Escuela Nacional de Ciencias Químicas

Recuperación del Acido Hidrofluosilicico de los Gases de Desperdicio de una Planta de Superfostato Simple.

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

ANTONIO COLLERA ZUÑIGA

MEXICO, D. F. 1961

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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.

A mis padres
Angel Collera G. y
Concepción Z. de Collera

A los Ingenieros Químicos
Alberto Urbina del Razo y
José M. Cobos Panamá

45512

Agradezco a los señores Ingenieros

Jaime Sordo G.

Emilio Garza O.

Eusevio Cruz M.

Lubín Martínez H. y

Quím. Biólogo Jorge Escamilla O.

Dirigentes de la Cía. Guanos y Fertilizantes de México, Unidad Cuautitlán, la valiosa ayuda prestada en la elaboración de este trabajo.

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

En la fabricación de superfosfato se tiene como producto secundario el fluosilicato de sodio. Las plantas modernas actualmente están aprovechando los gases producidos en la fabricación de superfosfato, para la fabricación de este producto.

Hace algunos años, las plantas de superfosfato se concretaban con tratar el agua ácida por medio de una absorción superficial en cal e inmediatamente le daban salida. Al usar este método tenían quejas de los colindantes, había procesos judiciales por daños en los campos, se tenían exigencias cada vez mayores por parte de los Institutos de Higiene Industrial, además los fabricantes demostraban interés en dar comodidad a sus operadores a la vez que fabricando el fluosilicato de sodio, obtenían beneficios monetarios, por lo que se decidieron a obtener este producto de las aguas de lavado de los gases resultantes de la fabricación de superfosfato, obteniendo magníficos resultados.

Como ejemplo de estos casos se cita un informe de "La Estación Sanitaria Industrial de la región de Odesa en la U.R.S.S. cuyo director es I.B. Sherman". (10)

"La obtención de superfosfatos por medio de ácido sulfúrico a partir de apatitas o de otros fosfatos, se acompaña con la separación de gran cantidad de HF y SiF_4, que constituyen productos secundarios del proceso principal, formados por la acción mutua del fluor contenido en la materia prima junto con el silicio y del ácido sulfúrico. Tanto el HF como el SiF_4, pertenecen a los gases de toxicidad elevada.

En la fábrica de superfosfato de Odesa, la concentración de gases fluorados en la nave no superaba el límite permisible (0.001 mg/lt), según las investigaciones de nuestro laboratorio era de unos 0.0003 - 0.0008 mg/lt de aire. Sin embargo de tiempo en tiempo, debido al mal funcionamiento de la ventilación, a la alteración del cierre hermético de --

los aparatos y a la entrada de gases a travez de las lumbreras, se observaba en las naves un aumento en la concentración de los gases la cual llegaba hasta 0.015-0.025 mg/lt. Esto obligaba a la inspección sanitaria a exigir la suspensión de los trabajos en la fábrica hasta que se restablecieran las condiciones normales.

La acción dañina de los gases fluorados fué liquidada en la fábrica de superfosfatos de Odesa, después de la construcción a finales de 1937, de un dispositivo colector de gases proyectado por el Ingeniero Yamubson.

Según datos de los laboratorios de la fábrica, antes de la construcción del dispositivo colector se expulsaba al exterior por los tubos del sistema de ventilación 15.85 gr de fluor por metro cúbico de aire. En la actualidad esta cifra se ha reducido hasta 0.5 gr/m^3 de aire, es decir que se atrapa el 97% de los gases anteriormente expulsados."

Otro caso para probar la efectividad de la fabricación del fluosilicato de sodio de los gases de desperdicio de plantas de superfosfato se tiene con experiencias hechas en la sección de superfosfatos del Combinado Químico de Vorkresenski (VJK).

"La velocidad del movimiento de los gases en la tubería para el aire de las cámaras de purificación colectoras del vagón de Beckov (Den) era por término medio, según los datos de la fábrica, de 2.36 m/seg. En una cámara entraban 8500 m^3 por hora y en la otra 10000 m^3/hora. La cantidad total de gases de escape junto con el aire aspirado era de 20 000 m^3/hora.

En las cámaras de purificación por atrapamiento de los gases, se forma una pulpa compuesta por agua, residuos de superfosfato y ácido

fluosilícico. La pulpa desciende a una fosa adjunta, de donde la solución de H_2SiF_6 se envía con una bomba a los reactores. Ahí llega también la -- solución de sal común, la cual reacciona con el ácido fluosilícico, formándose el fluosilicato de sodio. Después siguen los procesos de sedimentación, centrifugación y secado.

Las cámaras de atrapamiento, los ventiladores y la torre de escape se encuentran en la sección de superfosfato. La producción de fluosilicato de sodio, está separada de dicha sección por una pared maestra.

Para valorar la efectividad de los dispositivos de limpieza, se llevó a cabo la determinación del contenido de fluor (HF y SiF_4) antes de entrar en las cámaras de atrapamiento y después de ellas delante de los - expulsores de aire, durante la cocción y descarga de los vagones. El análisis se efectuó por el método colorimétrico con sulfocianato de hierro.- Se determinó que en la cámara de purificación # 1, el aire que circulaba- contenía al entrar, por término medio, 12 g/m^3 de fluor y al salir 6, y - en la cámara # 2, 12 y 5 mg/m^3 respectivamente.

La gran cantidad de escapes en los vagones, tuberías de gases,- etc. con la consiguiente existencia de fugas considerables de aire, no -- permite obtener a base de estas cifras, un cuadro exacto de la cantidad - de gases fluorados en las distintas partes del sistema colector. Sin embargo ya que los análisis antes y después de las cámaras se hicieron casi simultáneamente, los datos indicados pueden caracterizar el grado de purificación en las cámaras.

En análisis de los gases de escape, recogido en la parte superior de la torre de escape, dió la misma magnitud para todas las muestras 4 mg/lt., es decir, el sistema expulsa por hora unos 80 kg de fluor para- un volúmen de aire de 20 000 m^3/hora.

Por tanto, el tanto porciento de la absorción de gases fluorados fué, en promedio menor de un 50%, lo que es completamente insuficiente. Dicha absorción se puede aumentar considerablemente, sin gastos especiales haciéndola llegar hasta 95%, como muestra la experiencia de la producción similar en Leningrado. Para esto es necesario ante todo, incluír en la torre un segundo grado de riego, para el cual es conveniente utilizar la solución obtenida de ácido fluorsilícico para el riego de las cámaras. Es necesario también hacer más compactos los aparatos y tuberías. Con estas medidas sencillas, según datos de la fábrica, la efectividad del dispositivo aumento hasta un 95-98%.

Al construír en las plantas de superfosfato los dispositivos colectores, es necesario también prever el hacer inofensivas las aguas de desagüe antes que se expulsen del lugar donde se produce el Na_2SiF_6. En dichas aguas según muestros análisis había 35.18 g/lt de HCI y 39.6 g/lt de Na_2SiF_6 (calculada por el fluor).

Por consiguiente es evidente que en la producción de superfosfato es posible recoger de manera efectiva los compuestos gaseosos de fluor que se expulsan con el aire, por medio del lavado con agua, aprovechando después las aguas de lavado para obtener el **fluosilicato** de sodio".

Como estos casos de la Unión Soviética, se tiene información de los Estados Unidos, de Alemania, de Italia y de los Países Bajos, del aprovechamiento de las aguas de lavado de los gases de desperdicio de las plantas de superfosfato.

Empleo.- El **fluosilicato** de sodio se emplea extensamente en la fabricación de criolita artificial, además en la industria de esmaltes en la fabricación del enamel; en la industria del vidrio con la fabricación-

del vidrio opalino; como sustituto del óxido de zinc; en la cerámica para la fabricación de porcelana colada en caliente; en la fabricación del cemento usado con fines impermeabilizantes; así como recientemente en la -- fabricación del acero y como insecticida, ésta última es la mas grande aplicación del fluorsilicato de sodio, ya que se usa con mezclas de 75% de talco dando exelentes resultados en la agricultura. (6)

El ácido fluosilícico se utiliza en la precipitación lectrolitica del plomo; como desinfectante y en el desencalado de las pieles.(6)

En la Unidad Cuautitlán de la Compañía "Guanos y Fertilizantes de México, S.A." fabricante entre otros productos de superfosfato simple, no se aprovechan las aguas de lavado de los gases de desperdicio, por lo que se presenta el siguiente estudio en vías de su mejor aprovechamiento.

CAPITULO I.

FABRICACION DE SUPERFOSFATO.

PRINCIPIOS DE FABRICACION. (12)

Los principios sobre los que se basa la fabricación del superfosfato son en extremo simples, y así igualmente su realización.

Consiste la fabricación en tratar el fosfato natural convenientemente dividido, por el ácido sulfúrico. La reacción principal es la transformación del fosfato tricálcico insoluble en fosfato monocálcico soluble, lo que implica la destrucción de la molécula de la apatita. La masa caliente y semilíquida que resulta del ataque se recibe en una fosa o cámara de reacción en donde las reacciones prosiguen y se consigue el enfriamiento del superfosfato.

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE FABRICACION.

La transformación del fosfato tricálico en monocálcico se representan como sigue:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ H_2SO_4 \text{ ---- } 3\ CaSO_4 + 2\ H_3PO_4;$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\ H_3PO_4 \text{ ------- } 3\ Ca(H_2PO_4)_2 \quad \ldots\ldots (1).$$

Esta reacción tiene lugar cuando el fosfáto tricálcico está en forma muy fina y es atacado por el sulfúrico.

Los constituyentes secundarios de la fosforita, resisten mas o menos la acción del ácido sulfúrico.

1/o.- El floruro de calcio procedente de la dislocación de la molécula de apatita reacciona de la manera siguiente:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \text{ ------- } CaSO_4 + 2\ HF \quad \ldots\ldots\ldots (2).$$

$$CaF_2 + 2H_2SO_4 + SiO_2 \text{ --- } 2\ CaSO_4 + SiF_4 + 2H_2O \ldots (3).$$

$$3CaF_2 + 3H_2SO_4 + SiO_2 \text{ ----- } 3CaSO_4 + H_2SiF_6 + H_2O \ldots\ldots(4).$$

La reacción (2) tiene lugar en ausencia de sílice o si la sílice se encuentra en forma cuarzosa muy gruesa y por lo tanto muy difícil de atacar por el ácido. Las reacciones (3) y (4), se verifican en presencia de silicatos o de sílice fácilmente atacable, la (4) puede ser considerada como el resultado de la acción sobre el agua del fetrafloruro de silicio desarrollado según la (3) y se verifica por la acción del ion SiF_6 en superfosfato. Sin embargo, una u otra de las reacciones predomina según la naturaleza de la fosforita y las condiciones de su ataque. Las reacciones (2) y (3) eliminan al fluor al estado de compuestos gaseosos por lo que se encontrarán en el superfosfato; no obstante el ataque del floruro es mucho menos avanzado de lo que pudiera creerse, primero porque la acción inicial del ácido sulfúrico se ejerce sobre el fosfato y los carbonatos con la consiguiente disminución de su concentración y en segundo lugar porque no tarda mucho en desaparecer y ser reemplazado por el ácido fosfórico mucho menos enérgico. En fin, si hay desalojamiento simultáneo de ácido fluorhídrico y de tetrafloruro de silicio, estos dos gases pueden formar directamente el ácido fluorsilicico según la siguiente reacción:

$$2\,HF + SiF_4 \text{ ---------- } H_2SiF_6 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5).$$

Disminuyendo por tanto la eliminación del fluor.

Diversos factores físicos pueden influenciar la eliminación del fluor, tales son: dureza y fimura de la fosforita, concentración y proporción del ácido sulfúrico, temperatura y duración del ataque; entre todos-

ellos es el estado de división el que tiene el efecto mas marcado, pero no se manifiesta sino para una finura que sobrepasa la admitida en la práctica de esta fabricación: menos de .14 mm. Con las fosforitas de Africa del norte, en las condiciones de una fabricación industrial, cerca de la tercera parte del fluor es eliminado a los dos días, pero esta circunstancia es extremadamente variable; se ha podido encontrar después de tres meses de fabricado un superfosfato con 70% del fluor inicial, del cual una séptima parte es soluble en agua, por lo tanto probablemente al estado de ácido hidrofluorsilícico o de sal de calcio, este superfosfato se había fabricado con roca fosfórica marroquí.

2/o. El carbonato de calcio se descompone en su primer contacto con el ácido según:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \text{ --------- } CaSO_4 + H_2O + CO_2 \ldots.(6).$$

Esta reacción no da lugar a ninguna anotación especial, sino aque la dosis de ácido sulfúrico debe ser suficiente para asegurar que se verifique completamente.

Un superfosfato bien fabricado no debe contener carbonatos ya que si contiene a éstos, será un índice de un ataque imperfecto.

3/o. El fierro, el aluminio, el magnesio, así como los elementos metálicos menores, existen en las fosforitas al estado de óxido de silicatos o de fosfatos, además de los carbonatos; ellos son mas o menos solubilizados en el curso del ataque, según su estado y las condiciones del mismo se les encuentra en su mayor parte en la face líquida del superfos-

fosfato.

De todos estos elementos, el fierro es el que tiene mayor importancia a causa de su tendencia a formar con el ácido fosfórico complejos de consistencia coloidal que influencian perjudicialmente el estado físico de los productos fabricados. Frecuentemente la mitad del fierro es solubilizado, pero la proporción es eminentemente variable.

4/o. La sílice interesa sobretodo en correlación a los floruros como ya se vió anteriormente, el residuo cuarzoso es muy poco atacado, -- los silicatos lo son según su naturaleza. Si son facilmente atacables, -- favorecen la formación del ácido fluosilícico y de fluosilicatos la porción que no participa de esta formación puede ser descompuesta liberando sílice gelatinosa que tiene influencia sobre el estado del superfosfato.

5/o. El cloruro de calcio, se presenta como consecuencia de la sustitución parcial del cloro por el fluor de la apatita, ya que es facilmente desalojado y descompuesto como ácido clorhídrico.

El yodato de calcio formado posiblemente por el yodo en las - - fosforitas actualmente explotadas en Lat y Gard; se reduce por el ácido - sulfuroso proveniente de la acción del ácido sulfúrico sobre las materias orgánicas y es desalojado al estado elemental junto con los otros gases.

6/o. Las materias orgánicas son parcialmente carbonizadas y --- parcialmente solubilizadas por la acción del ácido sulfúrico; estas transformaciones dan lugar al desarrollo de sustancias volátiles de olor característico algunas veces fétido que persiste en la mayoría de los superfosfatos.

CONSTITUCION DEL SUPERFOSFATO.

Respecto a la constitución del superfosfato sólo se poseen datos incompletos de él, esto se debe a la contínua evolución del producto y a la escasez de métodos analíticos adecuados.

En el superfosfato existen varias fases: una fase líquida, una sólica y una coloidal no aparente, asi mismo se considera una fase gaseosa formada por los compuestos volátiles retenidos en los poros.

La fase gaseosa objeto de esta tesis, está constituída seguramente por vapor de agua, bioxido de carbono, tetrafloruro de silicio, ácido hidrofluorsilícico y aire.

La fase líquida constituye una solución ácida que puede contener fosfato monocálcico en proporción relativamente grande debido a su gran solubilidad, sulfato de calcio y ácido fosfórico libre.

La fase sólida es la mas abundante y la mas importante en la fabricación del superfosfato, está constituída por los fosfatos mono, di y tricálcicos y el sulfato de calcio.

El fosfato monocálcico constituye el 23 al 30% del superfosfato de acuerdo con la riqueza inicial de la roca fosforica. Junto con el ácido fosfórico proporciona la parte soluble en agua. Por ser higroscópico se hidrata a $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$. Es soluble en agua, pero a concentraciones superiores a 1.5% se hidroliza:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \text{ --------- } H_3PO_4 + CaHPO_4 \ldots\ldots(7).$$

El fosfato dicálcico constituye una pequeña parte del superfosfato; junto con el fosfato monocálcico constituye la parte conocida como -

soluble en citrato, base legal para calificar la calidad de un superfosfato.

Se le supone originado en la siguiente reacción:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(_3PO_4) \text{ -------- } 4\ CaHPO_4 \ldots(8).$$

Puede encontrarse hidratado y se ha sugerido la presencia de una sal doble la adrealita $CaSO_4.CaHPO_4.4H_2O$.

Es ligeramente soluble en el agua con la cual se hidroliza admitiéndose que generalmente dá origen a los fosfatos mono y tricálcicos, el primero queda en solución y el segundo precipita y sufre a su vez una hidrolización cuyo término final es la hidroxiapatita.

$$14CaHPO_4 + 2H_2O \text{ ----------} 4Ca(H_2PO_4)_2 + 3Ca(_3PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 \ldots(9).$$

El fosfato tricálcico se encuentra siempre en una proporción baja que decrece mas con el tiempo. Su presencia se debe principalmente a un ataque parcial del ácido sulfúrico sobre partículas muy gruesas y también a la proximidad protectora de otras sales. Está considerado como insoluble en el agua, sin embargo, esta insolubilidad no es absoluta, no pudiendose definir con precisión porque se hidroliza formando fosfatos ácidos solubles. El mecanismo de esta hidrolisis es quizás que en frío produce fosfato dicálcico e hidroxiapatita:

$$4Ca_3(PO_4)_2 + H_2O \text{ ----------} 2CaHPO_4 + 3\ Ca_3(PO_4)_2.Ca(OH)_2 \ldots(10).$$

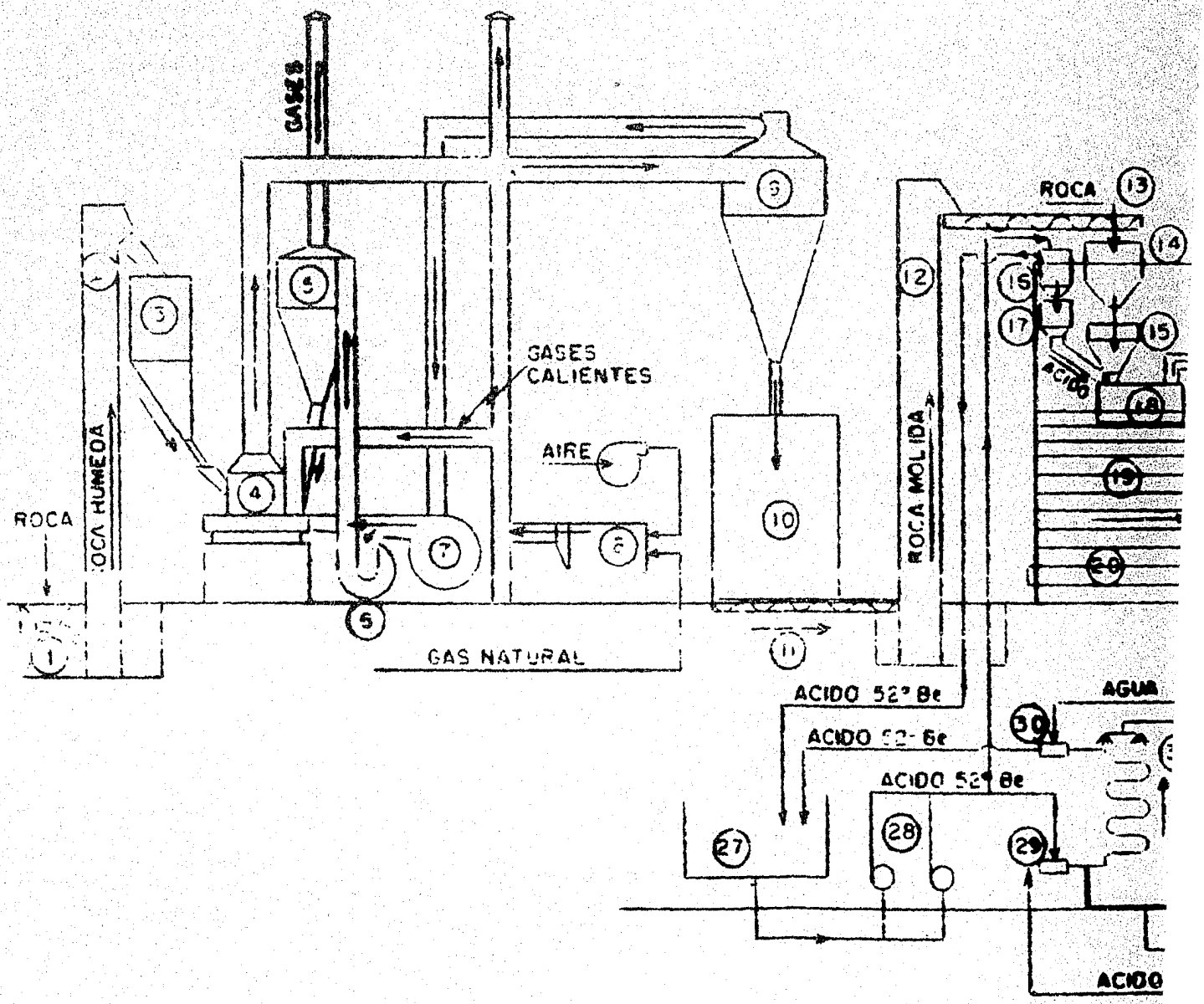
El sulfato de calcio constituye la mitad del superfosfato, su grado de hidratación no está muy bien definido, pero los análisis con ra-

yos "X", indican que predomina la forma anhidra. Estudios posteriores --- han demostrado que la forma anhidra depende de la concentración y tempe-- ratura del ácido empleado, concentraciones y temperaturas bajas favorecen la formación de yeso.

Otros compuestos presentes en el superfosfato son: sílice en -- forma cuarzosa; hierro y aluminio como fosfatos, sulfatos y silicatos; -- fluor correspondiente a la fracción no atacada de flururo de calcio, a--- proximadamente las dos terceras partes; materia orgánica profundamente -- transformada por el ácido sulfúrico; finalmente algunos compuestos alcalinos y alcalinoterreos en cantidades tan pequeñas que no afectan la cons-- titución del superfosfato.

PLANTA DE SUPERFOSFATO DE CALCIO

—DIAGRAMA DE FLUJO—



DE SUPERFOSFATO DE CALCIO

DIAGRAMA DE FLUJO

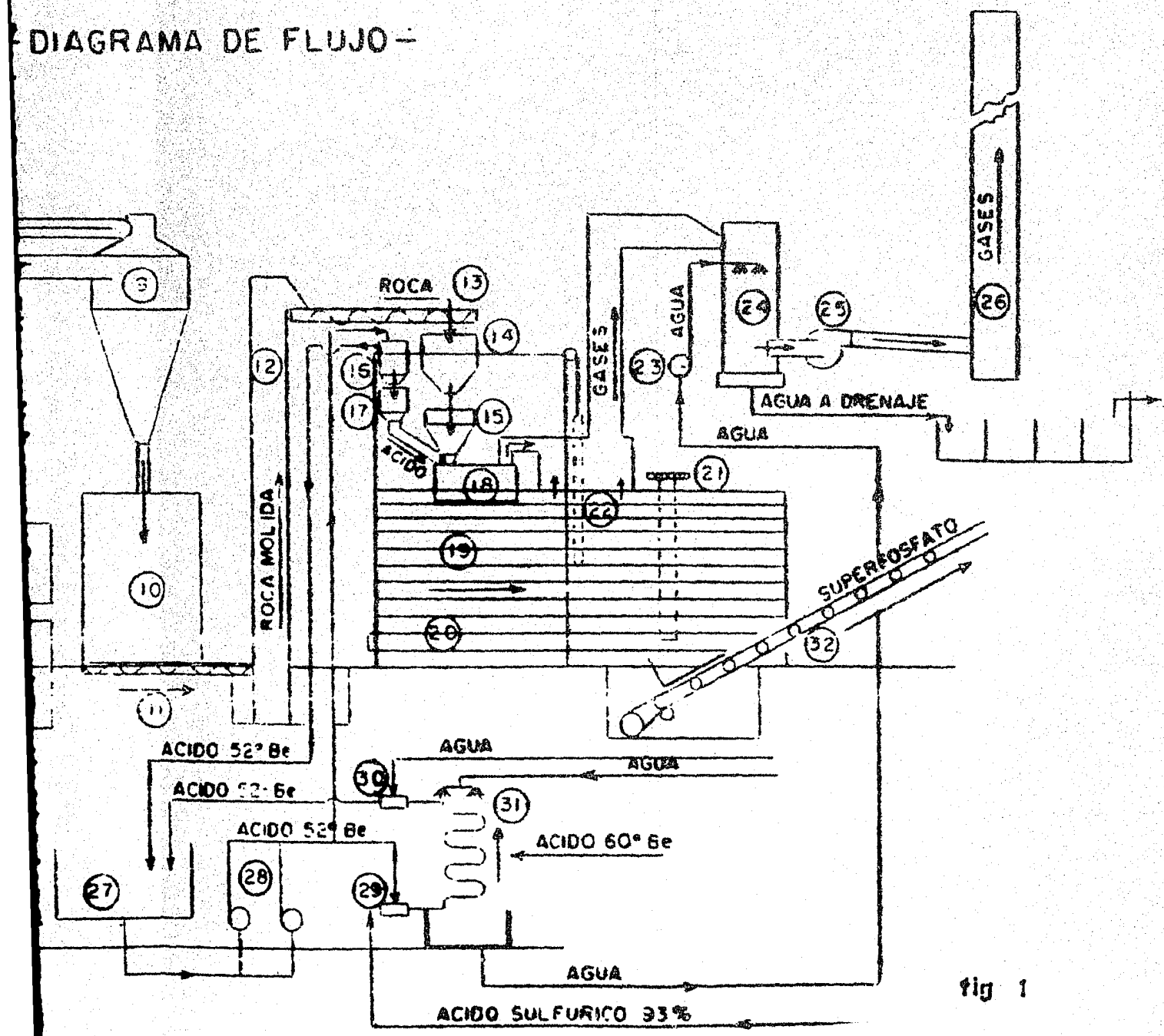


fig 1

DESCRIPCION DEL DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PLANTA DE SUPERFOSFATO.

1.- Alimentador de roca.
2.- Elevador de Roca.
3.- Tolva para alimentación del molino.
4.- Molino.
5.- Ciclón Separador. (Ciclón secundario).
6.- Ventilador extractor (Ventilador secundario).
7.- Ventilador recirculador (Ventilador Primario).
8.- Horno.
9.- Ciclón colector (Ciclón Primario).
10.- Silo
11.- Transportador helicoidal del silo.
12.- Elevador de roca molida.
13.- Transportador helicoidal del reactor.
14.- Tolva de roca molida.
15.- Báscula de roca.
16.- Tanque regulador.
17.- Tanque de ácido diluído.
18.- Mezclador.
19.- Den. (reactor).
20.- Plataforma del Den.
21.- Cortador.
22.- Puerta.
23.- Bomba de agua.
24.- TORRE DE ABSORCION.
25.- VENTILADOR EXTRACTOR DE GASES.
26.- CHIMENEA.
27.- Tanque de dilución de ácido.
28.- Bombas de ácido diluído.
29.- Mezclador de ácidos de 93% y 70%.
30.- Mezclador de ácido y agua. Acido de 60°Be.
31.- Enfriador de ácido.
32.- Transportador de superfosfato.

La manufactura del superfosfato, comprende las siguientes etapas:

Molienda de roca fosfórica.

Dilución de ácido sulfúrico.

Mezclado de roca fosfórica y ácido diluído.

Reposo y desmenuzado de la mezcla.

Extracción y lavado de gases.

Maduración del superfosfato fresco.

MOLIENDA:

El mineral procedente de Florida se almacena al aire libre, de-donde es transportado por un tractor para al sistema de alimentación de - molino. De ahí para a una tolva donde se almacena la roca para alimentar-a un molino "Raymond" de 60". La roca molida y seca se almacena en un si-lo. (10)

DILUCION:

El ácido sulfúrico se diluye por medio de un control de rela- - ción automático que mantiene la relación correcta de ácido agua, el ins-- trumento regula y registra ambos flujos.

MEZCLADO:

La roca y el ácido se vierten a unas tolvas reguladoras, pasán-dose después en sus correspondientes básculas (15) y (17), de donde se -- descargan al mezclador (18), de dos toneladas cortas de capacidad. Des- - pués de agitar la mezcla durante dos o tres minutos, se descarga ésta al-carro reactor, repitiendo la operación hasta llenar el mismo.

REPOSO Y DESMENUZADO DE LA MEZCLA:

Una vez llena la cámara del reactor (19) "Sturtevant" de 40 to-neladas cortas de capacidad, se deja reposar el tiempo necesario para que

la mezcla fragüe, descargando el reactor por medio de un excabador (21) - que desmenuza el bloque formado depositándolo en el transportador que - - conduce al superfosfato a la bodega.

EXTRACCION DE GASES:

Equipo.-Ductos de madera, ventilador extractor, torre de absorción, bomba para el agua de la torre, chimenea, fosa de sedimen-- tación.

Un ducto de madera comunica al cortador y mezclador con la to-- rre de absorción. El ventilador extractor intercomunica la torre con la - chimenea. La torre de absorción comunica por su parte superior con el - - ducto y por la inferior, con el ventilador.

Tiene una entrada de agua a presión en su parte superior a un - árbol de aspersores, produciendo una cortina de agua, en la parte media,- tiene un desagüe y en la inferior una purga.

La bomba para el lavado de los gases o la absorción, transporta agua que proviene de los serpentines enfriadores de ácido.

La chimenea comunica el ducto de descarga del ventilador con la atmósfera y descarga el residuo de los gases que no fueron absorbidos por el agua.

Fosa de sedimentación.- Está formada por cuatro secciones separadas por tres compuertas de madera que se ajustan bien a las paredes y - al piso. En cada sección se sedimenta parte de los lodos de tal manera -- que al final de la fosa, sólo pasa agua o solución turbia.

CAPITULO II.

QUIMICA DEL ACIDO HIDROFLUORSILICICO.

1.- Reacciones de transformación del fluor contenido en la fosforita: (7)

$$CaF_2 + H_2SO_4 \text{ ---------- } CaSO_4 + 2HF \text{ ..... } (11).$$

$$4HF + SiO_2 \text{ ---------- } SiF_4 + 2H_2O \text{ ..... } (12).$$

$$6HF + SiO_2 \text{ ---------- } H_2SiF_6 + 2H_2O \text{ ..... } (13).$$

$$2HF + SiF_4 \text{ ---------- } H_2SiF_6 \text{ ..... } (14).$$

2.- ABSORCION:

Los gases de escape en la producción de superfosfato -- son absorbidos con agua, con la cual el tetrafloruro de silico se descompone con separación de sílice.

$$3\,SiF_4 + 2\,H_2O \text{ -------- } SiO_2 + 2\,H_2SiF_6 \text{ ..... } (15).$$

Generalmente los gases fluorados o fluorhídricos son absorbidos conformación de ácido fluosilícico. La sal Na_2SiF_6 o sea el fluosilicato de - sodio, se obtiene de las disoluciones en agua de ácido fluosilícico por la- acción de la sal común o cloruro de sodio:

$$H_2SiF_6 + NaCl \text{ ---------- } Na_2SiF_6 + HCl \text{ ..... } (16).$$

3.- Contenido de fluor en la roca fosfórica americana y en el superfosfato producido.

	Roca fosfórica		Superfosfato S.
	% F	%CaF_2	%F
Datos de libros:	3.1 - 4.2	6.4 - 8.7	1.57 - 2.15
Datos del laboratorio:	4.78	9.7	2.41

4.- Rendimiento de la recuperación del fluor:

Los elementos HF , SiF_4 y H_2SiF_6 se desprenden en forma gaseosa del 30% al 50% dependiendo esa cantidad de la temperatura y del tiro de la chimenea.

Los libros dan el dato de que, en las fábricas modernas se obtienen de 6 a 10 kilógramos de fluosilicato de sodio por tonelada de superfosfato producido.

5.- Cantidad de fluosilicato de sodio factible de obtenerse en la unidad Cuautitlán por tonelada de superfosfato producido.

Producción de superfosfato en la unidad dicha:

60 000 Ton/año.

Cantidad de roca empleada: 36 585 Tons/año.

Porciento de CaF_2 promedio en la roca empleada:

9.7%

Cantidad de roca consumida por tonelada de superfosfato producido:

600 Kg. con 57.6 kgs. de CaF_2.

Fluorsilicato de sodio producido por tonelada de superfosfato:

$$\underset{78}{CaF_2} \quad \underset{98}{H_2SO_4} \text{ ------ } \underset{156}{CaSO_4} \quad \underset{40}{2\,HF} \ldots (17).$$

$$x = \frac{57.6 \times 40}{78} = 29.5 \text{ kgs. de HF.}$$

De esa cantidad de ácido fluorhídrico únicamente se desprende del 30% al 50% en forma gaseosa con la extracción de los gases. Se tomará para el cálculo el valor mas conservador de 30%.

29.5 x 0.30 = 8.85 Kgs. de HF factible de recuperarse.

$$\underset{80}{4HF} + SiO_2 \text{ ---------- } \underset{104}{SiF_4} + 2\,H_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

$$x = \frac{8.85 \times 104}{80} = 11.5 \text{ Kgs. de } SiF_4.$$

$$\underset{312}{3\,SiF_4} + 2\,H_2O \text{ ---------- } SiO_2 + \underset{288}{2\,H_2SiF_6} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (19)$$

$$x = \frac{11.5 \times 288}{312} = 10.6 \text{ Kgs. de } H_2SiF_6.$$

$$\underset{144}{H_2SiF_6} + \underset{117.1}{2\,NaCl} \text{ ---------- } \underset{188}{Na_2SiF_6} + HCl \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (20)$$

$$x = \frac{10.6 \times 188}{144} = 13.8 \text{ Kgs. de } Na_2SiF_6.$$

El rendimiento de absorción de los gases con agua y demás partes del proceso hasta obtener la sal seca es de 90%.

13.8 kgs. de Na_2SiF_6 x 0.90 = 12.4 Kgs. de Na_2SiF_6.

Que es una cantidad un poco mayor a la que mencionan los libros.

Cantidad anual de fluosilicato de sodio.

60 000 x 12.4 = 744 000 kilos de sal. Na_2SiF_6.

Cantidad máxima de producción por día:

200 x 12.4 = 2.48 tons/dia de Na_2SiF_6.

CAPÍTULO III.

EXPERIENCIAS HECHAS EN EL LABORATORIO.

En el laboratorio se llevaron a cabo algunas experiencias para determinar el contenido de fluor en la roca fosfórica y en el superfosfato fabricado y comparar así los datos obtenidos en la literatura.

Estas experiencias se efectuaron en un aparato consistente en un matráz de forma cilíndrica de 3 cm. de diámetro por 10 cm. de altura, al cual se le pone una cantidad pesada analíticamente de superfosfato o de roca con un gramo aproximadamente de sílice finamente dividida o pulverizada; esta mezcla se introduce en un baño de parafina a 220°C y en su interior se le deja escurrir por medio de un embudo de separación ácido sulfúrico de 99.9%- el cual debe entrar perfectamente seco; a esta mezcla se le está pasando una corriente de aire perfectamente seco, para lo cual se hace pasar por ascarita y por ácido sulfúrico de 99.9%. Este aire tiene por objeto ayudar al arrastre de los vapores o los gases que se desprenden en la reacción que ocurre en la matráz. Estos gases son absorbidos en una solución de sosa 0.1N, con la que se forma la sal de fluosilicato de sodio; esta sosa se pone en exeso para titular después de tres o cuatro horas de reacción, la cantidad de sosa que no haya reaccionado con el tetraflururo de silicio desprendido de la reacción; esta titulación se hace con ácido sulfúrico 0.1N y se usa fenolftaleina como indicador. (13)

Se hicieron varias pruebas para conocer el contenido del fluor, una de las cuales se expone a continuación para ilustración:

Para analizar el fluor en el superfosfato se hizo lo siguiente:

Se pesaron 1.5702 gramos de superfosfato recientemente fabricado y en el aparato antes descrito, se trabajó durante cuatro horas y al final se tituló con ácido sulfúrico 0.1N

En los tubos en donde se iba a efectuar la absorción, se pusieron 20 ml. de sosa 0.1N y al titularse el exeso de sosa al final de la reacción se usaron 0.6 ml. de ácido sulfúrico 0.1N.

Las soluciones con que se trabajó, tenían un factor de corrección de 1.006 para el sulfúrico y de 1.0008 para la sosa.

Cálculos:

$$20 \text{ ml.} \times 1.0008 = 20.16 \text{ ml.}$$

$$.6\text{ml.} \times 1.006 = 0.603\text{ml.}$$

$$20.16 \text{ ml.} - 0.6036 \text{ ml.} = 19.524 \text{ ml.}$$

$$\% F = \frac{19.524 \times 0.1 \times 0.019 \times 100}{1.5702} = 2.36 \%$$

Para conocer la cantidad de ácido fluosilícico factible de obtenerse por tonelada de superfosfato producido, se hicieron los siguientes cálculos en varios ciclos.

Muestra 662 de roca fosfórica, 15 cargas tomadas a las 7.20 horas del dia 10 de enero de 1961.

Análisis de P_2O_5 Total:

31.83%

Análisis de fluor:

4.81%

Análisis del superfosfato en el mismo ciclo:

Análisis de P_2O_5 Total:

19.21%

Factor de conversión de roca a superfosfato:

31.83/19.21 = 1.6483.

Análisis de CO_2 en superfosfato:

Lectura = 10.3 ml.

Muestra = 10 gr.

T= 23°C

P = 590 mm Hg.

Factor = 0.7190

Blanco = 0.4ml.

$$\frac{9.9 \times .7190 \times 1.917 \times 100}{10} = 0.14\%$$

CO_2 en superfosfato = 0.14%

Análisis de fluor:

2.46%

Eliminado el CO_2:

2.41%

Número de cargas en el ciclo = 15

Cantidad de roca empleada en cada carga = 850 Kg.

Cantidad de roca empleada en las 15 cargas = 12 750 kilogramos.

Cantidad de fluor contenido en este ciclo = 12 750 x 4.81 = 613.3 kg.

Factor en el ciclo = 1.6483

Cantidad de superfosfato producido en el ciclo = 12.750 x 1.6483

= 21 021 kg.

Cantidad de fluor contenido en ese superfosfato = 21 021 x 2.41

= 506.6 kg.

Porciento de fluor desprendido en el ciclo = 506.6/613.3 = 82.60%

Porciento de fluor por recuperar = 100 - 82.60 = 17.4%

Cantidad de ácido hidrofluosilícico por tonelada de roca.

613.3 - 506.6 = 106.7

$$\frac{106.7 \times 144}{12.75 \times 114} = 10.57$$ kg. de ac. fluosilícico/Ton.de roca.

Datos obtenidos en el laboratorio del contenido de fluor en roca fosfórica y en superfosfato y de los kilogramos de ácido hidrofluorsilícico recuperable por tonelada de roca empleada:

N° de Cargas	Ciclo	% de F en Roca	% de F.en super.	Factor.	% de F despren.	% de F p.rec.	Kg.deH_2SiF_6/T de r.
25	1	4.67	2.47	1.6443	86.96	13.04	7.69
15	2	4.81	2.41	1.6483	82.60	17.40	10.57
24	3	4.95	2.43	1.6620	81.58	18.42	11.51
21	4	4.82	2.31	1.6417	78.60	21.40	12.98
9	5	4.87	2.44	1.6587	83.27	16.73	10.26
25	6	4.92	2.32	1.64289	77.40	22.60	14.00
15	7	4.51	2.51	1.6370	85.42	14.58	9.10
22	8	4.73	2.44	1.6396	84.57	15.47	9.21

CAPITULO IV.

OBTENCION DEL ACIDO HIDROFLUORSILICICO EN FORMA INDUSTRIAL.

Para conocer como se obtiene en la industria el ácido hidrofluorsilícico, se escribió a varias compañías que lo fabrican o que venden equipo para su fabricación, contestando la casa "Zahn" de Alemania. Esta casa envió un diagrama de flujo de una planta productora de fluorsilicato de sodio, con los requerimientos que se necesitan en la planta objeto de este estudio; la compañía "Zahn" además envió un costo global del equipo, exceptuando algunas partes que pueden construirse en el país, además garantiza una eficiencia de 90% en el rendimiento del equipo.

La figura 2 es el diagrama enviado por "Zahn", en este diagrama tenemos la siguiente explicación:

Los gases de desperdicio de la planta de superfosfato penetran a una cámara absorbedora de los mismos, esta absorción se lleva a cabo por medio de agua, los gases son burbujeados en el agua formándose la solución de ácido hidrofluorsilícico, los gases que no son absorbidos son extraídos de la cámara por medio de un ventilados extractor (2) hacia la atmósfera.

De la cámara absorbedora pasa la solución de ácido hidrofluorsilicico a un sumidero (3), de donde una bomba lo eleva a unos tanques de sedimentación (4) provistos de agitación.

De estos tanques la solución ya sedimentada pasa a un filtro del tipo de cilindro rotativo (Oliver) (5), en el cual se obtiene una torta de impurezas que lleva la solución en suspensión, lo cual forma el residuo de desecho; por ser el flujo de solución muy grande una parte de esta se recircula del filtro al sumidero y volver asi a hacer el ciclo hasta el filtro.

Del filtro la solución ya libre de impurezas en suspensión pasa a un

tanque separador de vacío (6) y de ahí por medio de una bomba, pasa a un --- tanque almacenador de la solución de ácido hidrofluorsilicico; este tanque - es de acero forrado de hule duro. (7).

Por otro lado se tiene un tanque provisto de agitación en el que se- va a hacer solución concentrada de cloruro de sodio (8), una vez hecha la -- solución se bombea a un tanque de almacenaje. (9).

Las soluciones almacenadas en los tanques 7 y 9, se mezclan en can-- tidades estequiométricas en un tanque colíndrico con fondo cónico provisto - de agitación (11), el tiempo de mezclado es de 5 a 10 minutos, después del - cual la sal formada se precipita al fondo del tanque.

La sal formada pasa entonces a una centrífuga (12), en donde se le - extraé la mayor parte de la humedad saliendo de ésta con un 6 a 8% de hume-- dad; esta sal se recibe en unas charolas de aluminio, las cuales son intro-- ducidas a un secador (13) y de éste sale ya el producto terminado.

Las aguas madres de la centrífuga y del tanque de reacción son ver-- tidas al drenaje.

El equipo debe estar forrado de hule duro en todas las partes en con tacto con el ácido o solución. El tambor del filtro debe ser de madera y la- tela filtrante recubierta de hule.

El costo de este equipo sin incluír los tanques de almacenamiento, - es de 196000 marcos alemanes.

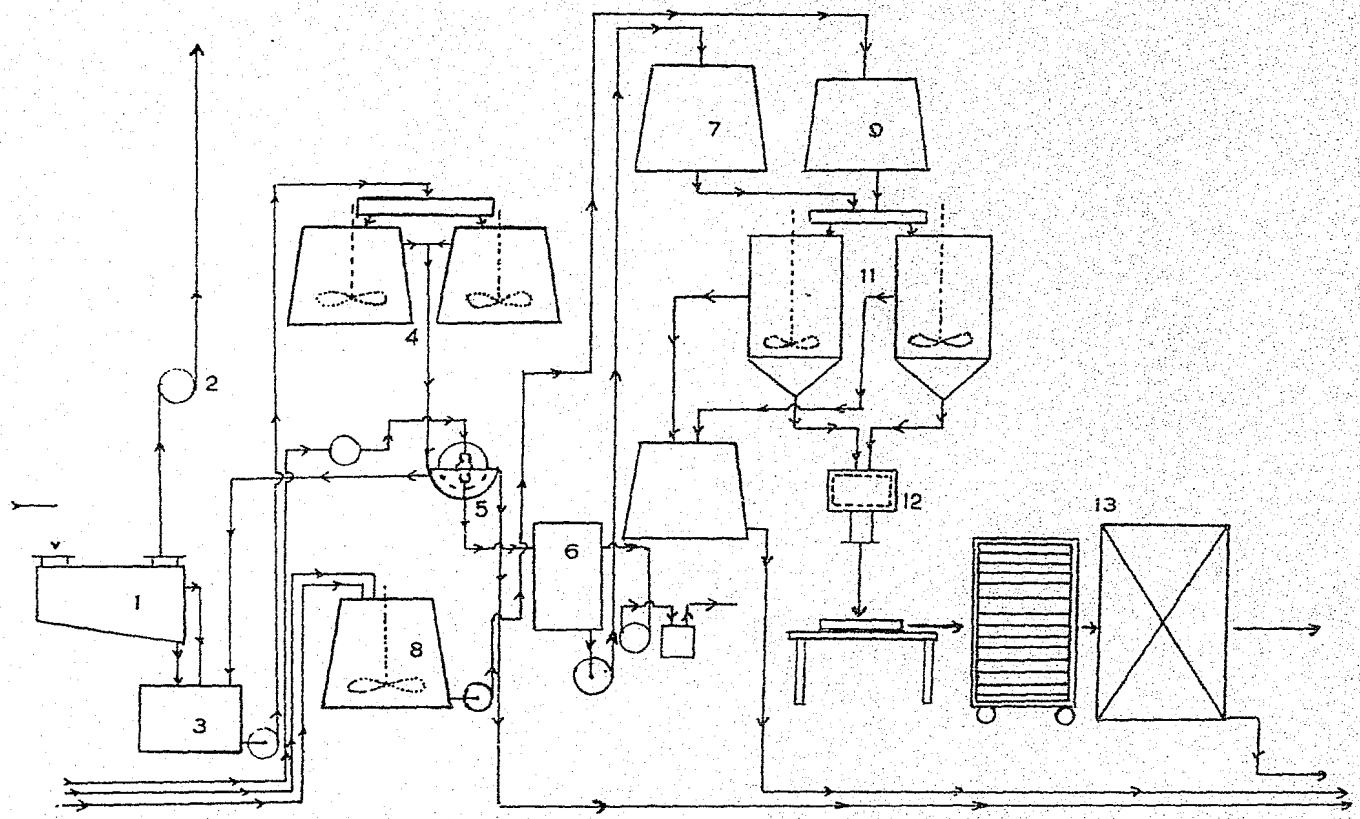


FIG. 2

LISTA DE EQUIPO DE UNA PLANTA DE FLUOSILICATO DE SODIO.

"ZAHN"

NUMERO	CANTIDAD	DESCRIPCION
1	1	Absorbedor.
2	1	Extractor.
3	1	Sumidero.
4	2	Bomba centrífuga forrada de hule duro, con base de placa, acoplamiento elástico, motor y -- switch. (una bomba de reserva).
5	2	Tanque clarificador de madera, con agitador, - motor de engranes y switch.
6	1	Tanque de madera disilvente de NaCl, equipado- con agitador, motor de engranes y switch.
7	2	Bomba centrífuga forrada de hule duro, con base de placa, acoplamiento elástico, motor y -- switch. (Una bomba de reserva).
8	1	Filtro de succión de cilindro rotatorio, con cilíndro de madera. Todas sus partes en contacto con el ácido se encuentran forradas de hule duro, incluyendo los engranes de los motores, tela filtradora y todos los accesorios.
9	1	Bomba de aire de cierre hidráulico para producir vacío, incluyendo base de placa, acoplamiento elástico, motor y switch.
10	1	Tanque de fierro, forrado de hule duro para la solución de ácido hidrofluosilícico.

NUMERO	CANTIDAD	DESCRIPCION
11	1	Ventilador para producir aire comprimido, con base de placa, acoplamiento elástico, motor y switch.
12	2	Bomba centrífuga, forrada de hule duro, para la solución pura, con base de placa, acoplamiento elástico, motor y switch. (Una bomba de reserva).
13	1	Tanque de madera para la solución de ácido hidrofluosilícico.
14	1	Tanque de madera para la solución de NaCl.
15	2	Tanque de precipitado, forrado de hule duro con la parte superior cilíndrica y la inferior cónica.
	2	Agitador de acero, forrado de hule duro.
	2	Motor de engranes con switch.
16	1	Centrífuga con botón de descarga; todas las partes en contacto con el producto, están forradas de hule duro, incluyendo el mecanismo del motor, el switch, tamiz, dispositivos de seguridad y accesorios.
17	1	Cámara secadora, incluyendo aislamiento, dispositivo de calor, aereación y todos los accesorios para el calentamiento del vapor.
	2	Carro de transportación para las plataformas.
	2	Juego de plataformas (o charolas de aluminio).
18	1	Tanque de madera para las aguas madres.
19	1	Juego de tubería y conexiones a prueba de ácidos para la interconexión de los aparatos antes mencionados.
20	1	Juego de tuberías y conexiones para agua y vapor.

CAPITULO V.

DESCRIPCION DE LA PLANTA Y CALCULO DEL EQUIPO PRINCIPAL.

Para la descripción del equipo a usarse en la Planta, se proponen unas modificaciones al equipo propuesto por la compañía "Zahn", con el fín de aprovechar equipo ya existente en la planta en estudio, bajando así los costos en inversión del mismo.

Estas modificaciones serían en el tipo de torre de absorción en el sistema de sedimentación y en el tipo de filtro usado por los Alemanes, además se agrega una recirculación de la solución para así aumentar la concentración de la misma y tener así una eficiencia mayor al formarse el fluosilicato de sodio.

Descripción de la Planta con las modificaciones antes mencionadas: El sistema es similar al usado por los Alemanes, sólo que el equipo empleado tiene algunas variaciones, siendo éstas las siguientes:

Los gases de desecho de la Planta de superfosfato entran a una torre de absorción con agua del tipo "P.A. CYCLONIC SCRUBBER", o sea del tipo de aspersores con una corriente de gases en forma de espiral, los gases que no son absorbidos se expulsan al exterior por medio de un ventilador que los conduce a una chimenea. La solución formada de ácido fluosilícico pasa a un tanque de sedimentación con capacidad de 15 000 litros; este tanque está provisto de bafles o mamparas que hacen un flujo muy lento, precipitándose al fondo las partículas de roca que traé consigo la solución y algo de sílice gelatinosa que se forma con el agua. Al salir una cantidad pequeñísima de materiales en suspensión por lo que el drenaje no sufre obstrucciones, pero periódicamente hay que limpiar la fosa.

fig. 3

Para la fabricación de el fluorsilicato de sodio se propone usar una segunda fosa de sedimentación para que ésta sea mas completa; esta fosa sería idéntica en tamaño y características a la primera.

Al final de el tanque antes mencionado, se encuentra la succión de una bomba que translada la solución a unos filtros de arena de tipo a presión cerrado y trabajando éstos intermitentemente para asi estar uno filtrando y el otro lavandose. (15)

Al salir la solución de estos filtros, se planea recircularla a la torre de absorción hasta que la solución tenga una concentración de 8% como se dispone de treinta mil litros de solución al 8%, entonces cada 1:30 a 1:45 horas se sacan 5000 litros de solución al 8% y se meten al tanque 5000 litros de agua, siendo así como se efectúan los ciclos de operación de la planta.

Los 5000 litros de solución al 8% pasan al tanque de reacción; este tanque es cilíndrico con fondo cónico provisto de agitación lenta y con una capacidad de 9000 litros.

A los 5000 litros de solución se le agregan 3000 litros de solución al 30% de cloruro de sodio y se deja agitando aproximadamente una o una y media horas después de los cuales se extraen las aguas madres y el precipitado se pasa a una centrífuga, en la cual el material pierde casi toda la solución además que en la misma centrífuga se le somete a varios lavados con agua pura.

De la centrífuga pasa a unas charolas que son parte integrante de un secador, del cual sale el producto terminado listo para su venta.

TORRE DE ABSORCION.

Existe actualmente en la planta de superfosfato una torre completamente nueva del tipo "P.A. CYCLONIC SCRUBBER" de un diseño propuesto por la "Chemical Construction Corporation of New York".

Esta torre está fabricada con madera resistente con un forro interior consistente en: una capa de fibra de vidrio, una capa de poliester y la última capa o sea donde va a estar en contacto la solución de ácido fluosilícico es de poliuretano.

Los gases penetran por la parte superior de la torre y se ponen en contacto con una cortina de agua formada por medio de unos aspersores, que se encuentran en la parte superior media de la misma; éstos aspersores trabajan a 70 psig. para pulverizar lo más finamente posible a la solución. Los gases al entrar en la torre, son desviados por medio de un deflector, el cual les proporciona cierta velocidad y sentido, haciendo que éstos sigan una especie de espiral dentro de ella, teniendo así un contacto más íntimo con la solución absorbedora.

Los gases que no son absorbidos, salen por la parte inferior de la torre, extraídos por medio de un ventilador.

La solución una vez que ha absorbido a los gases, es recolectada en la parte media de la torre, por un anillo canal que la conduce a la parte exterior de la misma.

Dimensiones:

La torre tiene una altura total de 4m.14cm. (13'7") y una altura interior de 3m.84cm. (12'7"); el diámetro interior es de 1m.37cm. (4'6"). A los 94 cm. (3'8") de altura, se encuentra la descarga de la solución que se efectúa por medio de un ducto cerrado, teniendo en su parte inferior un cierre hidráulico.

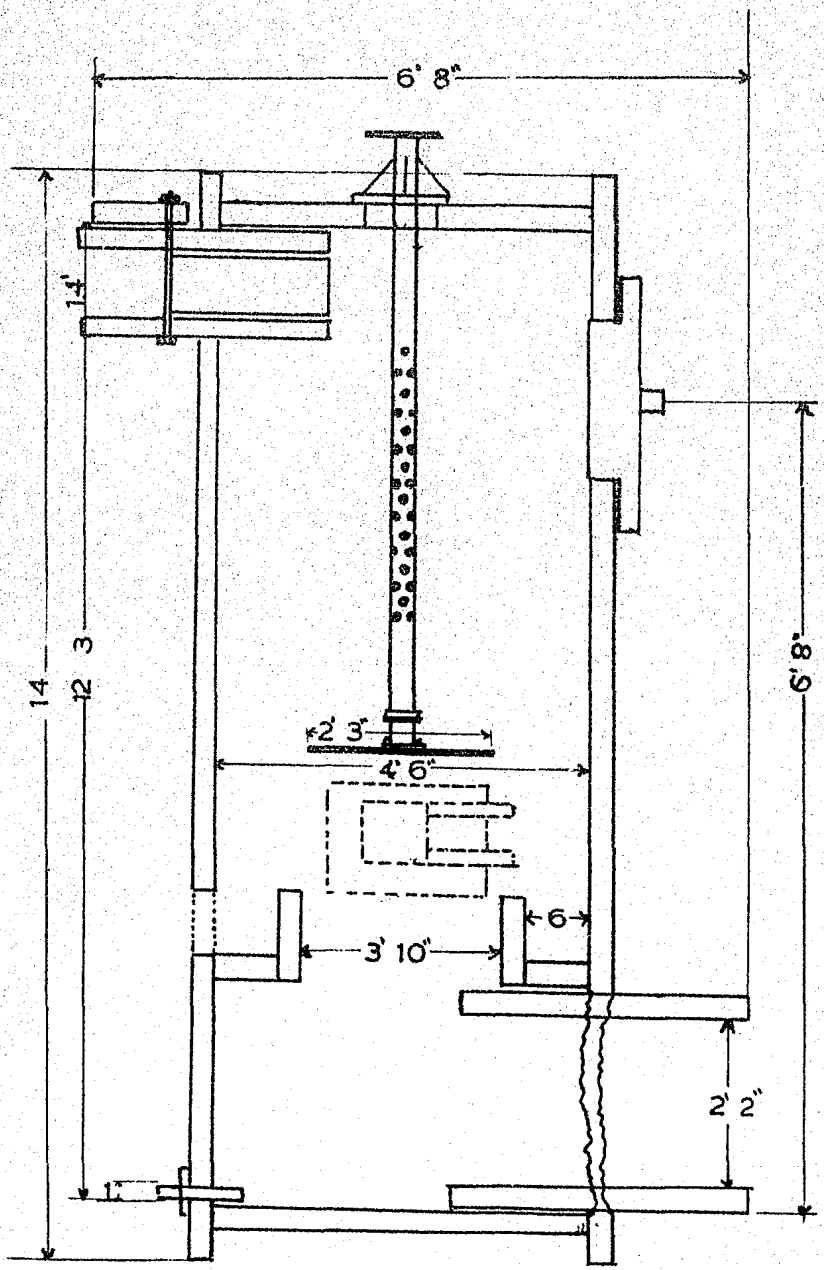
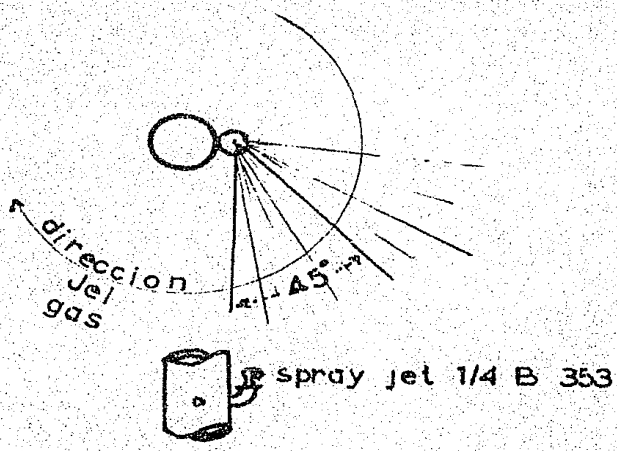


fig.4



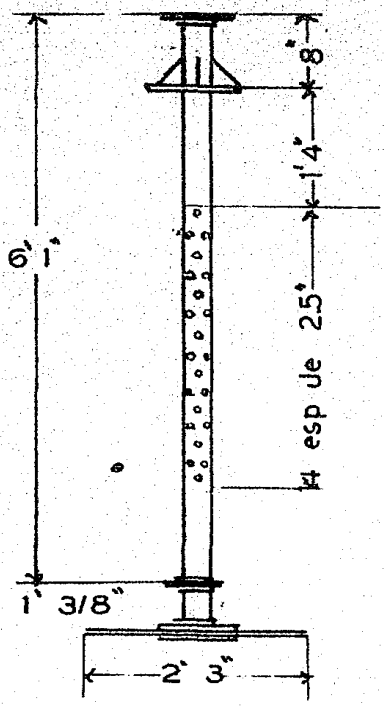


fig. 5

El conjunto de aspersores va montado en un tubo estandar de 5 cm.- (2"0 de diámetro y Cd. 40, en total son 56 aspersores en grupos anulares de- 4, o sea 14 anillos de 4 aspersores cada anillo, colocados alternativamente.

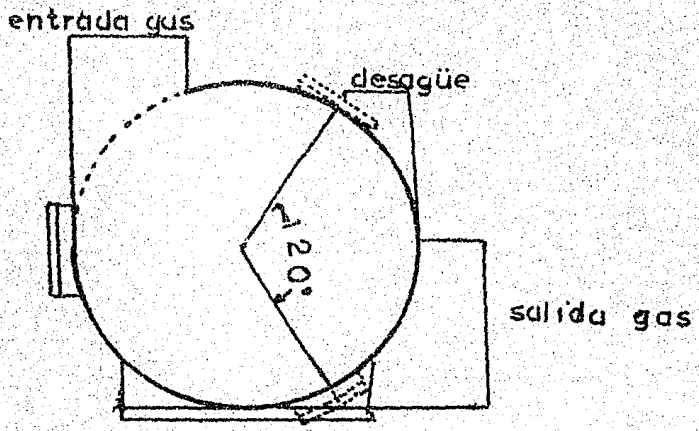
La torre tiene en su alrededor varios registros para facilitar la- limpieza de la misma, ya que las incrustaciones que sufre la torre son muy - frecuentes, por lo que se tiene que estar limpiando constantemente.

Todas las partes de acero de la torre son del tipo "Acero 304". -- Los aspersores y sus conexiones con el tubo son de una aleación de 15% de -- zinc y 85% de cobre.

Por los aspersores pasan 15 000 litros de solución cada hora, ab-- sorbiendose de 0.7 a 0.9% de ácido fluosilícico durante una hora en esos - - 15 000 litros.

Tanques de sedimentación:

De la torre la solución pasa a un primer- tanque de sedimentación, de 10 metros de largo por 2 de ancho y un metro de- profundidad, siendo la profundidad efectiva de 0.75 metros por lo que la ca- pacidad del tanque es de 15 000 litros, dentro del tanque existen unas mam-- paras o bafles de madera que forman tres cámaras de sedimentación, quedando- en la primera la mayor parte de los sólidos en suspensión que traé consigo la solución, bajando éstos en las otras dos. De este tanque pasa la solución a- uno gemelo, por lo que al final de éste traé consigo muy poca cantidad de -- sólidos en suspensión.



escala 3/8 = 1'0"

PLANO DE ORIENTACION

fig. 6

FILTRADO.

La solución al salir de los tanques de sedimentación, contiene un porcentaje bajo de sólidos en suspensión, que es necesario eliminar para lo cual se propone usar unos filtros de tipo de arena herméticos a presión, del tipo parecido a los que se usan en los tratamientos de aguas para calderas, se pidió información de estos filtros a la Compañía Hungerford and Terry, mandando datos acerca de éstos. (15)

Para un gasto de quince mil litros por hora de solución, se puede usar un filtro de 1.55 m. (5 pies) de altura total por 1.42 m. (4 pies 8 pulgadas) de diámetro. El lecho filtrante está compuesto de varias capas de material, la primera inferior es de graba de 3.1 cm. (1" 1/4") a 3.7 cm. (1" 1/2") de diámetro promedio. La segunda capa de 15 cm. (6") de altura, está compuesta de graba de 2.5 cm. a 1.25 cm. (1" a 1/2") de diámetro promedio. La tercera de 20 cm. (8") de altura de graba y arena de 0.156 cm. (1/16") a 0.072 cm. (1/32") diámetro promedio. La cuarta de 15 cm. (6") de altura de arena de 0.078 cm. (1/32") de diámetro promedio y la última o sea la superior, está formada de arena fina o sea menos de 0.078 cm. (1/32") de diámetro promedio de partícula.

El filtro trabaja a 70 psig y está probado hasta 105 psig. El material de que está construído es de acero forrado de hipalón en su parte interior. Las válvulas usadas en el sistema son marca Champión y la válvula principal es del tipo APV 400. Los medidores son marca "Wortington".

Funcionamiento.- La solución al filtrarse, penetra al filtro por la parte superior de éste, y es distribuída por una tubería dispuesta en forma de H con distribuciones en los extremos, la solución atravieza el medio filtrante y es recolectada en su parte inferior del mismo por medio de unos tubos porosos de Patente especial, los cuales la conducen al exterior.

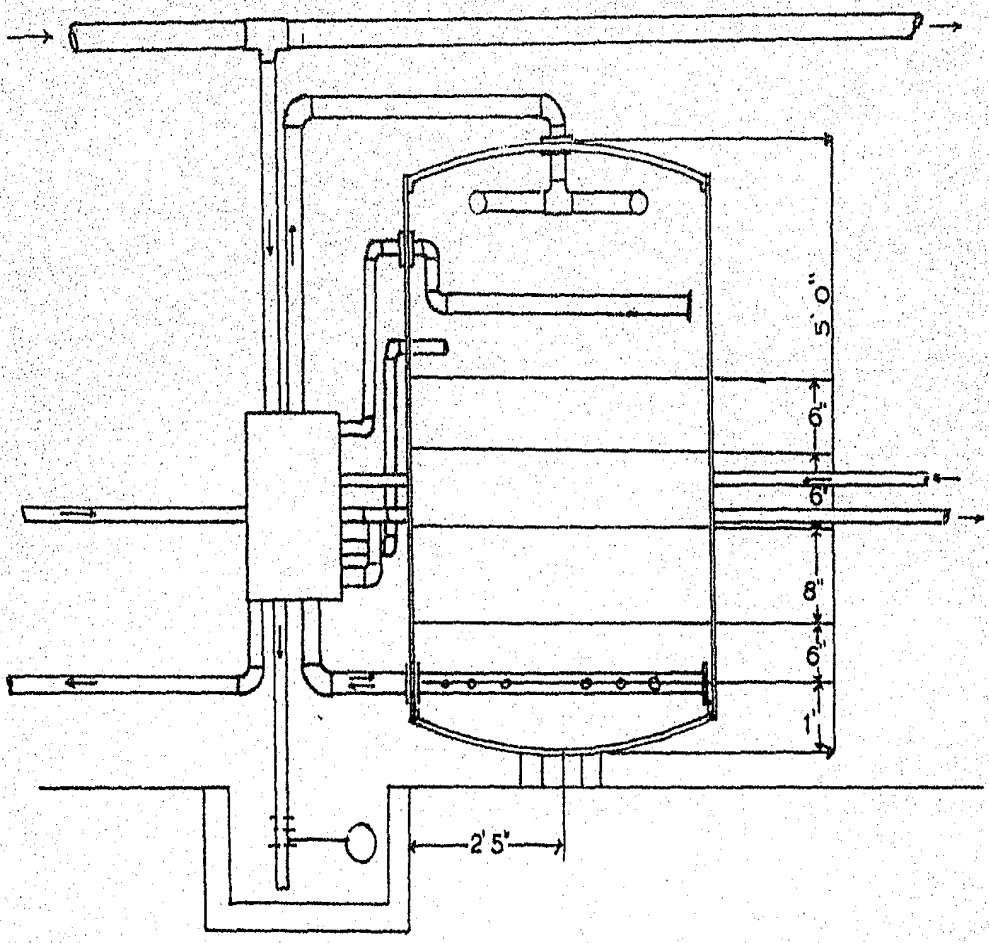


fig. 7

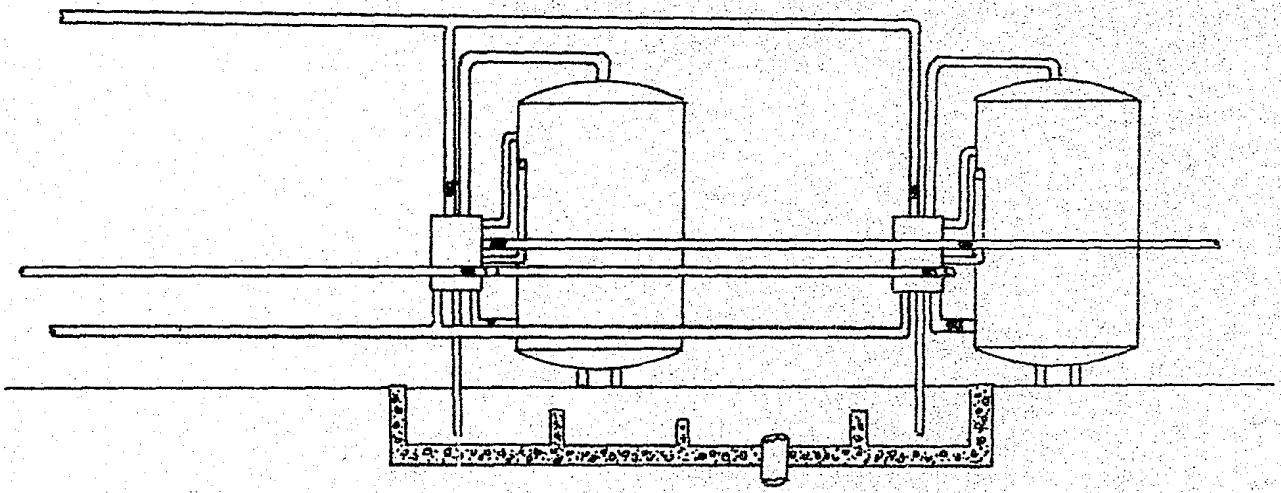


fig. 8

La presión de trabajo es de 70 psig, al obstruirse el medio filtrante por las suspensiones que traé consigo la solución, esta presión aumenta hasta 80 psig, entonces se acciona un mecanismo que corta la entrada de solución al filtro y abre la entrada del filtro número 2. Al cortase la entrada de la solución al filtro, automáticamente por la parte superior del filtro se inyecta aire, desalojando éste a los restos de solución que puedan quedar en el filtro, el tiempo que entra el aire es determinado por la práctica. Al cortarse la entrada de aire al filtro, por el fondo del mismo o sea por los tubos porosos penetra agua que va a lavar a contracorriente el medio filtrante, saliendo el agua de desecho por la parte superior del filtro, trabajando así alternativamente los dos filtros.

El costo de estos filtros es menor que el de uno rotativo para el mismo trabajo, además que su mantenimiento es pequeño en comparación al filtro rotativo propuesto por la compañía "Zahn".

Centrifugación.

La centrífuga que se va a usar es del tipo intermitente automática, accionado el sistema automático de carga y descarga neumáticamente. El diámetro de la cesta es de 50 centímetros y el material sufre en el interior de la centrífuga dos ciclos de lavado con agua; el motor empleado para el funcionamiento de la centrífuga es de 30 HP y 1200 R P M. según Perry pag. 1006 Fig 108.

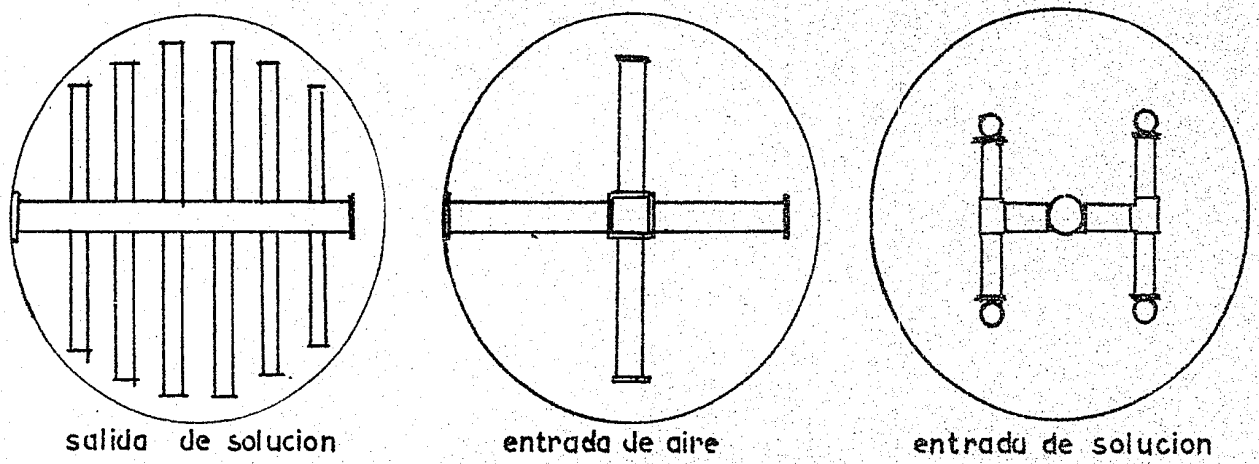


fig 9

POTENCIA DE LA BOMBA DE FILTRACION.

Efectuando un balance energético entre la toma y la descarga de un sistema, suponiendo que no hay acumulación de materia o de energía en ningún punto del mismo, y además que el flujo es aproximadamente isotérmico y el fluído es casi incompresible como es el caso de la solución a filtrar, la ecuación referida a la unidad de masa de fluído y expresada en unidades consistentes está dada por: (2)

$$-\bar{W} = \frac{\Delta p}{g} + \frac{\Delta(V^2)}{2\,g_c} + \frac{g}{g_c}\,\Delta Z + F_{Filtro} + I_w$$

I_w: energía disipada como frotamiento por unidad de masa de fluído que queda determinada por la ecuación de Fannig: (3)

$$I_w = \frac{4f\,g\,N\,V^2}{2\,g_c D}$$

f factor de frotamiento es función del número de Reynolds.

D Diámetro de la tubería.

Se seleccionó tubería de polivinilo de cédula 20 o sea que admite hasta 20 Kg/cm^2 y de .75 m (3 pulgadas) de diámetro exterior. Esta tubería se recomienda para evitar incrustaciones y para evitar el desgaste ácido ya que la solución que transporta es muy corrosiva y este tipo de tubo es muy resistente a la corrosión.

Datos para el cálculo de I_w:

a) Factor de frotamiento:

$$Re = \frac{D\,V\,g}{\mu}$$

de donde:

D int. = 2.9"

Area de F = 6.6 in^2.

ρ = 1.042 x 62.3 64.9 lb/ft^3.

$\mu = 2 \times .000672 = .001344$ lb/ft/sec.

V = velocidad de la solución.

Gasto = 0.148 ft^3/sec.

$$V = \frac{Q}{a}$$

$$V = \frac{0.148 \times 144}{6.6} = 3.22 \text{ ft/sec.}$$

$$Re = \frac{2.9 \times 3.22 \times 64.9}{12 \times 2 \times .000672} = 37\ 576$$

$$f = 0.0057 \text{ fig 27 pag 22 Walker}$$

Longitud de la tubería:

1.22 m. (4 ft) de la toma de la bomba, 2.75 m. (9ft) de altura de la bomba a los filtros 5.49 m. (18 ft) de longitud horizontal entre la toma de la bomba y entrada del filtro, 10.68 m. (35 ft) longitud equivalente a 7 codos de 90°, 1.52 m. (5 ft) longitud equivalente a una T 1.83 m. (6 ft) a 3 válvulas de compuerta totalmente abiertas 21.3 m. (70 ft) a una válvula de asiento y 9.76 m. (32 ft) de tubería aprox. para la alimentación de los filtros.

TOTAL = 61 m. (200 ft)

Sustituyendo valores se tiene:

$$I_w = \frac{4 \times 0.0057 \times 64.9 \times 200 \times (3.22)^2 \times 12}{64.4 \times 2.9} = 198 \text{ lb/ft}^2$$

Caída de presión en el filtro = 70 psig.

70 psig = 10080 lb/ft^2

$$F_{filtro} = \frac{10080}{64.9} = 157 \text{ ft}$$

Energía potencial:

AZ = 8 ft.

Energía cinetica:

Es despreciable por ser un valor muy pequeño.

Ap/g: No se tomó en cuenta la presión hidrostatica en la toma de la bomba pa-

ra dar un márgen de seguridad.

$\bar{W}$ = Trabajo de la bomba:

$$\bar{W} = 8 + \frac{198}{64.9} + 157 = 168 \text{ ft.}$$

$$\text{Potencia} = \frac{\bar{W}\, w}{550}$$

$$w = .148 \times 64.9$$

$$P = \frac{168 \times .148 \times 64.9}{550} = 2.91 \text{ HP}$$

Potencia real:

Considerando una eficiencia de la bomba de 50%

$$P_{real} = \frac{2.91}{50} = 5.7 \text{ HP}$$

La potencia consumida por el motor de una bomba del tipo centrífuga, con un gasto de 15 000 litros/hora hecha de "Duriron", es de 7.5 HP.

CALCULO DE LA BOMBA DE RECIRCULACION.

Como los aspersores de la torre trabajan a una presión de 70 psig o más y la caída de presión en la línea es muy pequeña y similar a la de la línea que alimenta los filtros, ya que esta línea también es de polietileno de tres pulgadas de diámetro exterior y cédula 20 para plástico, entonces se tienen condiciones muy semejantes a las de la bomba que alimenta los filtros, por lo que se seleccionó una bomba idéntica a ésta, o sea una bomba centrífuga con motor de 7.5 HP.

POTENCIA DE LA BOMBA DE SOLUCION DE CLORURO DE SODIO.

Para esta bomba se tiene una línea de fierro de 5 cm. (2") cd 40 con una longitud para los cálculos de 56.4 m. (185 pies), que corresponden a 30.5 m. (100 pies) de línea y tres codos de 90° y una válvula de compuerta totalmente abierta, además una válvula de asiento también totalmente abierta.

La altura a la que se va a elevar la solución, se encuentra a 11.6 m. (38 pies) del suelo, el gasto que se va a tener es de 0.148 ft^3/sec.

Datos para calcular I_w:

Diámetro: 2" cd 40

D. Interior: 2.067 in.

Area de flujo: 3.352 in^2.

Densidad: $1.22 \times 62.3 = 74.9\ lb/ft^3$

Viscosidad: 1.72 cp.

$Q = v \times A$

$$v = \frac{Q}{A} \quad : \quad v = \frac{0.148 \times 144}{3.356} = 6.35\ ft/sec.$$

Número de Reynolds:

$$Re = \frac{Dv\rho}{\mu}$$

$$Re = \frac{2.067 \times 6.35 \times 74.9}{12 \times 1.72 \times .000672} = 72\ 000$$

$f = 0.0058$ Fig 27 pag 22 Walker

$$I_W = \frac{4 \times 0.0058 \times 74.9 \times 185 \times (6.35)^2 \times 12}{64.4 \times 2.067} = 1180\ lb/ft^2$$

AZ = 40 ft.

Energía cinetica:

$$\frac{(6.35)^2}{64.4} = .62\ ft.$$

$$-\bar{W} = 40 + .62 + \frac{1180}{74.9} = 56.5\ ft.$$

$$Potencia = \frac{\bar{W} \times w}{550}$$

$$Potencia = \frac{56.5 \times .148 \times 74.9}{550} = 1.14\ HP$$

Potencia real con 60% de eficiencia:

$$P = \frac{1.14}{60} = 1.9\ HP$$

Se necesita una bomba de tipo centrífuga con un gasto de 0.148 ft^3/sec. y un motor de 2 HP de potencia.

CARACTERISTICAS DEL TANQUE DE DISOLUCION DE NaCl en H_2O.

a) Capacidad:

Se tomó como base que para cada ciclo de reacción con el ácido fluosilícico se van a necesitar aproximadamente 3000 litros de solución al 28% a 30% de NaCl, por lo que se seleccionó un tanque de una capacidad de disolución de 9000 litros, siendo las dimensiones de éste de 1.83 m. (6 pies) de diámetro por 2.75 m. (9 pies) de altura; este tanque se llena cada tres ciclos.

b) Potencia del agitador usado en la disolución de NaCl en agua.

$$p = \frac{\phi N^3 D_a^5 \rho}{g_c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

en donde:

P: potencia del agitador $(\frac{Kg.M.}{seg.})$

ϕ: coeficiente adimensional, es función del tipo de agitador y del número de Reynolds.

N: Velocidad del agitador.

D_a: Diámetro del agitador.

Densidad de la solución.

Determinación del factor ϕ:

$$R_e = \frac{D_a^2 N}{\mu} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

diámetro .5 metros

N = 300 r p m 5 r p s .

μ = .00176 Kg/m/seg a 18° C y 28%

ρ = 1200 Kg/m^3.

$$R_e = \frac{.5^2 \times 5 \times 1200}{.00176} = 850\ 000$$

ϕ = 2.1 ..... Brown pág. 532.

Sust. en (7):

$$P = \frac{2.1 \times 5^3 \times .5^5 \times 1200}{9.81} = 960 \frac{Kg\ m.}{seg.}$$

12.5 HP.

Eficiencia: 50%

Potencia del agitador = 25 HP.

TANQUE DE REACCION.

La capacidad del tanque de reacción está dada por la cantidad de solución de ácido fluosilícico y la cantidad de solución de cloruro de sodio que se va a agregar en cada ciclo. La suma de estas cantidades, arroja un total de 8 000 litros por lo que una capacidad estimada para el tanque de reacción de 9 000 litros se considera buena; las dimensiones del tanque son: 1.83 m. (6 pies) de diámetro por 2.75 m. (9 pies) de altura.

Cálculo del agitador:

La agitación debe ser lenta para que haya lugar a una precipitación de la sal formada en el fondo cónico del tanque. Se seleccionó una velocidad de 90 rpm por ser una velocidad adecuada para el tipo de agitación deseado. El tiempo de agitación es aproximadamente de una hora.

Diámetro del agitador=.45 Dato empírico.

$N = 90$ r p m $= 1.5$ r p s

$\rho = 1500$ Kg/m^3

$\mu = 0.002$ Kg/m/seg. estimada.

$$R_e = \frac{0.45^2 \times 1.5 \times 1500}{0.002} = 228\ 000$$

$\phi = 2.1$ ..... Brown pág. 532.

$$P = \frac{2.1 \times 1.5^3 \times 0.45^5 \times 1500}{9.81} = 198 \frac{\text{Kg m.}}{\text{seg.}}$$

$= 2.6$ HP

eficiencia 50%

4.3 HP

5HP. Seleccionado.

SECADOR.

El cálculo del secador es un cálculo aproximado para dar una idea del secador que se puede emplear y así tener una idea del costo del mismo.

La humedad con que entra el producto al secador, es de 8% y se quiere un producto final con una humedad de 1%, como el producto es un polvo muy fino, se le asigna un valor a g de 600 $lb/hr/ft^2$.

Como se carecen de datos de humedad crítica y de humedad de equilibrio, se suponen éstas de acuerdo con materiales de características parecidas, siendo éstas de 20% y 0.5% respectivamente.

En base seca tenemos:

$$W_o = \frac{8}{92} = 0.087$$

$$W_1 = \frac{1}{99} = 0.0101$$

$$W_E = \frac{.5}{99.5} = 0.005$$

$$W_c = \frac{20}{80} = 0.25$$

La cantidad de material en base seca es:

$$S = M_o(1 - W_o) = M_1 (1 - W_1) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

de donde $M_1 = 350$ lb/hr.

$$S = 350 (1 - 0.01) = 346.5 \text{ lb/hr.}$$

Se desea secar el material en 14 horas, teniendo un tiempo de dos horas para carga y descarga del secador, o sea un tiempo total de 16 horas, siendo este tiempo muy conveniente, ya que la planta de superfosfato solo trabaja 16 horas al día, de modo que la planta de fluosilicato sólo trabajaría ese tiempo.

Para calcular el tiempo de secado se tiene: (16)

$$\theta = \frac{1}{\frac{dW}{d\theta}}(W_o - W_c) + (W_c + W_E)\ \ln\frac{W_c - W_E}{W_1 - W_E} \quad \ldots\ldots\ldots(11)$$

En este caso tenemos que el término $W_o - W_c$ vale cero por lo que la fórmula queda de la siguiente manera:

$$\theta = \frac{1}{\frac{dW}{d\theta}}(W_c + W_E)\ \ln\frac{W_c - W_E}{W_1 - W_E} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(12)$$

de donde:

$$W_c + W_E = .25 + .005 = .255$$

$$\ln\frac{W_c - W_E}{W_1 - W_E} = \ln\frac{.25 - .005}{.01 - .005} = \ln\frac{.245}{.005} = \ln 49 = 3.9.$$

Sustituyendo en (12):

$$\theta = \frac{1}{\frac{dW}{d\theta}}\ .255 \times 3.9 = \frac{1}{\frac{dW}{d\theta}}\ .995 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(13)$$

Como el tiempo de secado deseado es de 14 horas, se tiene sustituyendo en (13):

$$14 = \frac{1}{\frac{dW}{d\theta}}\ .995. \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(14)$$

Despejando a $dW/d\theta$ de (14) se tiene:

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{.996}{14} = .071 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(15)$$

Como $dW/d\theta$ es igual a:

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{hc + hr\ (t-tw)}{L\rho A} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(16)$$

en donde $hc = 128\ g^{.8}$ .....(17)

como se tiene $g = 600$ lg/hr/ft^2. queda:

$$hc = .128 \times 600^{.8} = 2.17. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(18)$$

$hr = 1.9 \times 9 = 1.71$ .....Perry pag. 473.

La densidad es igual a 167 ft^3/lb

El valor es de 1030.

El valor de tw es de 115°F

El aire va a entrar a 230°F y va a ser calentado por vapor.

Sustituyendo estos valores en (16) se tiene:

$$\frac{dW}{d\theta} = .071 = \frac{(2.17 \quad 1.71)\ (230 - 115) \times 12}{167 \times L \times 1030} \quad \ldots\ldots\ldots(19)$$

Despejando a L y haciendo operaciones queda:

$$L = \frac{5350}{12382} = .43 \text{ in.}$$

De donde el espesor de las charolas es de .5 de pulgada.

La cantidad de material es:

$$R = \theta \times S \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(20)$$

De donde $\theta = 16$ horas; y $S = 347$ lb/hr.

Sustituyendo en (20)

$$R = 16 \times 347 = 5\ 500 \text{ lb} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(21).$$

$$\text{Area de las charolas} = \frac{R}{S \times L} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (22)$$

Sustituyendo valores:

$$\text{Area de charolas} = \frac{5\,500 \times 12}{167 \times .5} = 790\ ft^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (23)$$

Como se seleccionaron charolas de 3 x 3 pies o sea 9 pies cuadrados de superficie, se tiene:

$$\frac{790}{9} = 88 \text{ Charolas.}$$

El secador queda con las siguientes características:

88 Charolas de 3 x 3 pies x .5 pulgadas de altura.

Se necesitan dos juegos de charolas de alumino para estarse secando uno y el otro cargándose.

El costo aproximado de un secador de estas características completo es de $ 10 000 Dlls. (5) $ 130 000 00 M.N.

CAPITULO VI.

MERCADO Y PRECIOS.

Dado que en México no se produce fluosilicato de sodio, el índice de la demanda y el consumo en el País está determinado por las importaciones efectuadas en los últimos años y que fueron tomadas del Anuario de Importaciones y Exportaciones de la Secretaría de Industria y Comercio, desde el año de 1956 hasta el mes de abril de 1961.

IMPORTACION DE FLUORSILICATO DE SODIO.

FRAC. ARANC.	PAIS.	KILOS BRUTO		VALOR EN PESOS.	
		1956	1957	1956	1957
500.30.12	Total	128 556	385 897	317 124	725 077
"	Alemania		11 893		19 838
"	Checoslov.		48 567		77 699
"	Dinamarca.		5 000		3 964
"	U.S.A.	87 396	215 109	213 911	477 136
"	P. Bajos.	41 200	105 328	103 215	146 440
		1958	1959	1958	1959
"	Total	225 650	374 975	285 002	455 468
"	Alemania.	50 500	5 300	68 750	3 297
"	Dinamarca.		10 000		8 397
"	U.S.A.	64 358	167 471	60 404	265 938
"	Italia.		4		8
"	P. Bajos.	135 750	141 900	145 513	149 780
"	Polonia.	13 242	30 300	10 335	28 048
		1960		1960	
"	Total	400 618		463 066	

IMPORTACION DE FLUOSILICATO DE SODIO.

FRAC. ARANC.	PAIS	KILOS BRUTO 1960	VALOR PESOS 1960
500.30.12	Alemania	10 000	10 435
"	Dinamarca	80 150	79 564
"	U.S.A.	56 868	103 189
"	Países Bajos	223 250	239 966
"	Polonia	30 350	29 872

Importación hasta el mes de abril de 1961:

Enero.....	86 298 Kg.
Febrero.....	35 526 "
Marzo.....	20 000 "
Abril.....	66 000 "
T O T A L :	217 824 Kg.

Los principales países exportadores de fluosilicato de sodio en México, fueron los Países Bajos, Estados Unidos de Norteamérica y Alemania.

El precio de venta del fluosilicato de sodio tomado del último número del Oil Paint and Drug Reporter, es de $1.79 M.N. el kilogramo en furgón completo.

CAPITULO VII.

ESTUDIO ECONOMICO. I

A continuación se expone un estudio económico usando el equipo --- propuesto por la casa "Zahn" de Alemania, con un costo aproximado de - - - $ 589 500.00 M.N.

Para efecto del estudio económico, se va a usar una capacidad de - producción de la planta un poco menor para dar un margen de seguridad, de- 744 toneladas por año se va a suponer una producción de 720 toneladas de - fluosilicato de sodio por año.

AMORTIZACION Y COSTOS DE PRODUCCION EN MONEDA NACIONAL.

1.-AMORTIZACION:

Costo aproximado del equipo, construyendo parte en el País.....	$ 589 500.00
Instalación del equipo: 30% de su costo..	176 850.00
Transporte, seguro y gastos: 10% de su -- costo.....	58 950.00
Edificio y almacén.....	150 000.00
T O T A L :	$ 975 300.00

COSTOS DE PRODUCCION.

Se adjunta cuadro anexo.

Para la determinación de diversos conceptos que intervienen en el- costo de producción, se tomarán en cuenta datos proporcionados por fabricantes de este tipo de plantas, cálculos estequiometricos y - costos de mano de obra y mantenimiento que rigen en nuestro medio.

Arrojando las siguientes cantidades:

CARGOS FIJOS, M.N. ---------- $ 293.30

COSTOS DE PRODUCCION ---------- $ 611.90

Costo toal del fluorsilicato de

sodio..... $ 905.20/ton.

COSTOS DE PRODUCCION Y CARGOS FIJOS DE LA PLANTA

DE FLUORSILICATO DE SODIO.

Recuperación de los compuestos de fluor de la planta de Superfosfato.

(Costo por tonelada).

Capacidad de la planta,	ton/dia	2.5
Producción anual	ton.	720.0
Inversión total	M.N.	$ 975 300.00

Cargos fijos:

Depreciación: 6.6% anual sobre la inversión.	$ 89.30
Amortización: 10% anual.	136.00
Réditos del capital: 5% anual.	68.00
Total de cargos fijos M.N.	$ 293.30

Costos de producción:	Cantidad	Precio unitario	Total	
Cloruro de sodio, ton.	0.62	$ 500.00	$ 310.00	
Energía eléctrica, kwhr.	356kwhr	.20	71.20	
Vapor, ton.	1	12.00	12.00	
Materiales de operación.			5.70	
Mano de obra y supervisión.			102.00	
Laboratorio.			20.00	
Mantenimiento, conservación, Instrumentos y Refacciones: 5% sobre el valor del equipo.			41.00	
Gastos indirectos, prestaciones y gratificaciones.			50.00	
Total de costos de producción:			$ 611.90	$ 611.90
			COSTO TOTAL:.....	$ 905.20

CONCLUSIONES ECONOMICAS.

1.- La demanda que hasta el año de 1960 se ha tenido en el País,- es inferior a la cantidad factible de producirse en la planta en estudio.

Consumo en el año de 1960	400 618 Kg.
Producción anual factible	720 000 "
Diferencia entre la producción y el consumo:	319 382 Kgs.

Es de esperarse, que dado la demanda de fluosilicato de sodio en- el año de 1960 con respecto al año anterior, fué de 25 653 kilos, y que- la diferencia entre el año de 1960 en su totalidad y cuatro meses del año de 1961, es de 182 594 kilos al final del año de 1961 la diferencia con - respecto al año de 1960 va a ser mucho mayor que la anterior, por lo que- se deduce que el consumo de fluosilicato de sodio va en aumento.

2.- Si se comparan los precios de venta del fluosilicato de sodio con el costo de fabricación obtenido, se llega a la conclusión de que si- es factible su fabricación en la planta en estudio.

3.- Este estudio económico está hecho en base a comprar la tota-- lidad del equipo para la fabricación del fluosilicato de sodio.

CAPITULO VII

Estudio Económico II, aprovechando el equipo existente en la Planta y haciendo modificaciones al equipo propuesto por "Zahn".

Costo del equipo empleado:

1.- Dos bombas de tipo centrífuga, hechas de "Duriron" con motor de 10 HP, base metálica y switch, c/u. .....$ 9 000 00

(Una de repuesto).....$ 9 000 00

2.- Un tanque de sedimentación de concreto de 10 x 2 x 1 metros con sistema de bafles separadores..... $ 5 000 00

3.- Dos filtros de acero forrados interiormente de hipalón, con lecho de arena y graba, accesorios y controles automáticos completos..... $ 90 000 00

4.- Bomba de alimentación y recirculación de la solución filtrada, de tipo centrífuga y "Duriron" con motor de 7.5 HP, base metálica y switch..... $ 7 500 00

5.- Tanque de reacción de lámina de acero A H M S A de 1/4" de espesor, forrado de hipalón, con una capacidad de 9000 litros, con fondo cónico con descarga y estructura de sostén de 10 metros de altura..... $ 10 000 00

6.- Un agitador forrado de hipalón de un impulsor de tres paletas con motor reductor de 5 HP de 1450 a 90 rpm, con soporte y switch..... $ 10 000 00

Otro igual..... $ 10 000 00

7.- Una centrífuga automática, con canasta de 50 centímetros de diámetro y motor de 30 HP y 1200 rpm, -- con sus accesorios completos..... $ 30 000 00

8.- Un secador de 88 charolas de aluminio de 3' x 3' x .5", con un juego extra y accesorios completos.... $ 130 000 00

9.- Tanque de disolución de NaCl de acero de 1/4" de espesor, de 9 000 litros de capacidad..... $ 5 000 00

10.- Un agitador de un impulsor de tres paletas con- motor reductor de 25 HP de 1450 a 300 rpm, soporte y switch..... $ 18 000 00

11.- Bomba de tipo centrífuga, con un gasto de - - - .148 ft^3/sec. y motor de 2 HP..... $ 5 000 00

12.- Tubería, válvulas y accesorios..... $ 5 500 00

T O T A L :- $ 354 000 00

AMORTIZACION Y COSTOS DE PRODUCCION EN MONEDA NACIONAL.

AMORTIZACION:

Costo del equipo.....	$ 354 000 00
Instalación del equipo 30% de su costo.....	$ 106 000 00
Transporte, seguro y gastos; 10% de su costo.....	$ 35 400 00
Edificio y almacén.....	$ 150 000 00
T O T A L:	$ 645 400 00

COSTOS DE PRODUCCION.

Se adjunta cuadro anexo.

Para la determinación de diversos conceptos que intervienen en el costo de producción, se tomarán en cuenta datos proporcionados por fabricantes de este tipo de plantas, cálculos estequiométricos y costos de mano de obra y Mantenimiento que rigen en nuestro medio. Arrojando las siguientes cantidades:

CARGOS FIJOS. M.N. ----------$ 192.50

COSTOS DE PRODUCCION.----------$ 605.20

Costo total del fluorsilicato de - - sodio.....$ 797.70/ton.

Capacidad de la planta, ton/dia	2.5
Producción anual Ton.	720.0
Inversión total.	$645 400.00

Cargos fijos:

Depreciación: 6.6% anual sobre inversión.	$ 59.00
Amortización 10% anual.	$ 89.00
Réditos del capital 5% amual.	$ 44.50
Total de cargos fijos M.N.	$ 192.50

Costos de producción:	Cantidad	Precio unitario	Total	
Cloruro de sodio ton.	0.62	$ 500.00	$ 310.00	
Energía eléctrica Kwh	94	.20	18.50	
Vapor, Ton.	3	12.00	36.00	
Materiales de operación			5.70	
Mano de obra y supervisión.			102.00	
Laboratorio.			20.00	
Mantenimiento, conservación, instrumentos y refacciones,- 11.5% sobre costo del equipo			41.00	
Gastos indirectos, prestaciones y gratificaciones.			50.00	
Total de costos de producción:			$ 605.20	$ 605.20
			COSTO TOTAL:	$ 797.70

CONCLUSIONES.

Se hicieron dos estudios económicos, uno de ellos es comprado todo el equipo y el otro aprovechando parte del equipo existente en la planta y haciendo unas pequeñas modificaciones.

En el primer caso, la tonelada de fluorsilicato de sodio costaba $ 905.20 y en el segundo $ 797.70.

Como se puede apreciar por estos resultados, en ambos casos es -- factible el fluosilicato de sodio, sólo que en el segundo se obtendrá -- una ganacia mayor que en el primero.

Las ventajas que presenta usar el primero o segundo tipo de fa-- bricación, son sólo económicas, ya que la calidad del producto final es - la misma en los dos casos.

Al usar el segundo caso, o sea el de aprovechar parte del equipo existente y hacer ciertas modificaciones, representa un ahorro de - - - - $ 289 900 00 en la inversión del equipo.

BIBLIOGRAFIA:

1.- PERRY J.H. "Chemical Engineers Handbook" 3a. Ed. McGraw Hill Book Company, Inc., New York (1950).

2.- BROWN G.G. "Operaciones Básicas de la Ingeniería Química" -- Manuel Marín y Cía. Ed. Barcelona (1956).

3.- WALKER H.W.
LEWWIS K.W.
Mc ADAMS H.W.
GUILLILAND R.E. "Principles of Chemical Engineering" 3a. Ed.- -- McGraw Hill Book Company, Inc., New York (1937).

4.- KERN Q.D. "Process Heat Transfer" McGraw Hill Book & Co. - New York (1950).

5.- ARIES S.R. Y
NEWTON D.R. "Chemical Engineering Cost Estimation", McGraw - Hill Book Company, New York (1955).

6.- ULIMANN F. "Enciclopedia de Química Industrial" Sec VI tomo X.Gustavo Colli, S.A. (1958).

7.- SIMONS J.H. "Fluorine Chemistry" Vol I, II, Academic Press - inc Publishers New York, N.Y. (1950).

8.- K.P. JACOB
N.L. MAKSHAL
D.S. REYNOLDS
T.H. TREMEARE "Costitution and Properites of Superfosfate" Industrial and Engineering Chemistry 34. jun.1942.

9.- E. CRIVELLI "Belancio del fluore nella produzzione dei fluor silicato in le acqua di lavaggio dei gas di - -- impacto dei perfosfati" Revista Mensile Per la - Diffusione de la cultura Chimica. Maggio 1947 #5.

10.- LEITES R.
GOROVI C. "Purificación de los gases fluorados del aire expulsado a la atmósfera en la producción de superfosfato". Sección de Higiene del Instituto OBUJ.- bajo la direc. del Prof. Z.B. SMELYANSKI.U.R.S.S.

11.- ROMERO A. Breve Historia de la fertilización en México. Boletín de Guanos y Fertilizantes de México. Año I. Núm. 1. (1954).

12.- SANFOUCHE A. Les Engrais Phosphates. Dunod París 1947.

13.- WAGGNAN W.H. Phosphoric acid Phosphates and phosphates fertilizers. Monograph Series # 37 A.C.S. Reinhold New - York 1952.

14.- The "DURIRON" Bulletin M/8 Dayton Ohio U.S.A.

15.- HUNGERFORD & TERRY INC. Manufacturers of Water Treating Plants. Clayton - New Jersey, U.S.A.

16.- URBINA A. INGENIERIA QUIMICA. SEGUNDO CURSO. Tomo II. Ed. - C.Q. 1958. México.

17.- ANUARIO DE IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES DE LA -- SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO. 1956-1961. -- México.