por medio de presión de aire para forzar al ácido pasar a través de una tubería al tanque de almacenamiento. Es conveniente que las tuberías de descarga sean de tamaño amplio y se mantengan lo más cerca posible de la pipa, para minimizar la caída de presión y consecuentemente la presión requerida para la descarga.

2.- presionando la pipa con aire a una presión suficiente para forzar al ácido pasar a través de una línea de succión de una bomba, para que el ácido se encuentre al tanque de almacenamiento.

3.- bombeando a través de una línea al tanque de almacenamiento. Este método requiere preparar la bomba y todas las conexiones entre la pipa y la bomba, que sean heréticas para evitar fugas.

4.- por medio de sifón a través de una tubería que vaya al tanque de almacenamiento, cuando el tanque de almacenamiento se encuentra a un nivel inferior. Aunque en algunos casos la objeción que se presenta es que el agua para comenzar el sifón diluya al ácido.

2.- Carros tanque

Los carros tanque se pueden cargar y descargar empleando los mismos procedimientos que se emplearon para las pipas. El ácido sulfúrico de 75% se puede embarcar en carros tanque de acero recubiertos con hule, equipados con tuberías para descarga en la parte superior.

Los carros tanque están equipados con discos de ruptura los cuales se abren a una presión de 30 psi y por lo tanto la presión de descarga deberá ser menor que este valor. Si la presión requerida para descargar es de 25 psi o menor podrá emplearse aire a presión para la descarga, eliminando por lo tanto las necesidades de una bomba.

Si la presión requerida es mayor de 25 psi se podrá emplear una combinación de presión de aire y bombeo.

Los carros tanque que únicamente tienen dos conexiones, el venteo de seguridad se podrá quitar y aplicar a través de esta presión con aire. Además de las otras dos conexiones todos los carros tanque tienen una entrada hombre bridada, la cual permite muestrear y medir el contenido de los carros tanque.

El carro tanque para descargarse se deberá colocar en un sitio a nivel en la sección de la vía, con el freno colocado y las ruedas bloqueadas. A ambos lados del carro tanque se deberán colocar unas señales de advertencia para personal ajeno a esos sitios.

Se considera buena práctica colocar descarriladores a ambos extremos del carro tanque, a una distancia de aproximadamente una longitud igual a la del carro que se está descargando, a menos que el carro tanque esté protegido por una barrera o una puerta.

Deberá contarse con agua en el sitio de descarga, preferiblemente una manguera y una regadera de seguridad del tipo de diluvio. Una plataforma de descarga, de cualquier diseño, para proveer un exceso seguro al domo de los carros tanque es necesaria.

Generalmente, los carros tanque de ácido fosfórico de 75% no están equipados con serpentines de calentamiento, pero los carros tanque que tengan concentraciones de 85 y 85% pueden tenerlos. Si es necesario deshielar o derretir el contenido del carro tanque, el serpentín de calentamiento deberá conectarse a una línea de agua caliente. No deberá emplearse vapor debido a que incrementa la velocidad de corrosión sobre las superficies del serpentín. El tiempo requerido para el calentamiento variará dependiendo de la temperatura y las condiciones del tiempo, pero es importante que los ventos estén abiertos para evitar crear presiones antes de aplicar el calor. Es esencial ventear el hidrógeno que se puede formar.

Antes de que se hagan las conexiones entre el carro tanque y la línea de descarga el carro tanque deberá estar firme. Después de que el carro tanque se ha fijado, los pernos sobre la conexión de aire se desatornillarán lentamente y la brisa levantarse para eliminar cualquier presión que se haya creado. Después de que el carro tanque se ha ventado, la entrada hombre se retira para muestrear el ácido, esto será necesario únicamente si se desea obtener una muestra. No se requiere un procedimiento de muestra o especial ya que la composición del ácido es uniforme y no muestra una tendencia hacia la estratificación en el carro mientras éste viaja. Un muestreador de acero inoxidable con extremo de cadena es adecuado para evitar cualquier posible daño al revestimiento de hule y evitar que recipientes de vidrio, que se pudiesen emplear, se rompan.

Si el ácido va a bombearse directamente del carro tanque, la conexión de aire y el registro pueden estar abiertos. Si se va a emplear aire a presión los registros deberán estar perfectamente cerrados. Es buena práctica colocar una conexión flexible que vaya de la línea de descarga al carro tanque. Esta conexión flexible puede ser una manguera resistente al ácido y las terminales unirse a tubería de acero inoxidable 316. Para hacer las conexiones al carro tanque no se emplee aceites o grasas ya que estos materiales causan deterioro sobre el hule, aún cuando se encuentran en pequeñas cantidades. Si se requiere un lubricante podrá emplearse una mezcla de grafito y glicerol. Entre las conexiones que se hacen temporalmente es conveniente colocar, entre las juntas, polvo de grafito o papel encerado, ya que el hule muestra una tendencia a unirse y por lo tanto cuando se desmonte podría sufrir algún daño.

Si el ácido se va a bombear directamente del carrotanque, únicamente se requiere una conexión que vaya del carro tanque a la bomba. Antes de la descarga el tanque de almacenamiento deberá medirse para tener certeza de que todo el carro tanque se ha descargado. Si se cuenta con suficiente capacidad en el tanque de almacenamiento podrá dejarse funcionando la bomba hasta que se vacíe completamente el carro tanque. El venteo del carro tanque deberá estar abierto.

En la medición del tanque de almacenamiento no recomienda emplear una varilla de madera provista con un recubrimiento de hule blando para evitar algún daño al recubrimiento del tanque.

Si en la descarga del carro tanque se emplea presión el registro deberá estar perfectamente cerrado. Es conveniente emplear un filtro de aire para evitar el arrastre de agua o aceite al interior del carro tanque, debido a que el recubrimiento sufre deterioro. La línea de aire comprimido deberá tener una válvula para cortar el suministro de aire, una válvula reductora de presión para regular la alimentación del aire a una presión de 25 psi y una válvula de alivio que se abra a una presión de 28 psi, un medidor de presión y una válvula de ventoo para liberar la presión del carro tanque si es necesario por alguna razón suspender el flujo de ácido al tanque de almacenamiento o después de que se ha vaciado el carro tanque.

1.- Preparación del carro tanque para su regreso.- Si el ácido se bombea directamente del carro tanque a través de una tubería, la bomba funcionará hasta que se bombea todo el ácido, una experiencia indicará el período de tiempo requerido, pero un cambio en el sonido de la operación de la bomba también puede ser una señal. Esto puede verificarse fácilmente por medición del carro tanque a través de cualquiera de sus conexiones que se haya abierto para la descarga.

Si el carro está presionado, una caída de presión de aire y un sonido del aire a través de la tubería de descarga son señales de que se ha vaciado completamente.

Si se empleó una bomba para la descarga, ésta se parará, si se emplea aire para la descarga, se cerrará la válvula de suministro y la presión residual en el carro tanque se deberá aliviar abriendo la válvula de ventoo. Si se desea, también puede abrirse el registro y comprobar que todo el ácido ha sido descargado. Deberá tenerse cuidado de no derramar nada del ácido que se encuentre retenido en las conexiones, éstas se deberán lavar con un gran volumen de agua. Se deberán colocar todas las bridas sobre los registros lo más pronto posible, con el objeto de evitar que entren objetos extraños al interior y proteger el recubrimiento de exponerlo a la luz que hace que se convierta duro y se oxide y como consecuencia se estropee.

Después de que el carro tanque se ha cerrado perfectamente, pueden quitarse las señales de protección, los bloques de las ruedas removerse y los letreros de notificación del ferrocarril cambiarlos para que se les -- "vacío". Si por alguna razón hay que mover el carro tanque antes de que se descargue completamente, se deberá preparar como si ya lo estuviera para que de esta forma se eviten fugas de ácido o penetren materiales extraños.

4.- Fugas o daños en carros tanque.- Lo más conveniente es notificar al proveedor sobre los daños para que se reparen. El área en donde se encuentra el carro tanque defectuoso deberá estar aislada y con avisos de precaución para que las personas que tengan que acercarse tomen las medidas necesarias.

En la radiación del tanque de almacenamiento no recomienda emplear - una varilla de madera provista con un recubrimiento de hule blando para evitar algún daño al recubrimiento del tanque.

Si en la descarga del carro tanque se emplea presión el registro de bora estar perfectamente cerrado. Es conveniente emplear un filtro de aire para evitar el arrastre de agua o aceite al interior del carro tanque, debido a que el recubrimiento sufre deterioro. La línea de aire comprimido deberá tener una válvula para cortar el suministro de aire, una válvula reductora de presión para regular la alimentación del aire a una presión de 25 - psi y una válvula de alivio que se abra a una presión de 28 psi, un medidor de presión y una válvula de venteo para liberar la presión del carro tanque si es necesario por alguna razón suspender el flujo de ácido al tanque de almacenamiento o después de que se ha vaciado el carro tanque.

1.- Preparación del carro tanque para su regreso.- Si el ácido se bombea directamente del carro tanque a través de una tubería, la bomba funcionará hasta que se bombeo todo el ácido, una experiencia indicará el período de tiempo requerido, pero un cambio en el sonido de la operación de la bomba también puede ser una señal. Esto puede verificarse fácilmente - por medición del carro tanque a través de cualquiera de sus conexiones que se haya abierto para la descarga.

Si el carro está presionado, una caída de presión de aire y un sonido del aire a través de la tubería de descarga son señales de que se ha vaciado completamente.

Si se empleó una bomba para la descarga, ésta se parará, si se emplea aire para la descarga, se cerrará la válvula de suministro y la presión residual en el carro tanque se deberá aliviar abriendo la válvula de venteo. Si se desea, también puede abrirse el registro y comprobar que todo el ácido ha sido descargado. Deberá tenerse cuidado de no derramar nada del ácido que se encuentre retenido en las conexiones, éstas se deberán lavar con un gran volumen de agua. Se deberán colocar todas las bridas sobre los registros lo más pronto posible, con el objeto de evitar que entren objetos extraños al interior y proteger el recubrimiento de exponerlo a la luz que hace que se convierta duro y se oxide y como consecuencia se estropea.

Después de que el carro tanque se ha cerrado perfectamente, pueden quitarse las señales de protección, los bloques de las ruedas removerse y los letreros de notificación del ferrocarril cambiarlos para que se lea -- "vacío". Si por alguna razón hay que mover el carro tanque antes de que se descargue completamente, se deberá preparar como si ya lo estuviera para que de esta forma se eviten fugas de ácido o penetren materiales extraños.

2.- Fugas o daños en carros tanque.- Lo más conveniente es notificar al proveedor sobre los daños para que se reparen. El área en donde se encuentra el carro tanque defectuoso deberá estar aislada y con avisos de precaución para que las personas que tengan que acercarse tomen las medidas necesarias.

En caso de fugas es conveniente emplear carbonato de sodio y grandes cantidades de agua para contrarrestar los efectos del ácido. Deberá evitarse que el ácido se ponga en contacto con partes metálicas, ya que al reaccionar con éstas se desprende hidrógeno, lo más conveniente es lavar con abundante agua.

No deberá emplearse aire a presión para evitar salpicaduras, si se necesita descargar el ácido empleese una bomba.

Tambores.- Cuando los tambores se han llenado, deberán taparse y almacenarse en lugares frescos protegidos de la luz solar directa. Cuando se van a almacenar por períodos largos es conveniente destapar los tambores para aliviar la presión interior que se pueda crear. La operación de alivio deberá hacerse con máscara o goggles y guantes de neopreno, por si se presenta alguna salpicadura, para quitar los tapones empleese una llave.

Un método seguro para vaciar tambores es empleando una bomba manual o eléctrica. Si los tambores se vacían por gravedad, es conveniente quitar el tapón y colocar en su lugar un grifo. No es recomendable emplear presión para descargarlos.

EQUIPO DE PROTECCION PERSONAL

La ropa ahulada o de neopreno resulta ser adecuada para emplearse como protectora contra la acción destructiva del ácido.

Un equipo de protección completo consta de lo siguiente:

- a.- Chamarra y pantalones de neopreno o ahulados
- b.- zapatos de cuero, con suela antiderrapante y punta de acero
- c.- lentes de seguridad, goggles y/o máscara de mica
- d.- casco protector que sea aislante a la corriente eléctrica
- e.- guantes de neopreno
- f.- lámpara de seguridad ahulada (de pilas)
- g.- mascarilla contra gases

El equipo anteriormente mencionado es el más común en una planta de ácido fosfórico, se empleará de acuerdo a la actividad que se esté desarrollando.

El equipo que se deberá emplear en todo momento es: zapatos de seguridad, casco protector, lentes de seguridad, la ropa deberá ser de un material grueso y de fibras naturales, como lana o algodón.

LIMPIEZA Y REPARACION DE EQUIPO

Antes de la reparación o limpieza de un equipo o tubería es necesario drenarlo y depresionarlo, para que posteriormente se pueda lavar con abundante agua y neutralizar los lavados con carbonato de sodio.

1.- Reparación de tuberías

Cambio de una parte nueva por una dañada.- Es conveniente aislar los extremos de la línea, cerrando válvulas y colocando bridas ciegas. Drenar la línea y lavar perfectamente. Desmantelarla y colocar en su lugar

el tramo nuevo, asegurándose que las uniones no se hagan de hule a hule, si es una tubería recubierta. Toda la operación de lavado y drenado deberá hacerse con traje completo de neopreno.

Saldura de la parte dañada.- Se aísla el tramo de línea, asegurándose que las válvulas estén cerradas o que se haya colocado bridas ciegas, se drena completamente y se lava con abundante agua, se procede con la reparación. Deberá emplearse traje de neopreno completo durante la operación de preparación de la línea.

Para cambiar válvulas o accesorios se procede de la misma forma que cuando se cambia un tramo de línea.

2.- Reparación de bombas

Es importante quitar el interruptor de corriente y colocar un candado para que no se vuelva a poner si no se ha hecho la reparación; hágase -- una prueba con los botones arrancadores para asegurarse que el interruptor es el adecuado. Se aísla la bomba asegurándose que no existe flujo hacia ella en ningún sentido. Se drena y se lava con abundante agua. La operación deberá hacerse con traje completo de neopreno.

3.- Reparación de tanques

Después de que se drenó y se lavó con abundante agua, si se va a entrar a su interior asegúrese que se tiene suficiente oxígeno (mínimo 18%) - de lo contrario se deberá emplear un equipo de respiración autónomo. Si se va a soldar o a martillar se hace una prueba de explosividad.

Todas las válvulas de las líneas que están relacionadas con el flujo, ya sea que entre o salga, deberán tener sus válvulas cerradas y si es necesario colocar bridas ciegas, los registros deberán estar abiertos, deberá tenerse una escalera ligera que vaya desde un registro hasta el fondo. - La persona que se introduzca al interior deberá estar amarrada de la cintura o de alguna parte del cuerpo que le permita sacarlo rápidamente, el amarrado deberá ser de un material que no lo ataque el ácido por si éste está -- presente, se recomienda que sea de polipropileno. Una persona deberá estar en el exterior para lo que se ofrezca. Es conveniente que exista un código de señales entre el que entra y el que está afuera.

Si la reparación se va a hacer en un tanque con revestimiento ahulgado, primero se hace la reparación de soldadura y luego el revestimiento.

MANEJO DE MUESTRAS

Es preferible que las muestras de ácido se manejen en recipientes - de polietileno o en su defecto en frascos de vidrio, los cuales se deberán colocar en cajas de cartón o cubetas de plástico. El material más conveniente para manejar muestras es neopreno, polietileno y cloruro de polivinilo. Si se van a embarcar, asegurarse de que vaya empacado en un material -- absorbente para el caso de rupturas o mal cerrado.

TOXICIDAD Y CUIDADOS

El ácido nítrico puede causar quemaduras al contacto con cualquier parte del cuerpo. Puede no causar una sensación inmediata de quemadura pero se presentará momentos después si no se proporciona un lavado completo de - inmediato. Similarmente, puede causar daños en el organismo si se toma en soluciones concentradas. Sin embargo es menos peligroso que otros ácidos - minerales tales como nítrico y sulfúrico.

A temperatura ambiente tiene una presión de vapor baja y no es irritante a los ojos y a las vías respiratorias, a menos que se introduzca a la atmósfera en forma de niebla.

En caso de contacto con la piel o con los ojos es recomendable lavar se con abundante agua por lo menos quince minutos. Para los ojos se requiere atención médica.

BIBLIOGRAFIA

1. Phosphorus and its Compounds VAN WAZELT
Tomo 1.- Chemistry
Tomo 2.- Technology, Biological Functions and Applications
Interscience 1961 1era. edición

2. Commercial Methods of Analysis SNELL & FRANK BIFFEN
Chemical Publishing Co., Inc.
segunda edición 1964

3. U.S. Pharmacopoeia XVI

4. Inorganic Chemistry R.B. HESLUP & P.L. ROBINSON
Elsevier Publishing Co.
tercera edición 1967

5. Phosphoric Acid by the Wet Process ROBERT NOYES
Noyes Development Corp.
primera edición 1967

6. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry
J.W. MALLON
volumen VIII

7. Enciclopedia de Química Industrial
ULLMANN
Sección II Industria Química Inorgánica y sus Productos
Tomo III 1931

8. Química Analítica WILLIAM T. HALL
Tomo II editorial Utbez

9. Inorganic Analysis Applied BILLERAND
John Wiley & Sons, Inc.
segunda edición 1953

10. Instrumental Methods of Analysis WILLARD , HERRITT & DEAN
Van Nostrand Company, Inc.
tercera edición 1958

11. A.O.A.C. Methods of Analysis
séptima edición, 1950 Washington, D.C.

12. **Encyclopedia of Chemical Technology** KIRK & OTTMER
Interscience Publishers, Inc.
segunda edición 1961
volumen A

13. **Phosphorus and its Compounds** VAN WAZER
Properties and Chemistry
compendio de publicaciones 1953

14. **International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology.**
McGraw Hill 1928

15. **Technical Bulletin P-26**
Phosphoric Acid, its Physical and Chemical Properties
Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo. 1946

16. **Technical Bulletin 1-239**
Industry Guide to the Profitable Use of Phosphoric Acid
Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo. 1962

17. **Technical Bulletin 1-238**
Phosphoric Acid, Handling and Storage Procedures and Precautions
Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo. 1962

18. **Technical Bulletin 1-210**
105% Phosphoric Acid
Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo. 1961

19. **Technical Bulletin**
Sodium Phosphates for Industry
Monsanto Company. Inorganic Chemicals Division

20. **Technical Bulletin 1-234**
Phosphates for Industry
Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo. 1968

21. **Manual de 124 Procesos de Flujo**
Chemical Engineering

22. **Proceso St. Gobain**
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 52 No. 8 Agosto 1960

23. **Fabricación De Acido Fosfórico Concentrado por el Proceso de Via**
Húmeda Modificado, empleando Extracción con Solventes.
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 53 No. 1 Enero 1961 285

24. Filtración en la Fabricación de ácido Fosfórico
 Chemical Engineering
 Agosto 15, 1960
25. Procesamiento de la Calcinada
 Chemical Engineering Progress
 Vol. 58, No. 10 Octubre de 1962
26. Acido Fosfórico de Vía Húmeda
 Industrial & Engineering Chemistry
 Vol. 53, No. 9 septiembre de 1961
 1.- Método para recuperar el FLUOR como silicofluoruro de sodio
 2.- Equipo para combustión sumergida
 3.- Producción en planta piloto
 4.- Planta piloto continua para la producción de ACIDO FOSFORICO
27. Datos sobre el Acido Fosfórico
 Hydrocarbon Processing
 Vol. 45, No. 6 Junio de 1966
28. Fabricación de Acido Fosfórico Empleando Acido Clorhídrico
 Chemical Engineering
 Diciembre 1962
29. Un Tanque Reactor Circular Aumenta los Rendimientos en la Producción del Acido Fosfórico
 Chemical Engineering
 Diciembre de 1966
30. Nuevo Proceso para Acido Fosfórico
 Chemical Engineering Progress
 Vol. 62, No. 5 Mayo de 1966
31. Acido Superfosfórico
 Chemical Engineering
 Septiembre de 1961
32. Empleo de Acido Nítrico en la Producción de Acido Fosfórico
 Chemical Engineering Progress
 Vol. 62, No. 2 febrero de 1966
33. Optimización del Acido Fosfórico
 Chemical Engineering
 Mayo de 1962

34. Acido Fosfórico de Vía Húmeda
Chemical Engineering Progress
Vol. 58, No. 4 Abril de 1962
35. Acido fosfórico inhibido para emplearse en Refractarios
Boletín de la American Ceramic Society
de 1960
36. Mejoras en la Tecnología del Acido fosfórico
Chemical Engineering Progress
Vol. 59, No. 12 de Diciembre de 1963
37. Aumento en la Concentración del Acido Mediante Combustión Sumergida
Chemical Engineering
Enero de 1964
38. Acido Polifosfórico por el Proceso de Vía Húmeda
Chemical Engineering Progress
Vol. 59, No. 12 Diciembre de 1963
39. Economía en el Proceso de Acido fosfórico
Chemical Engineering Progress
Vol. 64, No. 9 septiembre de 1968
40. Acidez del Acido Tetrafosfórico
Inorganic Chemistry
Vol. 2, No. 4 Agosto de 1963
41. Hidrólisis del Acido Pirofosfórico, Catalizado por un Acido
Inorganic Chemistry
Vol. 4, No. 12 Diciembre de 1965
42. Desarrollo en Planta Piloto el proceso de Distribución de Espuma
para la Producción de Acido fosfórico por Vía Húmeda
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 6, No. 4 Octubre de 1967
43. Datos de Diseño y Análisis
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 47, No. 6 Noviembre de 1954
44. Densidad de Soluciones Acuosas de Acido fosfórico
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 47, No. 6 Noviembre de 1954

45. Composición de Acidos Fosfóricos Concentrados
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 40, No. 6 de Agosto de 1964
46. Disolución de Rocca Fosfórica por Mezcla de Acidos Sulfúrico y Fosfórico
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 4, No. 4 Octubre de 1965
47. Estabilidad del Sulfato de Calcio Hidratado en la Fabricación de Acido Fosfórico de Vía Húmeda
Process Design & Development, Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 6, No. 3 Julio de 1967
48. Cristalización del Yono en el Proceso de Vía Húmeda
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 5, No. 4 Octubre de 1966
49. Acido Fosfórico de Vía Húmeda, Distribución de Acido Sulfúrico en la Espuma
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 4, No. 1 Enero de 1965
50. Acido Fosfórico por el Proceso Clinker
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 49, No. 3 Marzo de 1957
51. Cristalización del Sulfato de Calcio en el Acido Fosfórico
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 7, No.1 Enero de 1965
52. Una Planta de Acido Superfosfórico de Alta Temperatura
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 59, No. 6 Junio de 1967
53. Recuperación de Uranio del Acido Fosfórico de Vía Húmeda
Industrial & Engineering Chemistry
Vol. 49, No. 4 de Abril de 1957
54. Acido Superfosfórico por Concentración a Vacío
Chemical Engineering Progress
Vol. 64, No. 5 Mayo de 1968
55. Proceso de Recirculación de Lodos Para la concentración del Acido Fosfórico
Chemical Engineering Progress
Vol. 64, No. 5 de Mayo de 1968 288