Dr. Francisco Javier Wong Cabanillas
Editor & Compilador

SISTEMAS DE MANUFACTURA

PRIMERA EDICION MMXIX

Lima 2018

SISTEMAS
DE
MANUFACTURA
2018

SISTEMAS
DE
MANUFACTURA
2018

Dr. Francisco Javier Wong Cabanillas
EDITOR & COMPILADOR

Sistemas de Manufactura

Editor: Dr. Francisco Javier Wong Cabanillas

Dirección: Av. El Retablo 808 2do. Piso Urb. El Retablo, Comas. Lima-Perú

Correo electrónico: fjavierwongc@yahoo.es

Compilador: Dr. Francisco Javier Wong Cabanillas

Diseño y Redacción: Bach. Carlos Alberto Vega Vidal

ISBN: 978-612-00-4352-3

Primera edición digital: diciembre 2018

Libro electrónico disponible en: http://ctscafe.pe

Tecnologías disponibles para la producción del ácido fosfórico en el Perú

Ing. Juan Cancio Suarez
Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
Correo electrónico: juan.suarez7@unmsm.edu.pe

Resumen: El Perú viene exportando anualmente 3.9 millones de toneladas de concentrado de roca fosfórica de los yacimientos sedimentarios de Bayóvar, el concentrado de roca fosfórica es materia prima para la producción del ácido fosfórico y otros fertilizantes fosfatados.
El presente artículo brinda una revisión conceptual de las distintas tecnologías empleadas en el mundo para la fabricación del ácido fosfórico (H3PO4).

Palabras claves: Ácido fosfórico/ Roca fosfórica.

Abstract: Peru annually exports 3.9 million tons of phosphate rock concentrate from sedimentary deposits of Bayovar, this phosphate rock concentrate is raw material for the production of phosphoric acid and other phosphate fertilizers.
This article offers a conceptual review of the different technologies used in the world for the manufacture of phosphoric acid (H3PO4).

Keywords: Phosphoric acid/ Phosphoric rock.

1. Introducción

En el año de 1777 Karl Wihelm Scheele y Johan Gottlieb Gahn descubrieron el ácido fosfórico aplicando ácido nítrico sobre cenizas de hueso, pero este no tuvo aplicación industrial. En el año de 1,840 el alemán Justos Von Liebig en su libro "Química Orgánica y su aplicación en la agricultura y filosofía" indica el interés de utilizar el ácido fosfórico como fertilizante.
De acuerdo a Chaabouni, et al (2014) El ácido fosfórico es un importante producto químico intermedio que se utiliza principalmente para la fabricación de fertilizantes.
Las características principales del ácido fosfórico es que en su forma cristalina es un sólido puro, inodoro, de color blanco y en su forma líquida el ácido fosfórico es transparente, incoloro y viscoso dependiendo de la temperatura y de la concentración del P2O5.

2. Material y métodos: Planeamiento del estudio

La mayor cantidad de ácido fosfórico consumido en el Perú es importado, el Perú tiene los recursos necesarios para producir este compuesto químico que es utilizado básicamente en la industria de fertilizantes y productos de limpieza.
El Problema de investigación surge como interrogante en realizar una revisión literaria de las tecnologías existentes en la producción de ácido fosfórico.

3. Bases teóricas en la producción del ácido fosfórico

En el mundo, los yacimiento ricos en fosfatos están siendo reemplazados gradualmente con yacimientos de minerales que contienen todo tipo de impurezas tales como dolomita, materia orgánica, carbonatos, silicatos, cloruros y otras sustancias representando un reto para la transformación de las tecnologías tradicionales (Prud'homme, 2010).
Todos los nuevos procesos tecnológicos son impulsados por las altas impurezas de los yacimientos (stock), presentando una serie de desafíos a las técnicas de procesamiento tradicionales. Cuerpos de mineral de menor ley y recursos secundarios, aunque exhibiendo muy diferentes características físicas y químicas son abordados con novedosas soluciones de proceso que comparten ciertas características: minimiza la concentración de contaminantes y la alta eficiencia de los materiales (Hermann et al. 2014)
Finalmente, los esfuerzos generalizados para recuperación de recursos secundarios de los fosfatos, implican nuevos procesos y productos que gradualmente, pueden influir en el mercado de fertilizantes (Hermann et al. 2014).
En la tabla 1 se presentan un resumen de los procesos existentes y nuevos en la fabricación del ácido fosfórico:

Tabla N°1: Procesos en la fabricación del ácido fosfórico

	Ácido fosfórico por vía húmeda	**Ácido fosfórico por vía térmica**
Procesos actuales	Utilizando Ácido Sulfúrico	Horno eléctrico
		Alto horno
Procesos innovadores	Utilizando Ácido Clorhídrico	Horno Rotatorio

Fuente: Elaboración propia, Hermann, L. (2014, November). A review of innovations in mineral fertilizer production. In World Fertilizer Congress (Vol. 16, p. 105).

3.1 Procesos actuales

A. Proceso por vía húmeda utilizando acido sulfúrico

De acuerdo a Hermann (2014), en el mundo aproximadamente el 96% de las rocas fosfatadas son procesadas. Más del 90% son acidulados por la ruta química húmeda: convertida con ácido sulfúrico a ácido fosfórico (72-78%), tratado con ácido sulfúrico a superfosfato simple y parcialmente acidulado (10-14%) o convertido con nitrógeno a nitrofosfatos (2-4%).
De acuerdo a Chaabouni et. al (2014) La tecnología de ácido fosfórico (H_3PO_4) del proceso húmedo comprende esencialmente el ataque de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de la roca fosfórica ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) y la separación del ácido fosfórico de los cristales del sulfato de calcio resultante de la reacción.
De acuerdo a Becker (1983) tanto el ataque como la separación, que se efectúa por filtración, se ven considerablemente afectados por la naturaleza del mineral y sus impurezas. Además

del fosfato de calcio, los minerales de fosfato contienen 10-15 impurezas principales y otros 16 oligoelementos.

La reacción importante que ocurre en la producción del ácido fosfórico por vía húmeda es la siguiente:

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 10\ H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 10\ CaSO_4.nH_2O + 6\ H_3PO_4 + 2\ HF.$

Para Pereira (2003) Las condiciones operativas en el valor de los diversos parámetros (temperatura, concentración de ácido) en la producción del yeso ($CaSO_4.nH_2O$) definen el proceso:

- n = 0 formación de anhidrita $CaSO_4$ (50 - 55% P_2O_5 a 120 - 130 ºC)
- n = 0.5 formación de hemidrita $CaSO_4.1/2H_2O$ (40 - 45% P_2O_5 a 20 -100 ºC)
- n = 2 formación de dihidrita $CaSO_4.2\ H_2O$ (30 - 32% P_2O_5 a 67 - 78 ºC)

De acuerdo Sluis (1987) Las tecnologías existentes en la fabricación del ácido por vía húmeda utilizando el ácido sulfúrico son anhidrita ($CaSO_4$) "AH", hemidrato ($CaSO_4.1/2H_2O$) "HH" y dihidrato ($CaSO_4.\ 2H_2O$) "DH", los cuales son descritos en la tabla 2

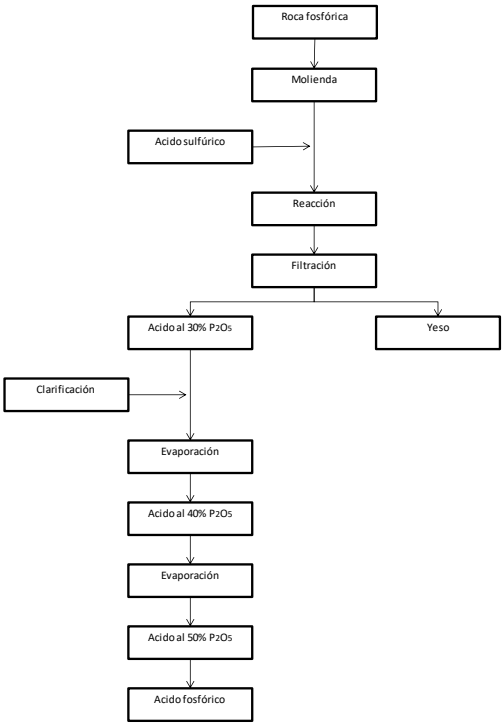
Tabla N°2: Procesos húmedos utilizando el ácido sulfúrico

Proceso	**Temperatura (ºC)**	**Concentración % P_2O_5**	**Compañía / Nombre**
Dihidrato (DH)	70 – 85	28 – 32	Prayon, Jacobs Dorco, SIAPE Kellog -Lopker, Norsk Hidro, IITPIC, Rhone Poulenc
Hemidrato (HD)	90 – 100	35 – 50	Norsk Hydro, Jacobs Dorco, Occidental
DH / HH Doble filtración	Etapa 1: 65 – 70 Etapa 2: 95 – 100	35 – 38	Prayon
HH / DH Simple filtración	Etapa 1: 90 – 100 Etapa 2: 55 – 65	30 – 32	Nippon Kokan, Nissan Mitsubishi
HH / DH Doble filtración	90 – 100	30 – 50	Singmaster & Breyer, Norsk Hydro, Nissan, Nippon Kokan
Anhidrita (AH)	100 – 240	40 – 50	Nordengren

Fuente: Sier van der Sluis Clean Technology Phosphoric acid process (1987).

En la figura Nº 1 se muestra el diagrama de flujo de la tecnología dihidrato para la producción del ácido fosfórico (H_3PO_4) utilizando como materia prima la roca fosfórica ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) y al ácido sulfúrico (H_2SO_4) como reactivo.

Figura N°1: Esquema principal del proceso dihihidrato.



Fuente: Becker P. (1989) Phosphates and Phosphoric acid. Raw Materials, technology and economic of the wet process, Marcel Dekker, Inc, Second Edition.

B. Proceso por vía térmica

Menos del 5 % se transforma mediante un proceso térmico, que se produce a partir de cloruros, óxidos y sulfuros actuando como punto de entrada para producir ácido fosfórico de alto grado (Hermann et al, 2014).

a) Proceso de Horno eléctrico.

El proceso de arco eléctrico tradicional, que se usa en los Estados Unidos, China, Vietnam y Kazajstán, consta de dos pasos: El primer paso es una aglomeración de la roca a 1.500°C produciendo fragmentos de hasta 10 cm de tamaño o una granulación húmeda con una carpeta de arcilla, seguida por una fase de calentamiento a 800° que produce pellets de 1-2 cm de diámetro. Este paso también sirve para eliminar los carbonatos y sulfatos que son perjudiciales para el uso de energía en el subsiguiente proceso de horno de arco eléctrico (Hermann et al, 2014).

Los pellets de roca fosfórica mezclado con coque como agente reductor y roca de sílice (SiO_2) para la formación de escoria. La mezcla se alimenta a un horno calentado a 1,500°C por medio de resistencia eléctrica. Bajo estas condiciones, el fosfato se reduce a fosforo gaseoso (P_4) que sale del horno junto con el subproducto monóxido de carbono (CO) y algo de polvo. El polvo se retira en un precipitador electroestático y tras la calcinación el fosforo gaseoso (P_4) se condensa en líquido formado el ácido fosfórico.

El óxido de calcio que se deja en el horno después de que los fosfatos han reaccionado, se combina con la roca de sílice (SiO_2) para formar una escoria líquida, que es directamente enfriado con agua. Este material puede ser utilizado como material de construcción de carretera.

El hierro, presente como impureza en la roca, se reduce también en el horno, formando una escoria ferrofosforica que contiene aproximadamente el 75 % de

fierro y 25 % de fosforo con pequeñas cantidades de otros metales. Este es usado como un aditivo de acero (Hermann et al, 2014).

b) Proceso de Alto horno.

Esta tecnología nacida en Estados Unidos fue utilizada comercialmente por Victor Chemical Works entre 1929 y 1938. El proceso de fabricación del ácido fosfórico por el proceso de alto horno se realizaba utilizando sílice (SiO_2) y coque (carbón) con una relación molar apropiada. En estos equipos se liberará el fosforo (P_2) para luego continuar con la oxidación a P_2O_5 y finalmente con la hidratación a H_3PO_4.

3.2 Procesos innovadores

Aunque la invención y desarrollo inicial de la mayoría de los procesos se presentan a continuación se remonta a las últimas décadas del siglo pasado, sólo recientemente han atraído inversiones correspondientes en piloto y pequeñas plantas industriales. Esto puede deberse en gran parte a los recientes cambios en la geología, marco ambiental y económica de la minería y el procesamiento de fosfato (Hermann et al, 2014).

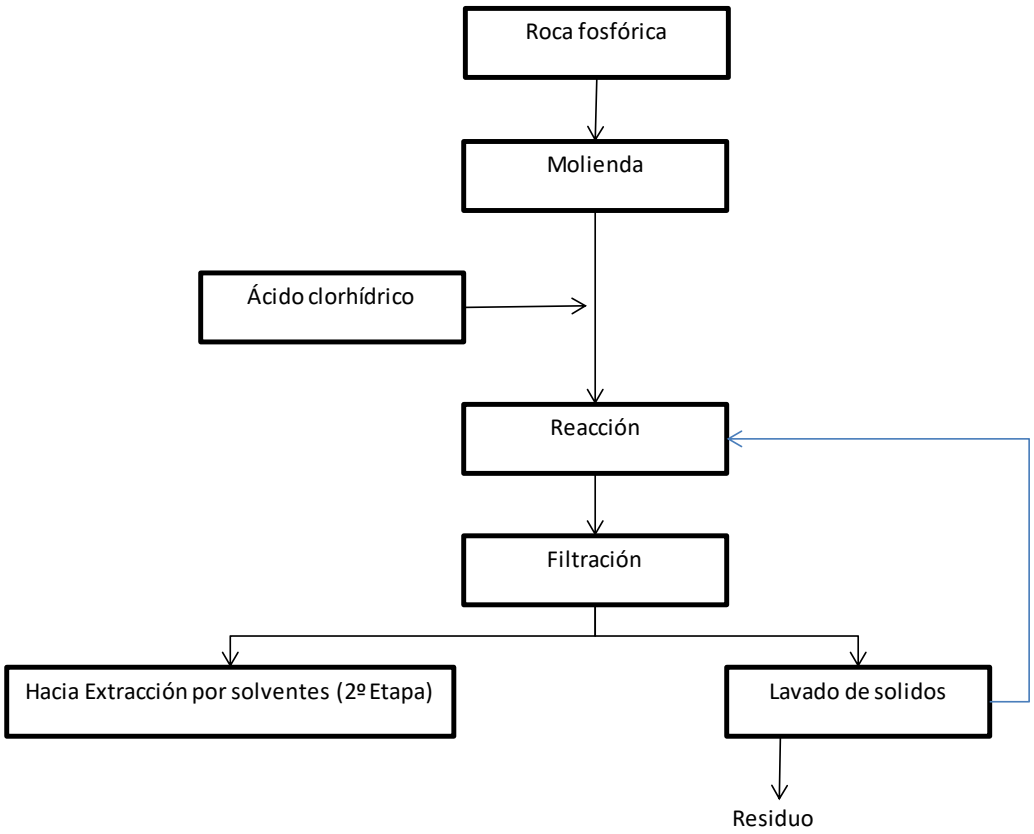
a) Proceso Húmedo utilizando Ácido Clorhídrico

La representación de la acidulacion de la roca fosfórica ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) utilizando ácido clorhídrico (HCl) para la formación del ácido fosfórico (H_3PO_4) puede ser representado en la siguiente reacción

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 20\ HCl \rightarrow 6\ H_3PO_4 + 10\ CaCl_2 + 2\ HF$$

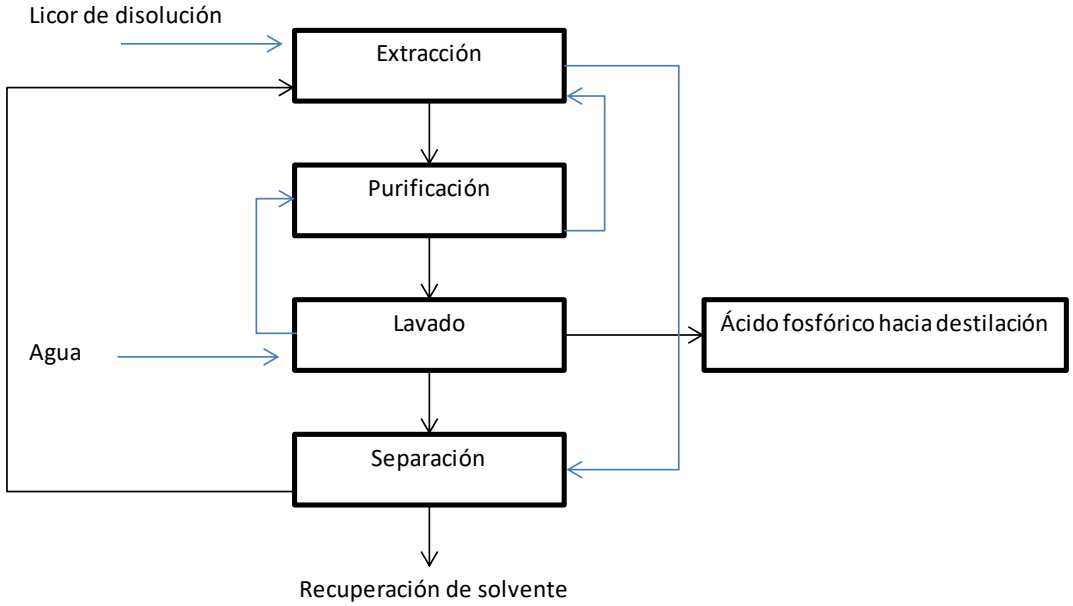
El proceso ocurre en dos etapas: En la primera etapa es la digestión directa de la roca fosfórico con el ácido clorhídrico (figura 2). En la segunda etapa el ácido fosfórico puede ser separado del cloruro de calcio mediante extracción por solventes con alcoholes que contienen un mix de C_4 y C_5 (figura 3).

Figura N°2: Diagrama de flujo de la Primera etapa de digestión de roca fosfórica



Fuente: Sier van der Sluis Clean Technology Phosphoric acid process (1987).

Figura N°3: Diagrama de flujo de la Segunda Etapa de Extracción por solvente



Fuente: Sier van der Sluis Clean Technology Phosphoric acid process (1987).

Una de las ventajas importantes de este proceso es que reduce el nivel de impurezas obteniendo concentrados de ácido fosfórico mayor a 50% P_2O_5 y como desventaja es la alta corrosión de los equipos de planta.

b) Proceso Térmico utilizando el horno rotatorio

Los materiales como la roca fosfórica ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) la roca de sílice (SiO2) y el coque (C) son finamente molidos como preparación mecánica luego se producen pellets y estos son alimentados al horno rotatorio que se encuentra entren1200 a 1400 ºC,

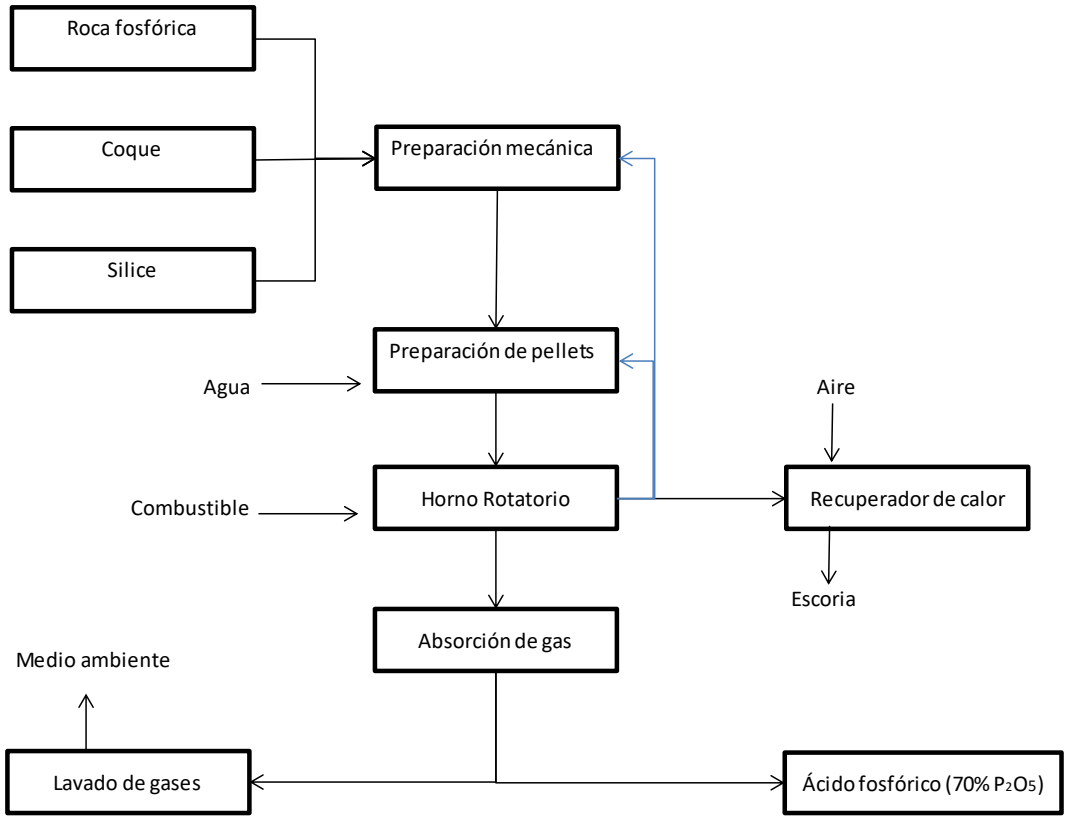
La reacción más importante que ocurre en la producción del ácido fosfórico al interior del horno rotatorio es la siguiente:

$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 20\ SiO_2 + 28\ C \rightarrow 20\ CaSiO_3 + 3\ P_4 + 28\ CO + 2\ F_2$

Después de que ocurra la reacción en el interior del, las moléculas de fósforo se oxidan con cinco moléculas de oxígeno forman dos moléculas de pentóxido de fósforo, tal como se muestra en la siguiente reacción.

$P_4 + 5\ O_2 \rightarrow 2\ P_2O_5$

Figura N°4: Diagrama de flujo de la producción de ácido fosfórico utilizando horno rotatorio.



Fuente: Sier van der Sluis Clean Technology Phosphoric acid process (1987).

Finalmente la hidratación en la que una molécula de pentóxido de fósforo (P_2O_5) reacciona con tres de agua para formar finalmente dos moléculas de ácido fosfórico.

$P_2O_5 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ H_3PO_4$

El Dr. Joseph Allen Megy (2015) fundador de JDC Phosphates (JDCP), Bartow, Florida, empresa donde se viene desarrollando esta tecnología que es adecuado para el uso en abonos sólidos y líquidos y para su uso en aplicaciones industriales. JDCP espera que este proceso una vez validado a escala industrial, aumentar significativamente la vida útil de las reservas de mineral de fosfato de todo el mundo; reducir los costos operativos asociados con el procesamiento de mineral de fosfato en ácido fosfórico de alta calidad; y tener un menor impacto ambiental de los procesos existentes.

4. Conclusiones

Todos los procesos desarrollados en la industrial del ácido fosfórico, son impulsados por las características de los distintos yacimientos existentes en el mundo, los cuales varían por su mineralogía y su composición, así también otro factor importante para la selección de la tecnología son la facilidad que exista en la obtención de insumos para su fabricación como son agua, acido y/o azufre, coque, rocas de sílice, energía eléctrica y otros recursos que permitan obtener el producto final.

Las nuevas tecnologías están enfocados en dar uso a la roca fosfórica de menor contenido de fosforo (P) ley os minerales de baja ley con bajo ni que este requiere los que se encuentran con impurezas y distintos tipos de mineralogía

En el caso de nuestro país se tiene rocas fosfóricas tanto en la región de Piura como en Junín, así también la facilidad de los diferentes insumos y recursos como la energía eléctrica, para el desarrollo tecnológico en la producción del ácido fosfórico.

5. Literatura Citada

Alegre, J. C., & Chumbimune, R. (1992). Alegre, J. C. Investigaciones y usos de la roca fosfórica en el Perú. Memorias de la II Reunión de la Red Latinoamericana de Roca Fosfórica, San Cristóbal, Edo. de Táchira, Venezuela.

Becker, P. (1983). Phosphate and phosphoric acid. Fertilizer Science and Technology Series, 3.

Campodónico, H. (13 de julio de 2015). Bayóvar, roca fosfórica y diversificación productiva. *La República, Lima*.

Chaabouni, A., Chtara, C., Nzihou, A., & El Feki, H. (2015). Chaabouni, A., Textural And Mineralogical Studies Of Two Tunisian Sedimentary Phosphates Or Carbonated Fluorapatite Used In The Process Of Production Of Phosphoric Acid. International Journal of Scientific & T.

Chaabouni, A., Chtara, C., Nzihou, A., & El Feki, H. (2013). Kinetic study of the dissolution of Tunisian natural phosphate or francolite in industrial phosphoric acid. Journal.

Chaabouni, A., Chtara, C., Nzihou, A., & El Feki, H. (2014). Study the Nature and the Effects of the Impurities of Phosphate Rock in the Plants of Production of Phosphoric Acid. Journal: Journal of Advances in Chemistry, 7(2).

Chaabouni, A., Chtara, C., Nzihou, A., & El Feki, H. (2015). Textural And Mineralogical Studies Of Two Tunisian Sedimentary Phosphates Or Carbonated Fluorapatite Used In The Process Of Production Of Phosphoric Acid. International Journal of Scientific & T.

Cheney, T. M., McClellan, G. H., & Montgomery, E. S. (1979). Sechura phosphate deposits, their stratigraphy, origin, and composition. Economic Geology, 74(2), 232-259.

Cheney, T. M., McClellan, G. H., & Montgomery, E. S. (1979). Sechura phosphate deposits, their stratigraphy, origin, and composition. Economic Geology,74(2), 232-259.

Focus Ventures LTD. Bayovar. (s.f.). Obtenido de http://www.focusventuresltd.com/s/Bayovar12.asp

Hermann, L. (2014, November). A review of innovations in mineral fertilizer production. In World Fertilizer Congress (Vol. 16, p. 105).

INEI & Ministerio de Agricultura y Riego. (2012). Resultados Definitivos IV Censo Nacional Agropecuario 2012.

Janikowski, S. M., Robinson, N., & Sheldrick, W. F. (1964). JanikInsoluble Phosphate Losses in Phosphoric Acid Manufacture by the Wet Process: Theory and Experimental .

Lehr, J. R. M., & Guerry, H. (1973). Phosphate rocks: important factors in their economic and technical evaluation (No. Folleto 4342).

León, L. (1991). La experiencia del Centro Internacional para el Desarrollo de Fertilizantes en el uso de rocas fosfóricas en América Latina. Revista de la Facultad de Agronomía, 17(1-4), 49-69.

McKelvey, V. E. (1967). Phosphate deposits (No. 1252-D). US Govt. Print. Off.

Mechay, A., Elfeki, H., & Jouini, N. (2014). Effect of spark plasma sintering process on the microstructure and mechanical properties of Nano crystalline hydroxyapatite ceramics prepared by hydrolysis in polyol medium. International Journal of Advanced Chemistry.

Oruna, J. C. (2016). Explotación de los yacimientos de fosfatos en Bayóvar. Perfiles de Ingeniería, 2(11).

Porter, M. (1990). *Ventaja competitiva.* México: Cecsa.

Sauchelli, V. . (1970). Química y tecnología de los abonos nitrogenados.

Scholz, R. W., Roy, A. H., & Hellums, D. T. (2014). Scholz, R. W.,Sustainable phosphorus management: a transdisciplinary challenge. In Sustainable Phosphorus Management (pp. 1-128).

Slack, A. V. (1968). Phosphoric Acid, Parts I and II. Fertilizer Science and Technology Series, Vol. 1.

Sluis, S. v. (s.f.). A clean technology phosphoric acid process. *1987*.

United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizer Development Center (IFDC). (1979). Fertilizer Manual 1979.

Van Der Sluis, S., Witkamp, G. J., & Van Rosmalen, G. M. (1986). Crystallization of calcium sulfate in concentrated phosphoric acid. Journal of Crystal Growth, 79(1-3), 620-629.