

1982
83



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

ESTUDIO TECNICO DE LA PRODUCCION DE
FOSFATO DE DIAMONIO



EXAMENES U.C.T. SIGNALES
FACULTAD DE QUIMICA

MARCELO VILLAMAR GARDUÑO

INGENIERO QUIMICO

MEXICO, D.F.

1982



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.

I N D I C E

<u>CAPITULO</u>	<u>PAGINA</u>
I.- INTRODUCCION.	1
II.- GENERALIDADES	2
De Amoniaco	
De Acido Fosfórico.	
III.- PROCESOS.	14
De Acido Grado de Horno.	
De Acido Via Húmeda.	
Como Subproducto de las Plantas de Coque.	
IV.- FACTORES LIMITANTES E INOVACIONES.	29
V.- COSTOS.	51
VI.- DISCUSION.	56
VII.- CONCLUSION.	59
VIII.- BIBLIOGRAFIA.	61

INTRODUCCION

La industria de los fertilizantes comerciales es relativamente joven comparada con la industria agrícola a la que sirve. Durante el siglo de su existencia a demostrado su alto valor social y económico, para ayudar a construir y conservar una civilización eficiente. Dada la importancia de los fertilizantes, en la actualidad, el presente estudio tiene el propósito de contribuir modestamente a difundir y resumir de una manera sencilla, lo relacionado con la producción del Fosfato Diamónico que es uno de los fertilizantes de mayor futuro en México, debido a sus características de alta concentración y por tratarse de un fertilizante mixto capaz de proporcionar a los suelos mexicanos los nutrientes de que más adolecen.

La industria de los fertilizantes está llamada a desempeñar un papel muy importante en la resolución del problema fundamental de poder satisfacer las necesidades de alimentación de la creciente población mexicana, por lo que debemos de pugnar porque esta sea fomentada e impulsada por la sociedad en general para lograr el bienestar de la nación.

GENERALIDADES

Según el diccionario de la real academia española de la lengua, los fertilizantes son sustancias que aumentan la fecundidad de la tierra. Actualmente se suministran también elementos nutritivos por vía foliar. (6)

Sabemos que las plantas necesitan tomar de los suelos elementos que les son indispensables en proporciones adecuadas para lograr su desarrollo normal. Cuando a un suelo le falta o tiene en proporción insuficiente, algún elemento esencial, la producción disminuye. La carencia de un elemento puede ser corregida en muchos casos, por simple adición al suelo de compuestos que contengan dicho elemento; es decir, por adición de fertilizantes. (7) (6)

Los fertilizantes pueden utilizarse para aportar macro y micro-nutrientes. Los primeros contienen N, P, K, S, Ca, y Mg, que, junto con el C, O, y H, son elementos que se encuentran en mayor proporción en los vegetales. Los segundos contienen los elementos Fe, Zn, Mn, Cu, B, y Mo que, siendo esenciales para los vegetales, se encuentran en pequeñas proporciones en los mismos y son llamados microelementos u oligoelementos. (9) (1) (21)

Los fertilizantes que contienen macronutrientes son usados en grandes cantidades y su gran consumo ha dado lugar a empresas gigantescas. Los más usados son los que contienen N, P, K o mezclas de ellos. (7) (21)

Se utilizan también, abonos que contienen Ca, Mg, o

S, así como los que contienen oligoelementos. Estos últimos se comercializan casi siempre en forma de abonos compuestos y, ocasionalmente, están unidos a agentes quelantes. (21)

Otro tipo importante de abonos es el de los orgánicos, procedentes de restos de materiales animales o vegetales, en diversos grados de descomposición, que se utilizan tanto por su aporte de elementos nutritivos como por su valor para mejorar la estructura del suelo. (9) (6)

La industria de los fertilizantes; es una organización en cuya cúspide hay pocas y grandes empresas productoras de materias primas. En un segundo término o escalón hay gran número de empresas medianas y pequeñas, que se surten de las anteriores y realizan la mezcla, acondicionamiento, y preparación de formulaciones adecuadas a necesidades agrícolas locales y que suministran a almacenes distribuidores y éstos a los numerosísimos consumidores. (1) (9)

Ante las necesidades crecientes de alimentos para la Humanidad, el consumo de fertilizantes aumenta fuertemente. En los países desarrollados este aumento sigue una pauta normal, que viene a ser paralela a la producción agrícola, cuyo crecimiento se debe en su mayor parte, al rendimiento por hectarea. Este descendió mucho, durante los años de la segunda guerra mundial, en los países que se vieron privados del suministro de fertilizantes. (7) (10)

En los países subdesarrollados el despegue inicial exige un incremento muy pronunciado del consumo de fertili-

zantes. (6)

Evidentemente el mayor consumo de fertilizantes no es la causa única del aumento de los rendimientos agrícolas, es también un índice del avance de los métodos de cultivo. (1,7)

La obtención de los fertilizantes esta ligada a unas fuentes de materias primas que en unos casos son agotables y en otros, no. (2)

El nitrógeno, que es el elemento más importante para la nutrición de las plantas, tenía antes fuentes muy limitadas (los productos derivados del pescado, sangre seca, estiércol, y otros restos orgánicos, subproductos amoniacales del gas de los hornos de coque, harinas de semillas oleaginosas, yacimientos de nitrato y guano); pero actualmente se dispone de la fuente inagotable del aire. Ello es posible gracias al descubrimiento del método industrializable de la síntesis del amoníaco, a partir del nitrógeno atmosférico, realizado por Haber y Bosch, en 1913. (2,6)

El fósforo se obtiene de los yacimientos de fosforita, minerales que, aunque se encuentran en gran abundancia, son agotables. (2)

El potasio se extrae de yacimientos de sales, principalmente KCl que, como en el caso anterior, son abundantes, pero agotables. (6,2)

El contenido en elementos nutrientes, de los fertilizantes comerciales, aumenta continuamente. Ello es debi-

do a la tendencia de reducir los gastos de transporte y manipulación y a la superación de la tecnología de su obtención. (8,10)

Por ejemplo, la producción de ácido superfosfórico del 75 al 77 % de P_2O_5 , ha hecho posible la obtención de fosfatos concentrados con un contenido del 54 % de P_2O_5 y de mezclas fertilizantes con menos material inerte.

El uso de fertilizantes cada vez más concentrados ha facilitado la comercialización de nuevas formas. Así, actualmente, se utiliza con frecuencia, directamente el amoníaco anhidro, con un 82 % de nitrógeno. (8,9)

Son cada vez más usados los abonos mixtos, que contienen dos o más elementos fertilizantes. Los más utilizados, dentro de este tipo, son las mezclas de compuestos a base de nitrógeno, fósforo y potasio. La riqueza en los distintos elementos se expresa mediante números que indican el porcentaje contenido de cada elemento. Los abonos a base de N, P, y K se designan mediante tres números, el primero indica el porcentaje en nitrógeno, el segundo el porcentaje en P_2O_5 y el tercero el porcentaje en K_2O . Por ejemplo: Un abono del tipo (16-20-15) es un abono que, por cada 100 Kg, del mismo, tiene 16 Kg de N, 20 Kg de P_2O_5 y 15 Kg de K_2O . Se preparan abonos mixtos de distintas composiciones, en las distintas regiones, debido a las necesidades locales de cultivos que requieren fórmulas específicas de abonado. (7,6,21)

Otra forma de presentación que se ha popularizado es la de abonos líquidos. En ellos los elementos nutritivos se encuentran en forma de soluciones. Los fertilizantes que se comercializan más frecuentemente en esta forma, son los nitrogenados, (1,13)

También son muy frecuentes las formulas granuladas. Estas se utilizan, preferentemente, en los abonos mixtos, presentando la ventaja de tener menor higroscopicidad que los polvos y de ser de manejo mucho más fácil. (2)

AMONIACO.- En lo que se refiere a las fuentes del amoniaco, como una de las materias primas que se requieren en el proceso de obtención del fosfato de diamonio y sus características generales, se puede decir, que el amoniaco se obtiene, principalmente, por síntesis directa y en la destilación de la hulla, que se realiza para fabricar coque metalúrgico o gas de alumbrado. (6)

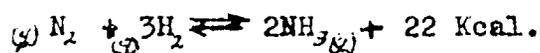
Existía ya un interes antiguo por la síntesis del amoniaco. En 1823 J.W. Döbereiner indicó, que era posible combinar N e H mediante la ayuda de catalizadores. En 1904 Haber y Van Oordt consiguieron la formación del amoniaco recirculando una corriente de N_2 y H_2 por un reactor que contenía un hilo de hierro calentado eléctricamente. La concentración de amoniaco alcanzada en la mezcla era del 0.005 %. (15,12)

Los investigadores comenzaron el estudio de la reacción y, como sucede siempre, esta gran realización técnica

nica pudo desarrollarse cuando se conocieron sus fundamentos teóricos; basados en las leyes de los equilibrios químicos que habían establecido, años antes, Gudberg y Waage, Le Chatelier, Vant Hoff, Ostwald y otros. (12,6)

Desde 1909 se ensayaron, sistemáticamente, catalizadores cada vez más activos y se determinaron las condiciones de presión y temperatura más adecuadas. (6)

En resumen logrando controlar la temperatura, de acuerdo a las exigencias cinéticas y de equilibrio y aumentando la presión se pueden alcanzar rápidamente concentraciones de amoniaco suficientes, para permitir la explotación industrial de la síntesis de dicho gas. La reacción es la siguiente:



La molécula de amoniaco es polar, de forma piramidal, con los tres átomos de hidrógeno ocupando la base y un par de electrones no compartidos en el ápice. Su estructura indica que es un compuesto fácil de condensar (-33 C), dando un líquido de gran poder disolvente. En muchos aspectos el amoniaco líquido es un disolvente tan versátil como el agua y, como ésta, capaz de disolver gran variedad de sales. Presenta, además, la propiedad casi única de disolver los metales alcalinos y alcalino térreos

dando soluciones que contienen electrones solvatados. (12)

Neutralizando el amoníaco con ácidos, se obtienen las sales amónicas, todas las cuales contienen el catión tetraédrico amonio (NH_4^+). (12,6)

ACIDO FOSFORICO.- En cuanto al fósforo, este se suministra a los suelos, como sales de los ácidos fosfóricos de diverso grado de deshidratación. (20)

Los fertilizantes fosforados más utilizados son los ortofosfatos y , de ellos, los cálcicos y amónicos.

Los ortofosfatos cálcicos son más solubles a medida que son más ácidos. Los fosfatos amónicos son muy solubles (30-80 g/100ml). (6,21)

Casi todo el fósforo que se usa en fertilización procede de los yacimientos de fosforitas. El contenido en P_2O_5 de los minerales que se ocupan, generalmente, para la obtención de abonos fosforados, oscila entre 25 y 35 por ciento. (20,16)

El fósforo, es mucho más abundante que el nitrógeno. Se encuentra principalmente en el apatito, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, que forma parte de las rocas fosfatadas. (12)

Los depósitos más extensos de fosfatos se hallan situados en el Norte de Africa, Estados Unidos y Rusia. La extracción de fosforitas aumenta rápidamente, habiéndose calculado en 75 millones de toneladas en 1970. (6)

La explotación se realiza a cielo abierto y los yacimientos de fosforitas se encuentran, normalmente, en

forma de extensos depósitos de origen sedimentario. Una gran mayoría están formados por gránulos pequeños, aglomerados con carbonato cálcico, arcilla y sílice. En otras regiones se han transformado en rocas duras. Generalmente son de origen marino. (20,12)

Su minería difiere según la naturaleza y localización del depósito. En muchos casos el mineral se encuentra cerca de la superficie y se excava después de separar la capa superficial del suelo. Las fosforitas tienen la composición $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{X}$, donde X puede ser F, Cl, OH, ó $1/2\text{CO}_2$. El mineral más frecuente es el apatito como ya se menciono con anterioridad $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. (20,6)

La presencia de flúor, en el apatito, es la responsable de su mayor resistencia al ataque ácido, de la baja solubilidad del mineral y de su acumulación en los depósitos naturales. El fósforo cálcico, sin flúor, es más soluble y atacable. (16,20)

Casi todas las fosforitas contienen también, como impurezas, materia orgánica, óxidos de aluminio y hierro, sílice, carbonato cálcico y magnésico y fluoruros. (12)

Para separar las impurezas y enriquecer el mineral se somete éste, después de molido, a procesos de levigación o de flotación; el producto resultante contiene entre 31 y 36 por ciento de P_2O_5 . (20,12)

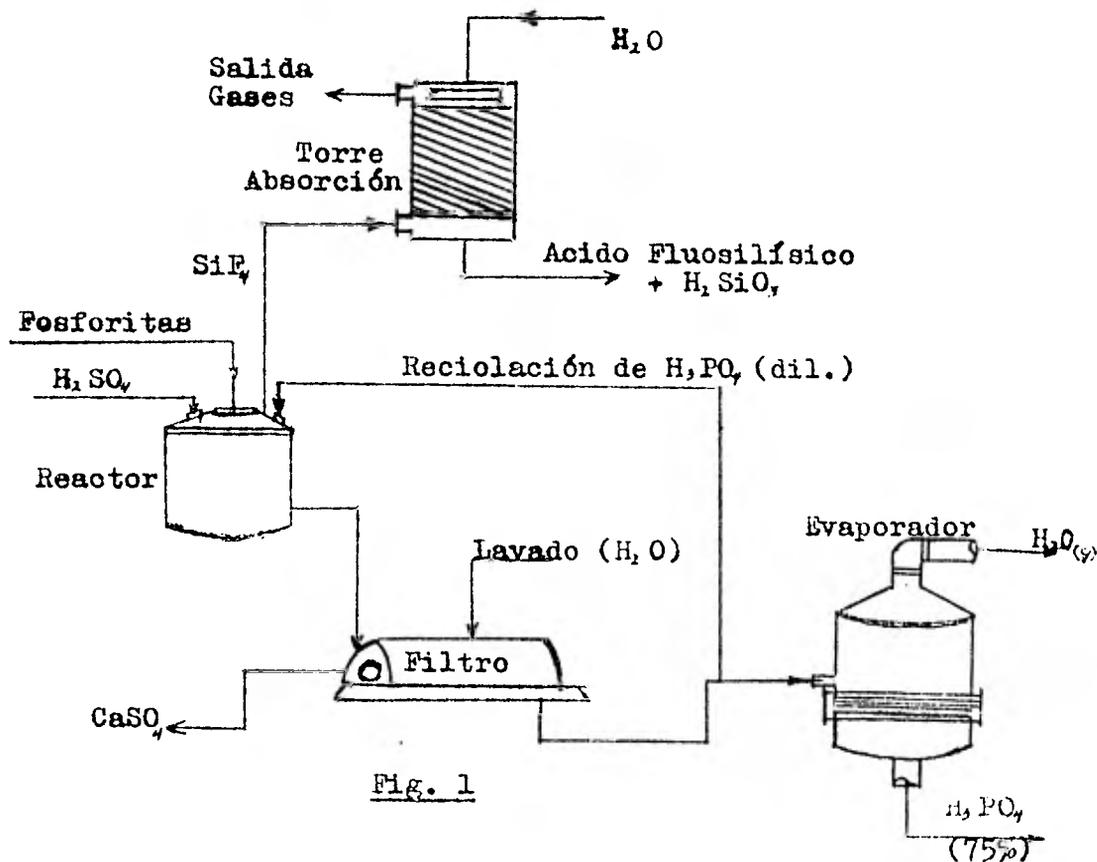
Los procesos utilizados para la obtención del ácido ortofosfórico que interviene en la elaboración del fosfato diamónico, son básicamente dos, siendo el primero de

ellos el que se obtiene por vía húmeda, mediante la reacción del ácido sulfúrico y las fosforitas, de acuerdo con la siguiente reacción:



Este proceso de producción, supone la disolución de la roca en ácido sulfúrico, la retención de la suspensión ácida hasta que los oristales de sulfato cálcico alcancen el tamaño adecuado, la separación del sulfato cálcico por filtración y la concentración del ácido hasta el valor deseado. (16,6,15)

El diagrama del proceso es el de la figura 1.



En este proceso se utilizan fosforitas que contienen entre 30 y 35 % de P_2O_5 , muy pulverizadas. El ácido sulfúrico empleado es normalmente de 66 'Be. El tiempo de residencia de las sustancias reaccionantes en el reactor es de unas ocho horas. El calor producido en la reacción entre las fosforitas y el ácido sulfúrico, exige la refrigeración del reactor. (16)

La cristalización del sulfato cálcico es una fase muy importante del proceso. La solución debe estar sobresaturada para que se produzcan los cristales, pero también una gran sobresaturación puede conducir a la formación de numerosos cristallitos muy pequeños, difíciles de filtrar y lavar. (15,6)

La filtración es una operación difícil que exige condiciones muy precisas. El tipo de filtros varia en las diversas fábricas. Se ocupan filtros prensa y filtros rotatorios a vacío. Actualmente se extiende el uso de filtros a vacío horizontales, especialmente los rotatorios, formados por una serie de paneles en forma de sector, montados alrededor de una válvula automática central que conecta cada sector, consecutivamente, con la mezcla ácida y con los líquidos de lavado de concentración escalonada. (6,15)

La concentración que se obtiene directamente es del 32-33 % de P_2O_5 . Para conseguir concentraciones superiores, se hace uso de evaporadores a vacío. (6,15)

La mayor o menor eficacia del proceso, depende de

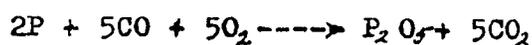
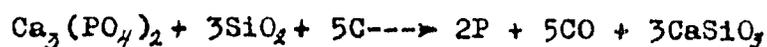
las pérdidas de P_2O_5 en la reacción y en la filtración, por la disolución incompleta de las rocas, por la formación de fosfatos insolubles o por lavado insuficiente de la masa filtrada. (15,16)

El costo de las fosforitas y del ácido sulfúrico suponen la mayor parte del costo del ácido ortofosfórico.

Para la obtención del ácido fosfórico por vía seca se emplean hornos de arco eléctrico, las fosforitas se reducen a fósforo elemental por la acción del calor y coque, en presencia de arena. (15)

Después se oxida el fósforo a pentóxido de fósforo y se hace reaccionar éste con agua para obtener ácido fosfórico. (15,20)

Las reacciones que tienen lugar son:



Las fosforitas se cargan, primero, en un horno de sinterización para darles la forma de nódulos y facilitar con ello, el escape de los vapores de fósforo. (20,15)

A continuación se añade coque triturado y arena y se pasa la mezcla al horno de arco. En él hay tres electrodos de carbón, conectados a una corriente trifásica alterna. La carga se funde a más de 1300 °C, reduciéndose los fosfa-

tos y formándose vapores de fósforo elemental. (15,20,6)

Los gases producidos en el horno, fósforo y CO, salen a alta temperatura, a través de un ventilador, y se mezclan con una corriente de aire, oxidándose el fósforo a P_2O_5 y el CO a CO_2 . (6)

Entonces los gases pasan, a una torre en la que se pulveriza agua, formándose ácido fosfórico del 85 %, que suele purificarse eliminando el arsénico con H_2S . (16,15,6)

El diagrama de fabricación se da en la figura 2.

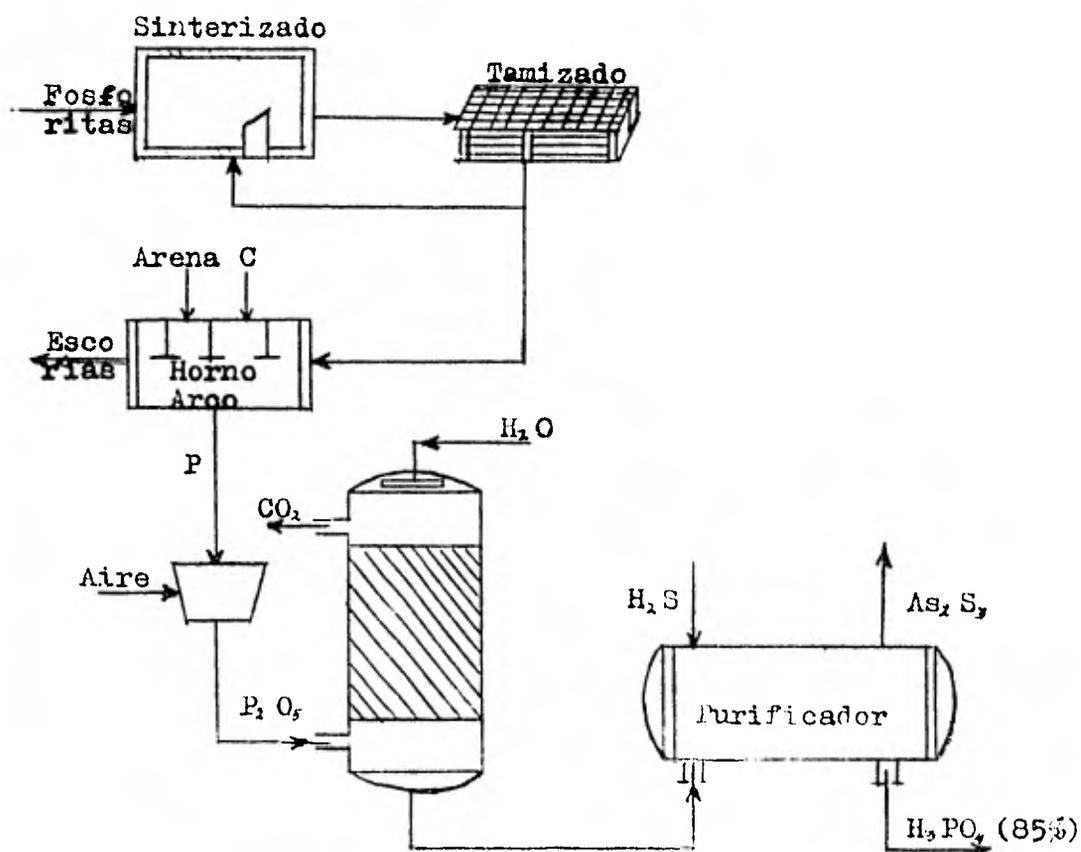


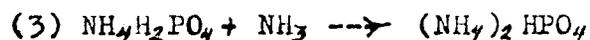
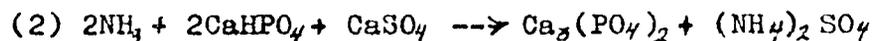
Fig. 2

PROCESOS.

La adición de amoníaco es de importancia capital para la industria de los fertilizantes mezclados por diversas razones:

- 1) El amoníaco anhidro y las soluciones de amoníaco son formas económicas de nitrógeno.
- 2) El amoníaco se combina con el superfosfato normal o el triple y con los ácidos fosfórico, nítrico o sulfúrico.
- 3) La adición de amoníaco elimina la necesidad de grandes cantidades de ácidos que serían necesarias si el amoníaco fuera convertido a ciertas sales, tales como: nitrato y sulfato amónico.
- 4) La adición de amoníaco mejora la condición física de los fertilizantes mezclados.
- 5) El ácido libre en el superfosfato es neutralizado.
- 6) Pueden prepararse productos de análisis alto.

La química de las reacciones que se verifica durante la adición de amoníaco al superfosfato ordinario y de los concentrados es algo compleja, sin embargo, estas reacciones pueden resumirse en las cuatro ecuaciones siguientes:



La reacción (1) marca la etapa inicial de la adición de amoníaco al superfosfato ordinario y de los concen-

trados. Si se continua la adición de amoniaco hay, con el superfosfato ordinario, una conversión del fósforo a fosfato tricálcico no disponible, y una subsiguiente formación de sulfato amónico, como se indica en la ecuación (2). Las ecuaciones (3) y (4) representan las reacciones que ocurren, cuando se continua agregando amoniaco al superfosfato concentrado. (15,18)

La adición de amoniaco al superfosfato ordinario, cuando es muy superior al 3% en peso de amoniaco, causa una marcada reducción en el contenido del fósforo hidrosoluble en el fertilizante. Si se toman precauciones para introducir la cantidad correcta de amoniaco, la reacción (2) estará minimizada. (18,15)

Debe recordarse, que el fosfato monocálcico es soluble en agua al igual que los fosfatos amónicos, el fosfato dicálcico es soluble en citrato, y el fosfato tricálcico no es soluble ni en agua ni en citrato. Esta última sal, sin embargo, es considerablemente más disponible para las plantas que la roca fosfato. (18)

Aunque hay una disminución lineal continua en el contenido de fósforo hidrosoluble del superfosfato ordinario con el aumento de la cantidad de amoniaco, esto no es verdadero para el superfosfato concentrado. Sin tener en cuenta la cantidad de amoniaco agregado, el fósforo hidrosoluble no disminuye por debajo de, aproximadamente, el 60%. (15,19)

La formación de fosfatos di- y tricalcicos durante la adición de amoniaco, es conocida como reversión, un término frecuentemente utilizado en la industria para referirse a una disminución del fosfato disponible. (19)

Para efectuar la adición de amoniaco a los fertilizantes, se coloca una mezcla de superfosfatos, cloruro de potasio, y material acondicionante en la unidad de mezclado, y se rocía con la solución de amoniaco. Las reacciones del amoniaco con los superfosfatos y los ácidos son exotérmicas. Si este calor no se disipa rápidamente y con facilidad se favorece la reversión adicional. El material que va a ser tratado con amoniaco, también debe ser manejado, para prevenir un sobrecalentamiento, en las pilas de almacenaje. Para reducir el contenido de calor, en el producto acabado, éste es pasado frecuentemente a través de un enfriador rotativo en el que se encuentra a contracorriente con un flujo de aire. (18,19)

Un proceso de adición de amoniaco continuo está actualmente en uso en muchas plantas. En éste método la solución de amoniaco que se añade, se introduce en una proporción constante con los otros materiales. Así no hay pérdida de tiempo en volver a cargar la máquina. (18)

Los fosfatos monoamónico y diamónico son; actualmente, importantes fertilizantes. El aumento de su consumo en los países más desarrollados a sido espectacular. (16)

Sus fórmulas químicas, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, corresponden a las fórmulas fertilizantes (12-61-0) y (21-53-0), respectivamente; sin embargo, cuando se obtienen industrialmente, a partir de ácido fosfórico por vía húmeda, suelen tener la composición correspondiente a las fórmulas (11-50-0) y (18-46-0), conteniendo impurezas que disminuyen la concentración de elementos fertilizantes. (16)

El fosfato diamónico ha alcanzado más importancia que el monoamónico. Su contenido en P_2O_5 (46%) es equivalente al de un superfosfato triple y aporta, además, 18 unidades de nitrógeno. (20)

También se fabrican fertilizantes que contienen mezclas de fosfatos mono y diamónico; entre ellas, la más empleada es la correspondiente a la fórmula (16-48-0), que contiene un tercio de fosfato monoamónico y dos tercios del diamónico. (20,16)

Los fosfatos de amonio son completamente hidrosolubles. En forma pura son materias cristalinas blancas. Por último, tienen un efecto ácido sobre los suelos, a causa del amoniaco que contienen, aún cuando la reacción inicial del fosfato diamónico es alcalina. (20)

Los fosfatos amónicos se ofrecen normalmente en forma granular, aunque se producen algunos materiales en forma cristalina. Se utilizan para la formulación de fertilizantes sólidos, ya sea mediante los métodos convencionales

de mezclado o en buenas combinaciones voluminosas y, con la excepción del (16-20-0), en la fabricación de fertilizantes líquidos y rebajados. (19,20)

Los fertilizantes de fosfato de mono y diamonio, pueden ser hechos, ya sea de ácido grado de horno o ácido de proceso húmedo; es decir, de acuerdo con los dos procesos de obtención del ácido fosfórico, tratados en el capítulo anterior. La elección es ordinariamente dictada por la facilidad de obtenerlo, el precio y los gastos de transportación. (16,20)

El fosfato de diamonio que se obtiene del ácido fosfórico grado de horno, se supone que es relativamente poco higroscópico, con una humedad crítica aproximada de 83% a 26.7°C y un contenido de humedad libre bajo cero de 1%. No obstante, este material absorberá humedad durante periodos de elevada humedad y desprenderá alguna cantidad de ésta en la atmosfera seca, con el resultado de que puede ocurrir el aglutinamiento, ya sea almacenado a granel o en costales, bajo tales condiciones. Un efecto similar, pero menos pronunciado, puede ocurrir con mezclas de fosfato de diamonio-monoamonio hechas de ácido de proceso húmedo, cuando el principal componente es la sal de diamonio. El aglutinamiento puede reducirse considerablemente espolvoreando el fertilizante cristalino o granular con 1 a 3 % de dolomita calcinada, sin ocasionar una importante pérdida de amoníaco o solubilidad en el citrato. (19,16)

la solubilidad en el agua puede reducirse de 2 a 3% agregando el 3% de dolomita calcinada, y la adición de piedra de cal puede inducir una elevada pérdida de amoníaco en presencia de la humedad. (20,19)

En lo que respecta a la elección de amoníaco, éste debe ser anhídrido en forma líquida o gaseosa para la reacción de neutralización, pero la preferencia general es la forma gaseosa. Esto se debe a que se puede lograr un mejor control y puede evitarse la molestia de levantamientos violentos, -- causados por lingotes de amoníaco líquido que penetran en el sistema de reacción. (18)

PROCESO A PARTIR DE ACIDO GRADO DE HORNO.-- Aún cuando, tanto el fosfato de monoamonio como el de diamonio pueden ser hechos fácilmente por cristalización, utilizando ácido procedente de horno de arco o vía seca, la producción de la sal de diamonio es la preferida, pues es de un mayor grado que la sal de monoamonio y mucho menos corrosiva al equipo de proceso. (17,5)

Basándose en estudios de las relaciones de solubilidad y efecto de temperatura y la proporción de amoníaco-ácido fosfórico en la presión parcial sobre las soluciones previamente indicadas, la TVA desarrolló un método continuo para la producción de fosfato de diamonio por cristalización al vacío, que se ve en la fig. 3.

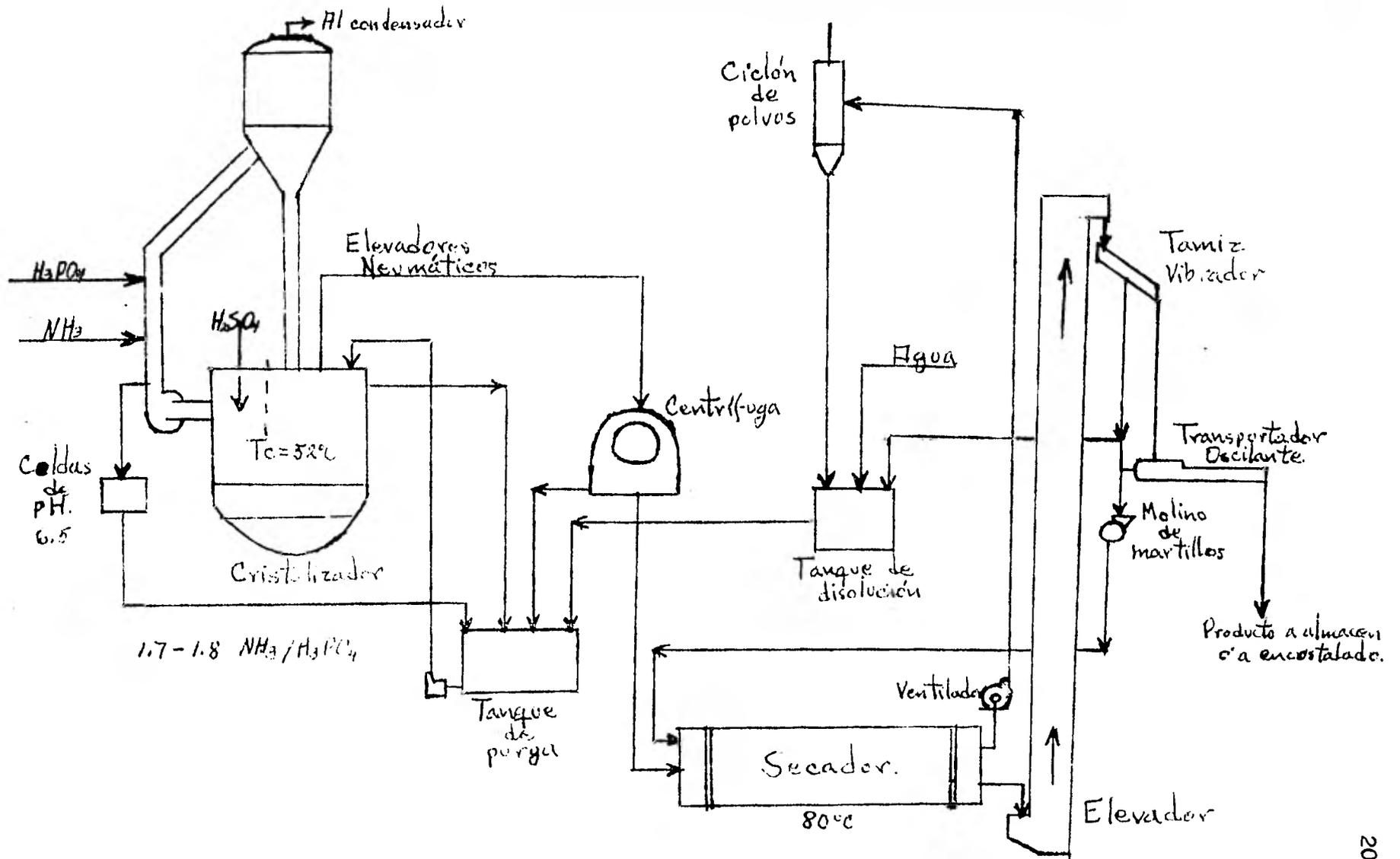


Fig. 3

Varios procesos actuales se basan en modificaciones de éste método, en el cual el ácido fosfórico concentrado y el amoníaco anhidro son alimentados a un cristalizador de vacío, junto con suficiente agua para compensar el calor de reacción comprendido en la operación. Las pérdidas de amoníaco pueden ser mantenidas al mínimo, controlando cuidadosamente las condiciones de operación. En el método TVA inicial, se encontraron adecuados un pH de 5.5, una temperatura de 52°C y una presión absoluta de 3. pulg, de Hg. (17,16,5)

Los cristales de fosfato de diamonio son separados del licor madre por medio de una centrífuga y secados, tamizados y encostalados. Las partículas de menor tamaño del tamiz, son disueltas en el líquido madre y en el líquido de lavado de la centrífuga y vueltos al cristalizador. Un producto cristalino de aproximadamente 52% sobre criba de 20 y con un análisis de 20.9% de nitrógeno y 53.7% de P_2O_5 (vendido como 21-53-0) ha sido obtenido, el cual puede equipararse como muy semejante a la composición teórica de 22.2% de nitrógeno y 53.8% de P_2O_5 para fosfato de diamonio.

PROCESO A PARTIR DE ACIDO VIA HUMEDA.- Un proceso basado en la comparación intermedia de impurezas, para la producción de fosfato de diamonio, fué desarrollado por la TVA, y se muestra en el diagrama de la fig.4. (17,20)

En éste método el ácido de proceso húmedo es parcialmente tratado con amoníaco en un depósito de reacción y

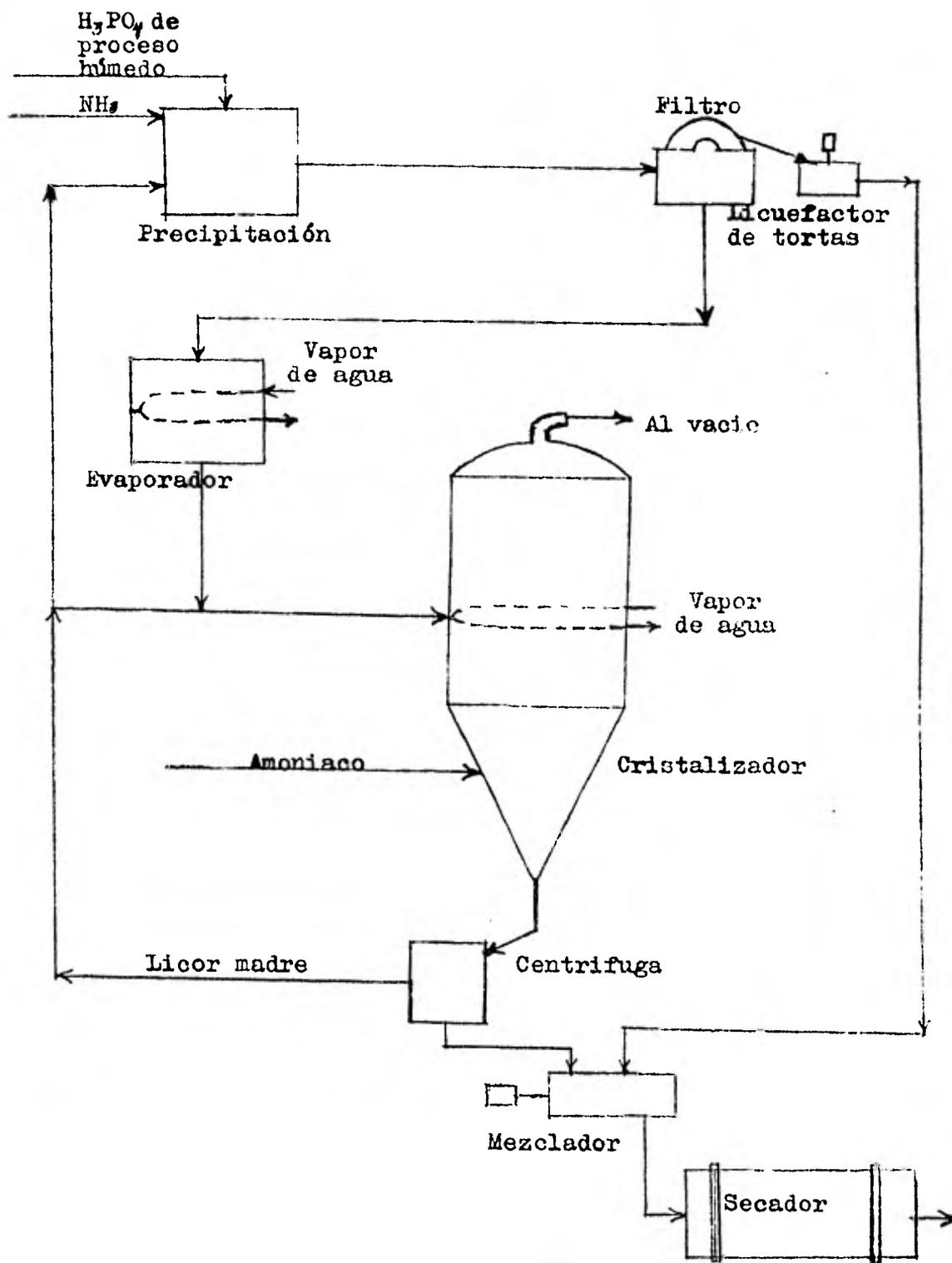


Fig. 4

Al tamiz en-
costalado y embarque

las impurezas precipitadas, son separadas por medio de un filtro de tambor. El licor es parcialmente evaporado y enviado a un cristizador de vacío, en el que se agrega más amoníaco, para producir cristales de fosfato de diamonio.

Estos son separados por medio de una centrifuga del licor madre, que es devuelto a su vez, al primer depósito de neutralización. Los cristales de fosfato de diamonio, se combinan con el pan del filtro vuelto a hacer pulpa por medio de un amasador, y los gránulos resultantes se secan tamizan y encostalan. Cerca del 80% del producto está representado por fosfato de diamonio soluble en el agua, cuando se usa un proceso húmedo típico de ácido. (20,17,16)

Una variación de éste método ha sido desarrollado en forma piloto por la Struthers Wells Corporation, utilizando un sistema de evaporación de doble efecto. El ácido de proceso húmedo y el aluminio en forma de fosfato son separados por un filtro y el licor es después tratado con amoníaco a un pH de 6, en un segundo evaporador cristalizador. El fosfato de mono y/o de diamonio cristalino producido se separa y se seca. (17,5)

PROCESO COMO SUBPRODUCTO DE LAS PLANTAS DE COQUE.-

El desarrollo del proceso fué, un esfuerzo mancomunado de las organizaciones Monsanto Chemical Company y de la Ford Motor Company, división de acero. Fué en ésta última donde se originó por primera vez el proceso de dos etapas de absorción de producto adicional.

El primer avance del proceso de absorción de una etapa había sido hecho por Monsanto junto con la Colorado Fuel & Iron Company. (5,17)

El trabajo básico de laboratorio y de la planta piloto para la producción del fosfato de diamonio, había sido realizado por la TVA entre 1950 y 1954. (17)

Todas las plantas de producto adicional que ahora producen fosfato de diamonio, fueron originalmente planeadas para la producción de sulfato de amonio. Hasta donde fué posible, el equipo de sulfato existente, fué empleado para el fosfato de diamonio, y se hizo hincapié en la flexibilidad para que cualquiera de los dos productos pudiera ser elaborado, según la demanda del mercado. Por lo tanto, se describirá el proceso de sulfato de amonio a fin de hacer comparaciones y ver el contraste con la operación del fosfato de diamonio. (17,19)

Se usan dos tipos generales de saturadores de amonio para la absorción del amoniaco por el ácido sulfúrico. En el saturador tipo tubo de Koppers, el gas se dispersa por medio de un anillo aspensor sumergido o un tubo perforado. La limpieza secundaria del amoniaco del gas, se lleva a cabo por medio de aspersores en el tanque sobre el depósito. Las unidades de Colorado Fuel y Iron Company son de éste tipo como se muestra en la fig. 5.

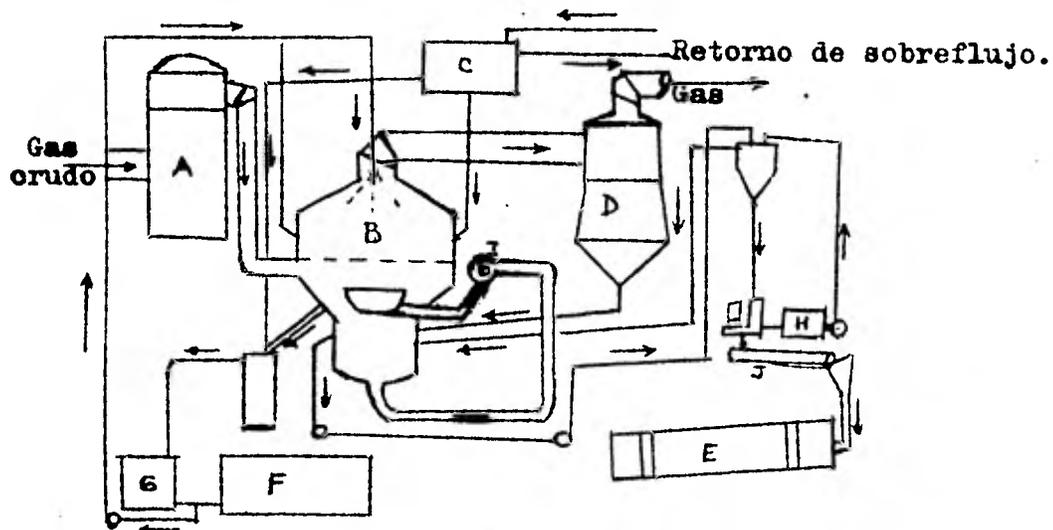


Fig. 5

Un sistema saturador de una etapa.

- A - Extractor de alquitranes.
- B - Saturador tipo Koppers.
- C - Tanque de carga de ácido.
- D - Atrapador de ácido.
- E - Horno secador.
- F - Tanque de licores madres.
- G - Tanque de bombeo.
- H - Tanque de filtrado.
- I - Bomba de circulación.
- J - Transportador de material.

En el segundo tipo de saturador, como el diseñado por la Otto Construction Company, el nivel del líquido queda abajo de la zona de reacción del tanque. El gas sube a través del tanque vertical cilíndrico, a contracorriente de los aspersores de licor ácido de un banco principal de canillas y de canillas auxiliares colocadas cerca de la salida y de la entrada. Los saturadores en la Ford son de diseño Otto como se aprecia en la fig. 6.

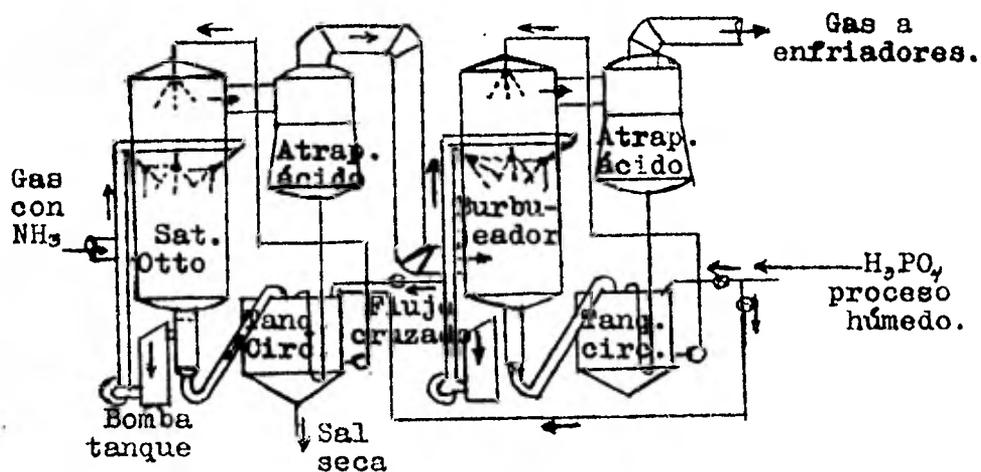


Fig. 6

Un sistema saturador de dos etapas para fosfato de diamonio.

La eficiencia de contacto de estos saturadores de amonio es muy buena cuando opera con ácido sulfúrico. En una sola pasada se logra remover más del 99% del amoniaco que contiene el gas. Inicialmente existían considerables dudas acerca de la eficiencia utilizando el mismo equipo con ácido fosfórico más débil, con valores más altos de pH.

En la operación del ácido sulfúrico, se hicieron mediciones de su concentración en el sistema del licor circulante, que se mantuvo libre de ácido en 5%, cada 30 min. y se encontro una concentración de 60 o 66°Be. El pH no se revisó, pero fué de 2.5 o más bajo. La presión parcial del amoniaco sobre éste licor fué pasada por alto. El control del proceso no fué tan preciso mientras el baño no se tornó alcalino, pues solo podía formarse sulfato de diamonio en una escala regular de composiciones de baño. (17,19)

Como implica el nombre saturador, la separación de la sal del producto, es por cristalización de una solución saturada. El licor madre que circula a través de los aspersores, es realmente un lodo que contiene de 5 a 20% de cristales por volumen. (17,16)

Una corriente lateral es continuamente extraída a los tanques de asentamiento. El licor y los cristales más finos se derraman y vuelven a la circulación principal.

En algunas instalaciones, se usa un cambiador de calor de vapor, para calentar ésta corriente que regresa de

5 a 10°C. El primer objetivo es redissolver los cristales más pequeños que vuelven al saturador. Esto se hace para reducir el número de núcleos de cristal, aumentando por lo tanto, el tamaño ordinario de los cristales formados. Un efecto secundario es reponer el calor perdido en los tanques de asentamiento y proporcionar calor extra para la evaporación de agua. (16,17)

En los tanques de asentamiento, los cristales más burdos se acumulan en el fondo cónico del tanque. Se levantan y son parcialmente escurridos por un transportador de tornillo vertical. Este lodo espeso corre por gravedad a secadores centrífugos continuos como el secador de Baker Perkins Ter Meer. (17)

La formación del cristal y procesos de separación son esencialmente los mismos para fosfato de diamonio que para sulfato. Sin embargo, hay complicaciones en el asentamiento debido a la pequeña diferencia en gravedad específica entre los cristales de fosfato de diamonio y el licor en el pH operante y la temperatura. Se necesita de dos o más veces el área del tanque y una corriente de entrada no turbulenta para un buen asentamiento. (17)

FACTORES LIMITANTES E INOVACIONES
TECNOLOGICAS.

Muchos cambios en los materiales y en la composición de fertilizantes mezclados, han tenido lugar durante los últimos quince años. Materiales con propiedades bastante distintas son mezclados conjuntamente, y ocurren cambios físicos y químicos. Tan pocos como dos o tantos como diez materiales distintos pueden ser combinados en la fabricación de un fertilizante completo y, con la tendencia hacia los fosfatos amónicos, y productos de análisis alto, continuaran mejorando como resultado directo de los esfuerzos que se hacen para comercializar un producto más eficiente.

Actualmente el fabricante de fertilizantes, se enfrenta con una multiplicidad de problemas de formulación, proceso, control de reacciones químicas y la condición física de los productos mezclados. (4,21,14)

Las reacciones químicas en los fertilizantes mezclados son influenciadas por el contenido de humedad, temperatura y tamaño de las partículas, todos ellos factores que el fabricante debe controlar. Para reducir esta reacción de los fertilizantes no granulados, tras el ensacado se prepara usualmente la mezcla con bastante antelación, y se la conduce a reposar a las pilas de almacenamiento de la fábrica. A causa de que el calor y la humedad tienden a acelerar las reacciones químicas, por regla general, son deseables altas temperaturas y humedad durante el mezclado. (14,21)

En cuanto a las soluciones de fosfato de diamonio, se debe hacer notar, que las presiones parciales del amoniaco sobre soluciones sobresaturadas, son bastante más elevadas que aquellas sobre la fase de cristal a la misma temperatura. Las cifras informadas para la presión parcial del amoniaco sobre una solución saturada, son como sigue:

<u>TEMPERATURA</u> (°C)	<u>PRESION</u> (mm Hg)
30	2
40	4
50	9
60	19

El diagrama de la fig. 7, muestra la parte del sistema amoniaco-agua a 75°C en una solución saturada que tiene una proporción de molécula de amoniaco-ácido fosfórico de 1-1. La solubilidad de la sal de monoamonio a 75°C, se indica por el punto E y la solubilidad de la sal de diamonio a 75°C en una solución que tiene una proporción de molécula de amoniaco-ácido fosfórico de 2-1 se indica por el punto D. Cuando las dos sales se mezclan en los porcentajes representados por C, la solubilidad de las sales combinadas es mucho mayor que para cualquiera de los compuestos a la misma temperatura. Las relaciones son similares para otras temperaturas. La siguiente discusión se aplica a las curvas

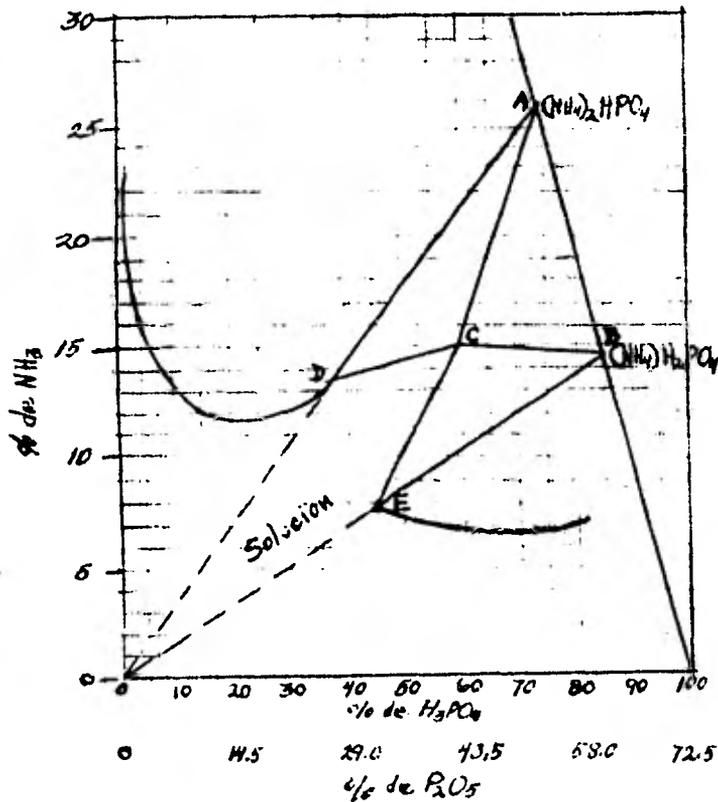


Fig. 7

Diagrama de sistema de amoníaco-ácido fosfórico-agua.

correspondientes a una temperatura de 75°C, pero nuevamente, existen relaciones similares para otras temperaturas. (4,17)

Como se observa, es posible cristalizar fosfato de diamonio puro de soluciones que contienen una proporción diferente de amoníaco a ácido fosfórico, respecto a

la del compuesto puro; en otra forma , la producción comercial de fosfato de diamonio no sería práctica. (17)

Cualquier composición de amoniaco, ácido fosfórico y agua puede ser localizada como un punto en este diagrama. Las líneas OE y OD representan la composición de soluciones de monoamonio puro y fosfato de diamonio, respectivamente. (17)

Si la composición total está a la izquierda de la línea CDE, solo existira solución. No estará presente ninguna fase de cristal. (17)

En cualquier punto dentro del triángulo CBE, la única fase sólida, será fosfato de monoamonio. Con el fin de que la proporción total de amoniaco a ácido fosfórico varíe dentro de este triángulo, la proporción de amoniaco a ácido fosfórico en la solución debe variar, mientras que la composición de la fase cristal permanece constante. La composición de la fase de la solución puede estar en cualquier parte a lo largo de la línea CE, según la cantidad de agua presente y la composición total del lodo. La composición de la solución puede ser calculada por un balance de material.

Existe una relación similar incluyendo fosfato de diamonio y solución en el triángulo ACD. En este caso, el fosfato de diamonio puro puede ser cristalizado de cualquier solución que tenga una composición dentro de la línea CD. En otras palabras, el fosfato de diamonio puede ser producido en equilibrio con cualquier solución en que la pro-

porción molecular de amoniaco a ácido fosfórico esté dentro de los límites de 1.43 a 2.0, mientras que el fosfato de monoamonio puede ser producido en equilibrio con cualquier solución en la que la proporción molecular esté en la escala de 1.0 a 1.43. (17,15)

Las fases presentes dentro del triángulo ABC son cristales de fosfato de monoamonio, cristales de fosfato de diamonio, y una solución que tiene la composición indicada por el punto C. En este punto la proporción molecular de amoniaco a ácido fosfórico en solución es 1.43 a 75°C. Esta proporción, que corresponde al punto triple, no es afectada mayormente por la temperatura. (17)

La presión parcial del amoniaco sobre soluciones de amoniaco-ácido fosfórico-agua a 75°C y otras temperaturas se ve en la fig. 8. A 75°C la presión parcial del amoniaco sobre una solución que tiene una proporción molecular de 1.43 es aproximadamente de 0.9 mmHg. pero ésta aumenta muy rápidamente conforme aumenta la proporción molecular. (15)

Los procesos para la fabricación de fosfatos de diamonio, aprovechan la ventaja que dan estas relaciones de solubilidad y presión para disminuir las pérdidas de amoniaco durante la reacción de amoniaco y ácido fosfórico. (19)

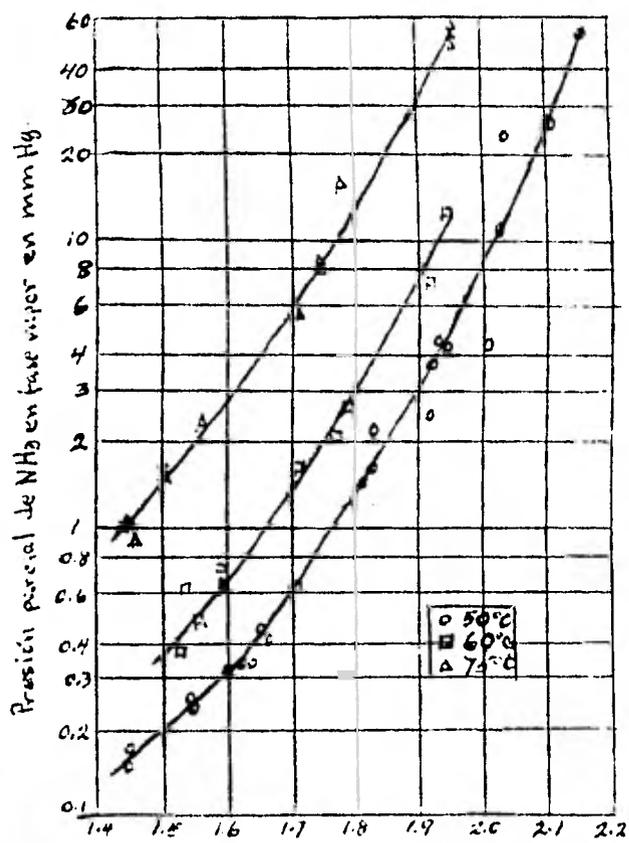


Fig. 8

Presiones parciales de amoniaco sobre sistemas de amoniaco-ácido fosfórico-agua.

Resumen de la influencia, que tienen en la producción del fosfato de diamonio, las variables del proceso.

<u>VARIABLES</u>	<u>EFFECTOS DE VARIABLES EN REACTOR.</u>
TEMPERATURA ALTA	Incremento en la presión parcial de NH_3 , sobre el sistema $\text{NH}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y pérdida excesiva de NH_3 .
TEMPERATURA BAJA	Permite un mejor secado de la sal en soluciones saturadas de fosfato de diamonio y evita pérdidas de NH_3 .
RELACION MOL ALTA DE $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$	Relaciones mayores de 2:1, son inestables y para el propósito de fertilizantes, solo son significativas relaciones menores de 2:1. También ocasiona aumento en la presión parcial del NH_3 .
RELACION MOL BAJA DE $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$	Se minimizan las pérdidas de NH_3 , pero ocasiona problemas en la separación de los cristales.
PRESION	Esta debe tener valores, por debajo de la P_{atm} .; es decir, se opera con un cristizador al vacío para evitar altas temperaturas y la consecuente pérdida de NH_3 .
pH	Este puede ocasionar el problema principal de las pérdidas considerables de NH_3 , y para que esto no suceda, los licores de reacción son mantenidos a un valor de pH más bajo, que el pH de la solución de la sal pura.

La (TVA) tiene un proceso que opera con una composición de solución en la línea CD de la fig. 7, pero generalmente lo más cercana al punto C, que es práctico operar. En esta forma, puede ser producido un cristal de fosfato de diamonio, de una solución en que la presión parcial de amoniaco es aproximadamente 1mm de amoniaco o más, en tanto que la presión parcial del amoniaco sobre una solución saturada de fosfato de diamonio es cerca de 60 veces más elevada. Más aún, una reducción de la temperatura disminuye la presión parcial del amoniaco rápidamente y hace la operación a bajas temperaturas bastante deseable. (17,19)

En la producción del fosfato de diamonio, el vapor desprendido durante la reacción de neutralización, lleva amoniaco. Con el fin de evitar la pérdida excesiva de amoniaco en el vapor y enfriar el aire si se usa, las condiciones de operación deben ser escogidas para disminuir la presión parcial del amoniaco sobre la solución, de acuerdo con los procedimientos mencionados con anterioridad. (15,4)

En cuanto a la producción del fosfato de diamonio como subproducto de las plantas de coque, las características esenciales del proceso, se pueden entender mejor por medio del diagrama del sistema de solubilidad ternaria de amoniaco-ácido fosfórico-agua como se ve en la fig. 9.

Los puntos singulares en el límite a mano derecha del diagrama indican que hay cuatro sales posibles anhidras

de amoníaco y ácido ortofosfórico. (17,15)

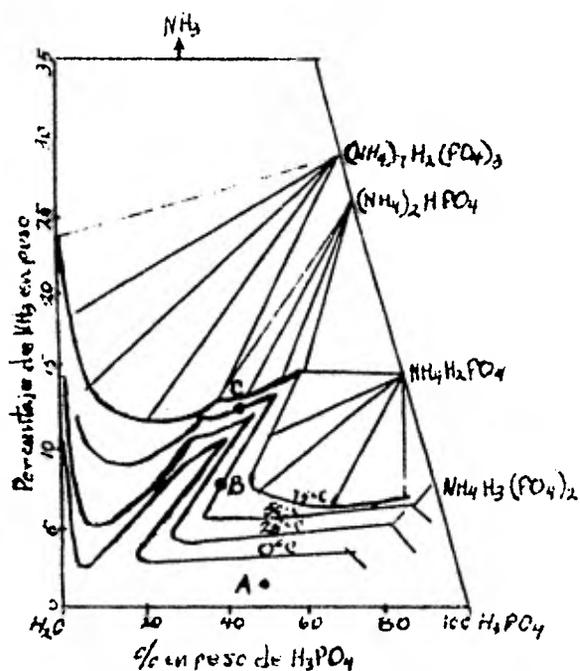


Fig. 9 Límites de solubilidad de fosfatos a temperaturas especificadas.

Las proporciones moleculares de amoníaco a ácido fosfórico son de 7:3, 2:1, 1:1 y 1:2. Además, hay una sal tri-

hidratada con una proporción de 3:1. De estas, las sales más básicas que el fosfato de diamonio son inestables.

Los ortofosfatos de monoamonio, así como el de diamonio, son productos de importancia comercial como fertilizantes. La elección de cual debe producirse como producto adicional en horno de coque es, principalmente, materia de economía. (15,18)

Existen también problemas técnicos, los cuales, aún cuando no son insuperables, complican la producción de fosfato de monoamonio y aumentan el costo de conversión de sulfato de amonio. Los cristales de fosfato de monoamonio son como agujas. Tienen tendencia a acortarse, obstruyendo las líneas de circulación y se acumulan alrededor de las superficies internas de los tanques saturadores. Son necesarias frecuentes neutralizaciones en estas circunstancias.

Debido a estas dificultades de inventario y de producción, no se ha emprendido la producción de fosfato de monoamonio como producto adicional y no se discutirá más. (16)

La fig. 9 presenta los límites de solubilidad para temperaturas de 0, 25, 50, y 75°C. El límite de 50°C es de especial interés, pues las temperaturas del gas de entrada al saturador en varias plantas, van de 40 a 55°C. La temperatura más alta se localiza en plantas que emplean, recalentadores de gas después de los extractores. El amoniaco es solo el 1% del volumen de la corriente total del gas. Por

lo tanto, no resulta económico calentar o enfriar la corriente total del gas a más de 10 o 15°C para beneficio de la operación del saturador solamente. (17)

El alto grado de circulación del líquido saturador y su íntimo contacto con la corriente de gas en los aspersores, asegura que la temperatura del licor no difiera apreciablemente de la temperatura del gas. De aquí, que la elección de condiciones de operación, tanto para las unidades que absorben amoníaco corriente arriba como corriente abajo, sea principalmente determinada por el límite de solubilidad aproximadamente a 50°C. (17,15)

Los puntos singulares, en la orilla, a mano derecha del diagrama ternario, representan las composiciones en por ciento en peso y el por ciento de moléculas de los compuestos de amoníaco y ácido ortofosfórico en el estado sólido. Las líneas que irradian de estos puntos, a los límites de solubilidad, representan trayectos a lo largo de los cuales, la composición de la fase de la solución cambia durante la cristalización por enfriamiento o por calentamiento. (17)

Como acaba de ser explicado, el proceso del saturador es un proceso de temperatura constante, excepto por el descenso de temperatura en la corriente lateral a los tanques de asentamiento. Dentro de los límites impuestos por las condiciones del gas que entra, se escogen arbitrariamente una temperatura desahable y estable, y un punto de ope-

ración en el límite de solubilidad para esa temperatura y se mantienen constantes. (15,17)

Se agrega material continuamente a la fase líquida. Como la cantidad de amoníaco que entra en el gas, está determinada por los grados de "coking" externos al proceso, la cantidad del otro componente reactante (ácido fosfórico) se debe controlar de tal forma que, la composición de la solución se mantenga constante. (17)

La cantidad del tercer constituyente (agua) y el nivel de temperatura exacta, son controlados por un balance de calor, enfriamiento evaporador y calor suplementario. La cantidad de evaporación en masa, debe ser exactamente igual al agua del ácido preparado, y ésta se añade periódicamente en las neutralizaciones. Si la sal es lavada en el secador, esta agua también debe evaporarse. No hay agua de neutralización, porque el amoníaco está presente en el gas como tal en lugar de hidróxido de amonio. (17)

Como el punto de operación del líquido saturador está en un límite de solubilidad, el amoníaco y el ácido fosfórico, que son agregados continuamente a la fase líquida, también son precipitados continuamente como sal sólida.

Una característica muy importante de este sistema, es que la fase de sal formada, no ha de tener necesariamente la misma proporción de moléculas de amonio a ácido fosfórico como la tiene la solución. Los cristales formados son un verdadero compuesto cristalino con una estructura de en-

rejado específica. La tendencia hacia este orden específico es bastante importante. de manera que solo se forma una sal pura en un rango de composiciones de solución. Al referirse nuevamente al diagrama de fase, se forman solo cristales de fosfato de monoamonio en los puntos de operación a lo largo del límite marcado fosfato de monoamonio y solamente cristales de fosfato de diamonio en el límite marcado fosfato de diamonio. (18,17)

En el sistema de dos etapas en operación en Ford, el punto de operación escogido en el saturador es 50°C , con una proporción de molécula de 1.68 de amoniaco a 1.0 de ácido fosfórico. No obstante, la sal formada es casi puro fosfato de diamonio con una proporción molecular de 2:1.

A 50°C los límites de la proporción molecular de la solución, para la formación del fosfato de diamonio son de 1.5:1 y 2:1. Se podría pensar que, cualquier proporción entre estos límites, determinaría un punto de operación satisfactorio, pero otros factores limitan la elección todavía más. (17)

La primera de estas limitaciones es la pérdida de amoniaco. En el grado de proporción molecular de 1.5 a 2.0, la presión parcial del amoniaco sobre la solución saturada a 50°C aumenta exponencialmente de 0.23mmHg a 9mmHg. La correspondiente pérdida del equilibrio del amoniaco a la presión atmosférica, eleva de 2 a 100 % la alimentación de entrada (la presión del gas en el sistema es aproximadamente

de 1.5 psig, de modo que no hay un gran error si se utilizan datos de presión atmosférica). Por lo tanto, si se considera solamente la pérdida de amoníaco, esto indicaría una operación cerca de la proporción molecular límite más baja de 1.5.

Surge una consideración práctica desconcertante. Los cristales que se forman en la solución saturada deben ser separados de ésta. Esto se realiza, ordinariamente, como en la operación del sulfato, llevando una corriente lateral a los tanques de asentamiento de lodo. Por lo tanto, es necesario que la gravedad específica de los cristales sea mayor que la del licor. También la viscosidad del licor, debe ser lo suficientemente baja como para que permita grados razonables de asentamiento. (18,17)

Desgraciadamente, la proporción molecular de 1.5:1 es también el punto de mayor solubilidad de la sal (187 g/100g de agua). Y como consecuencia, es también el punto de mayor gravedad específica y viscosidad. La gravedad específica del fosfato de diamonio cristalino es de 1.619 comparada con 1.769 para el sulfato de amonio. La máxima gravedad específica del licor es 1.408, y la viscosidad correspondiente llega a 22 centipoises, una consistencia muy almibarada. (17,18)

Es también poco práctico, operar demasiado cerca a la proporción límite de molécula de 1.5 porque el fosfato

de diamonio contaminado con monoamonio, puede provocar fluctuaciones menores en el proceso. (17)

Es necesario un arreglo entre la pérdida de amoniaco y asentamiento del cristal. Para sistemas de saturador sencillos, como los iniciados por la firma Colorado Fuel Y Iron Company, el licor madre circulante se mantiene a una proporción molecular de 1.6. Los valores de equilibrio correspondientes son: pH-6.4 a 6.5; pérdida de amoniaco 4% ; gravedad específica 1.366; y viscosidad 13 centipoises.

En la práctica, la pérdida de amoniaco de operación se puede reducir ligeramente y mantenerse de un 3 a 5 %, introduciendo el ácido preparado en la corriente del licor madre que va a los aspersores cerca de la salida del gas, reduciendo por lo tanto el pH de estos aspersores a cerca de 6.0 . La reducción del pH de estos, depende de la fracción del licor total de circulación que va a estos aspersores. particulares. (17,19)

Para un sistema de dos etapas en fila de absorbadores como el creado en la Ford, el saturador de corriente arriba con respecto a la corriente de gas, es operado a una proporción de molécula de 1.7 . Los valores correspondientes son: pH 6.75 a 6.80; pérdida de amoniaco 7 a 8 %; gravedad específica 1.32 y viscosidad de 9 centipoises. (15,17)

En estas condiciones, el asentamiento de los cristales se aproximan al de la operación de sulfato de amonio.

El lodo circulante se puede mantener del 10 a 20 % de sólidos por volumen, sin una area excesiva del tanque de asentamiento para el lodo. Los grados de asentamiento son, aproximadamente, 1 ton. de sal/ pie de area de tanque/ dia.

En los procesos de dos etapas la operación del absorbador, que es corriente abajo con respecto a la corriente de gas, es algo diferente al de la unidad de corriente hacia arriba. Aún cuando la unidad de corriente hacia abajo puede ser idéntica en construcción, no es operada como saturador. En cambio sirve como un purificador de limpieza sin saturar para el amoniaco no absorbido en el saturador.

Hay dos áreas posibles del diagrama de fase fig. 9 dentro de los cuales, el punto de operación de purificación se puede escoger. El primero de éstos es el punto A. Para esta forma de operación toda la corriente del ácido preparado se introduce dentro de la circulación del purificador

El ácido fosfórico comercial que puede obtenerse del proceso electrotérmico contiene 75 % de ácido fosfórico, con el agua de balance. La presión de vapor de 75 % de ácido a 50°C es de 36.5 mmHg hecha enteramente de presión de vapor de agua. El gas que viene del saturador corriente arriba lleva vapor de agua a aproximadamente la presión parcial de equilibrio para las condiciones de baño del saturador. Esa presión parcial de vapor de agua es de 86 mmHg para una solución saturada de proporción de molécula de 1.7 a 50°C.

Por lo tanto, si el ácido en el purificador estuviera también a 50°C , absorbería agua del gas hasta que las presiones parciales se balancearan. El balance a 86mm no ocurriría hasta que el ácido se diluyera a ácido fosfórico al 20 %. Si se agrega calor suplementario para hacer que la temperatura del líquido y gas estén a 55°C en el purificador, la dilución por absorción se detendría en un 50 % de ácido fosfórico. Una temperatura de 60°C limitaría la dilución a un 60 % de ácido. (17,19,15)

Como el ácido fosfórico está debilmente ionizado en solución y el fosfato de diamonio está altamente disociado, el total del 10% de amoniaco presente en el purificador, aumentaría el número de moléculas libres aproximadamente al 20%. En la práctica, las temperaturas de equilibrio serían cerca de 5°C sobre las de las soluciones de ácido solo, debido al efecto de la sal. Recíprocamente, la concentración ácida se bajaría en cierta forma más por dilución a una temperatura determinada. (17,18)

El resultado neto de todo esto, es que un punto de operación posible, el punto A de la fig. 9 para el purificador es de 48.5% de ácido fosfórico, 1.5% de amoniaco, y 50% de agua a 60°C . La proporción de moléculas de amoniaco a ácido fosfórico es de 0.2:1 . La mayor desventaja de este punto de operación es que debe proporcionarse suficiente ca

lor suplementario para elevar la temperatura de toda la corriente de gas en 10°C para mantener el balance de agua. Además, el cruce de la corriente de ácido parcialmente neutralizado que va al saturador, contiene dos veces la cantidad de agua del ácido que entra. Debe proporcionarse calor para su evaporación en el saturador. Este calor sin embargo, es recobrado como calor de condensación en el purificador, de manera que este no se añade al total, pero son necesarios calentadores extra, y es más difícil así el control del líquido en el purificador. (17,15)

Otra dificultad que se encuentra en la práctica en pruebas de operación en el punto A, fue la rápida formación de fosfato de monoamonio en el baño del purificador, normalmente sin saturar, cuando una entrada de amoniaco se llevó a la unidad saturadora. Estos impulsos ocurren cuando se cargan varios hornos al mismo tiempo. El contenido de amoniaco puede hacer que el pH del baño saturador aumente, antes de que el operador se de cuenta del cambio. Como resultado, pasa un porcentaje mayor de amoniaco al purificador. Una canilla tapada del aspersor en el saturador, puede producir el mismo efecto. Una vez que los cristales aciculares del fosfato de monoamonio se formen, en seguida obstruyen las líneas transversales y medidores. (17,18)

Es particularmente importante contar con un capturador de ácido intermedio, entre el purificador y el saturador para evitar una aspersion directa del licor con una

alta proporción de moléculas. Se usa un segundo atrapador de ácido corriente abajo del purificador para evitar que el rocío de ácido se vaya en el gas principal. El sistema en Ford tiene un tanque común para derrames de ambos tanques de circulación de licor. El punto C en la fig. 9 representa la composición del licor saturador. La mezcla accidental de los dos licores de las composiciones A y C produce una masa sólida de cristales de fosfato de monoamonio.

La alternativa para operar el purificador en el punto A de la fig. 9 es operar el punto B. Esto se logra dividiendo el ácido preparado en dos corrientes, controladas separadamente. La parte más grande (80 a 90%) se agrega directamente al saturador en un grado adecuado para mantener el pH en 6.8. La parte más pequeña (10 a 20%) se agrega a la unidad purificadora para mantener el pH de 5.5 a 5.6. La correspondiente proporción molecular para una solución casi saturada a 50°C es de 1.2 a 1.3. Con esta forma de operación, se requiere una diferencia de temperatura mucho más pequeña entre los dos absorbedores, 2 a 3°C sería suficiente. La neutralización de la corriente de ácido más pequeña se completa a más de la mitad en el purificador. El calor de neutralización es suficiente para elevar la temperatura del ácido que entra sobre 50°C . Sin embargo no es suficiente para calentar la corriente de gas apreciablemente. Por lo tanto, se logra un balance que regula por sí mismo la temperatura y el agua sin calentamiento suplemen-

tario del licor. El licor absorbe agua del gas hasta que su presión parcial de agua a 2 o 3°C, sobre la temperatura del gas, es igual a la presión parcial del agua en el gas que viene del saturador (aproximadamente 86 mm.) (17,18)

La composición del licor resultante está muy cerca del límite de saturación en el fosfato de monoamonio por 52°C (B en la fig.9). La composición de equilibrio es, aproximadamente, 38% ácido fosfórico, 8% de amoníaco y 54% en peso de agua.

La operación del purificador en esta última forma ha sido muy satisfactoria en la planta Ford de producto adicional. (18)

La piridina y sus homólogas son bases orgánicas débiles. Sufren una reacción de neutralización con ácido sulfúrico o ácido fosfórico para formar sulfatos o fosfatos. Sin embargo, a 50°C la presión parcial del grupo piridino es demasiado alta para permitir la formación estable de los compuestos en el licor a valores de pH sobre 5. A valores de pH más bajos, las bases de la piridina son incorporadas en el licor saturador como sales. Si se acumulan en concentraciones suficientemente elevadas, como en el caso de la operación del sulfato, resulta económico en épocas de buen mercado para la piridina, tomar una corriente lateral de la circulación del licor, neutralizarla con amoníaco de los depósitos quietos, y desprender por separado la piridina para su condensación y recuperación. Si la parte económica no ha

ce costeable la recuperación, las sales de piridina se dejan acumular en el licor hasta que se coprecipitan con la sal de amonio. Se culpa, en parte, al recubrimiento de piridina por la decoloración y el problema de empanizamiento del sulfato de amonio. (15,17)

El comportamiento de la piridina es un serio problema teórico al planear la producción en dos etapas de fofato de diamonio. Si la corriente abajo del purificador fuera operada en el punto A, el grupo piridino sería absorbido en gran cantidad, pero cuando el licor sin saturar cruzara para formar parte del saturador corriente arriba, la piridina sería arrojada otra vez al gas, solo para ser traída nuevamente hacia abajo al purificador. No era posible predecir con certeza que porcentaje de la piridina escaparía del circuito y fuera llevado al sistema de petróleo ligero. Por lo tanto, no se sabía si las sales de piridina se acumularían en cantidad suficiente en el licor purificador para asegurar un sistema de corriente lateral de piridina para recuperación. (18,17)

Como la piridina tiene un olor muy desagradable, la posibilidad de su desprendimiento parcial en el aire debido a los tanques abiertos en la corriente arriba de la circulación del licor saturador, no era agradable de contemplar. Este era un argumento más a favor de operar en el punto B para el purificador. En un pH de 5.5 el grupo piridino per-

manece en el gas, saliendo en el sistema del petróleo ligero. (17)

Hay cuatro parámetros principales que requieren control en el sistema saturador de fosfato de diamonio. El primero de estos es la temperatura del licor. El segundo es el nivel del líquido. El tercero es el porcentaje de cristales sólidos en el lodo circulante. Y el cuarto es la composición del licor o proporción molecular de amoniaco a ácido fosfórico. Cada uno debe ser controlado por algún medio que tenga una interacción mínima con los otros parámetros. (18)

COSTOS

Estos, dependen de varios factores tales como: disponibilidad de materia prima, tipo de proceso, equipo usado etc. Ahora bien, para simplificación de este tema, se va a tomar en cuenta un proceso de la TVA para fosfato de diamonio granular, y a considerar unicamente, el costo para la manufactura del fosfato de diamonio en base a los precios de la materia prima y el costo de la inversión de planta, con respecto a la capacidad de planta mediante métodos gráficos.

Así, se pueden obtener en primer término, varios costos de manufactura para el fosfato de diamonio (18-46-0), suponiendo una capacidad de planta de 80,000 Ton. Cortas por año y diferentes costos del P_2O_5 y del NH_3 . Además suponiendo que el producto así obtenido, incluye todas las cargas directas e indirectas de acuerdo con la gráfica de la fig. 10. (3,8)

También, basandose en diferentes capacidades de producción para una planta dada de fosfato de diamonio (18-46-0) y suponiendo un tratamiento con amoniaco convencional granular con tanque de preneutralización y facilidades de mezclado, se obtienen las correspondientes Inversiones de Planta en miles de dolares, que no incluyen facilidades de producción para el amoniaco, ácido fosfórico o sulfurico, ni para el almacenaje del Fosfato de Diamonio como se puede ver en la gráfica de la fig. 11 . (3)

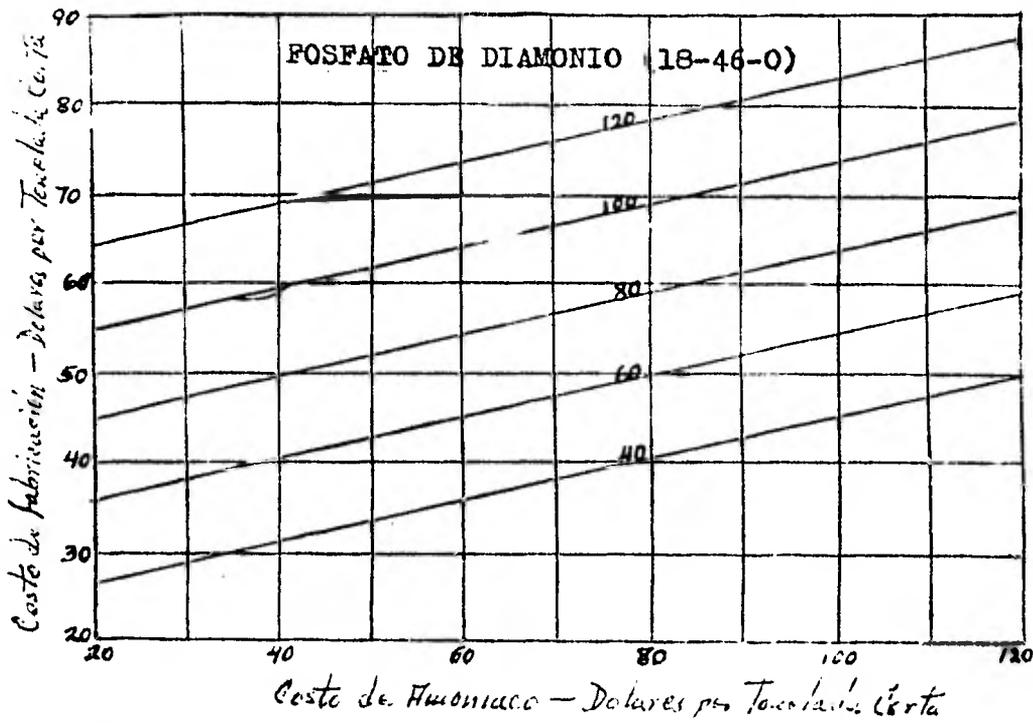


Fig. 10

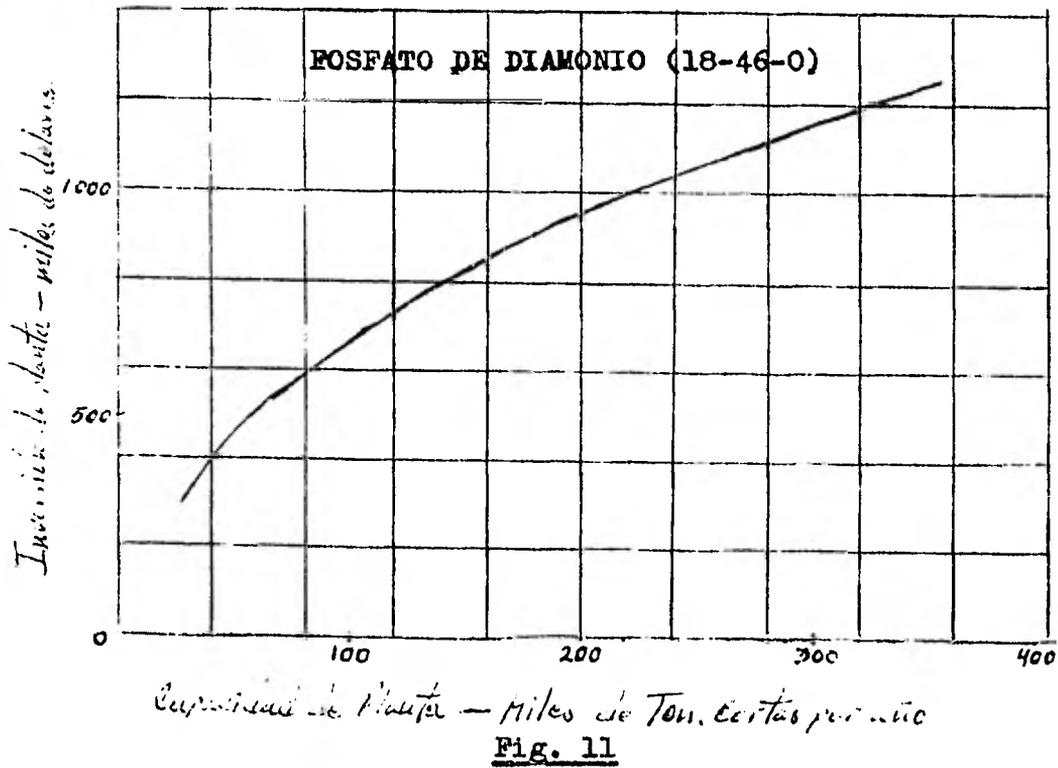


Fig. 11

Para actualizar ésta última gráfica, se recurrirá a la economía de escalas, que va a permitir la obtención de nuevos valores estimados, mediante el cálculo de un factor de corrección, a partir de los Índices de Costo de Construcción de Equipo que varían anualmente. (3,11)

Así:

<u>I.C.E.</u>	<u>AÑO</u>	<u>I.C.E.</u>	<u>AÑO</u>
239	----- 1963	319	----- 1971
241	----- 1964	330	----- 1972
244	----- 1965	344	----- 1973
252	----- 1966	398	----- 1974
262	----- 1967	444	----- 1975
272	----- 1968	472	----- 1976
283	----- 1969	505	----- 1977
301	----- 1970	545	----- 1978
		621	----- 1979

En 1964 el I.C.E. fué de 241 y para el año de 1979 el I.C.E. fué de 621, por lo que el Factor de Corrección será:

$$\frac{621}{241} = 2.57$$

CALCULOS:

Entonces se tiene que para una capacidad de planta de 25 Miles de Ton. Cortas por año, corresponde un valor de 284 Miles de dolares como Inversión de Planta de acuerdo con la gráfica de la fig. 11. De esta manera, el nuevo valor estimado con el factor de corrección obtenido será!

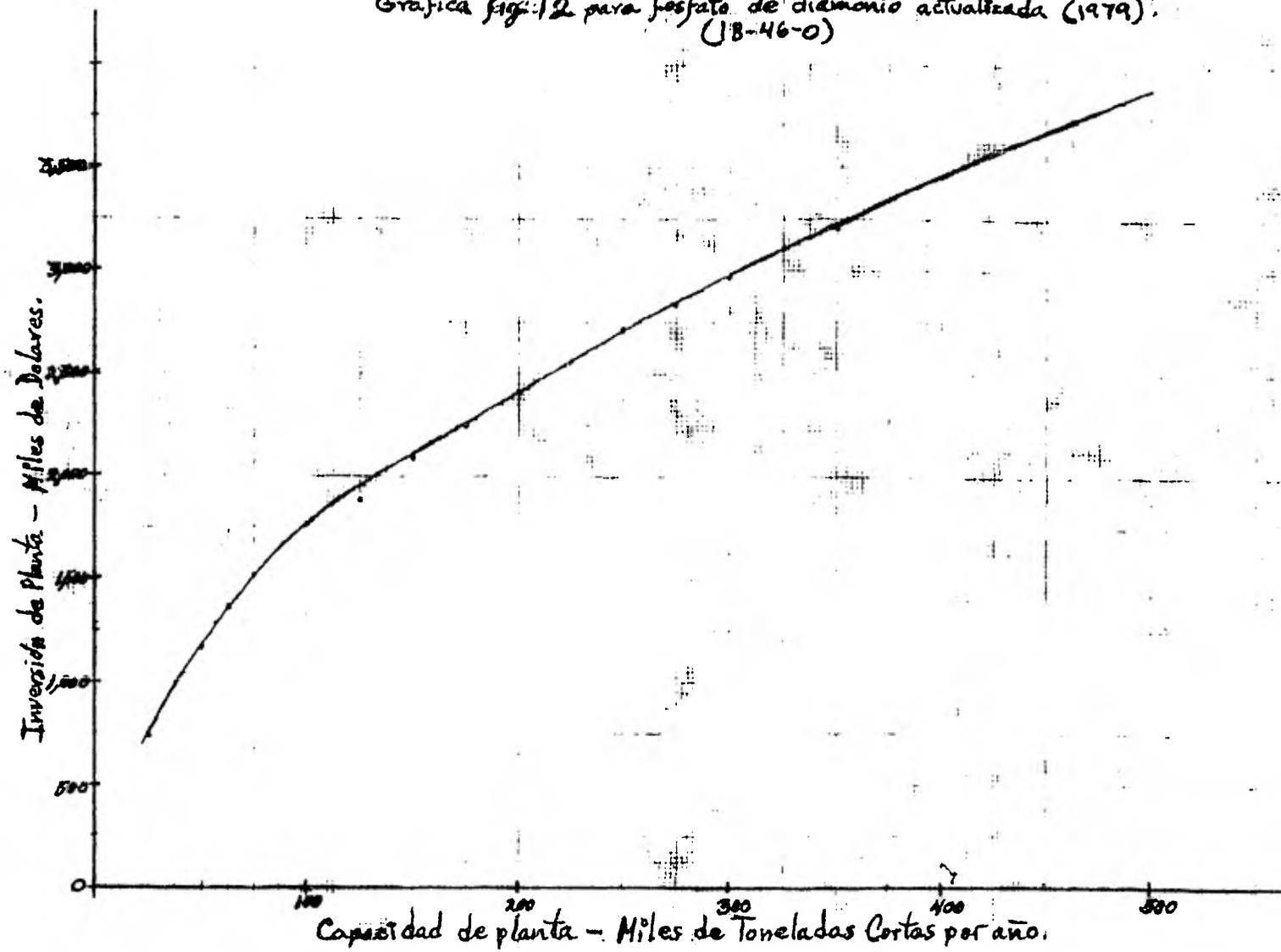
$$\text{Inversion de Planta (I.P.)} = 2.57 \times 284 = 731$$

Procediendo de esta misma forma tendremos que :

<u>Para 37.5 M.T.C.</u>	<u>Para 175 M.T.C.</u>
I.P. = $2.57 \times 382.5 = 983$	I.P. = $2.57 \times 875 = 2,248$
<u>Para 50 M.T.C.</u>	<u>Para 200 M.T.C.</u>
I.P. = $2.57 \times 452 = 1,161.6$	I.P. = $2.57 \times 937.5 = 2,409$
<u>Para 56.25 M.T.C.</u>	<u>Para 225 M.T.C.</u>
I.P. = $2.57 \times 500 = 1,285$	I.P. = $2.57 \times 1000 = 2,570$
<u>Para 62.5 M.T.C.</u>	<u>Para 250 M.T.C.</u>
I.P. = $2.57 \times 531.2 = 1,365.2$	I.P. = $2.57 \times 1,060 = 2,724.2$
<u>Para 75 M.T.C.</u>	<u>Para 275 M.T.C.</u>
I.P. = $2.57 \times 593 = 1,524$	I.P. = $2.57 \times 1,102 = 2,832.1$
<u>Para 100 M.T.C.</u>	<u>Para 300 M.T.C.</u>
I.P. = $2.57 \times 690 = 1,773.3$	I.P. = $2.57 \times 1,156.2 = 2,971$
<u>Para 125 M.T.C.</u>	<u>Para 325 M.T.C.</u>
I.P. = $2.57 \times 734.5 = 1,887.6$	I.P. = $2.57 \times 1,211 = 3,112.2$
<u>Para 150 M.T.C.</u>	<u>Para 350 M.T.C.</u>
I.P. = $2.57 \times 812.5 = 2,088.1$	I.P. = $2.57 \times 1,250 = 3,212.5$

A partir de estos nuevos valores calculados, se puede trazar una nueva gráfica actualizada, que va a facilitar la obtención de valores intermedios diferentes, sin necesidad de hacerlo analíticamente, como se puede apreciar en la gráfica de la fig. 12 actualizada. (3,11)

Gráfica fig:12 para fosfato de diamonio actualizada (1979).
(JB-46-0)



DISCUSION

Los procesos tratados y analizados en este estudio, como se puede notar, estan fundamentalmente enfocados hacia la obtención del fosfato de diamonio, a partir del ácido fosfórico y de amoniaco.

Estos procesos que son basicamente dos; hacen uso del ácido fosfórico grado de horno y del ácido fosfórico grado húmedo.

Ahora bien, se puede observar que el reactante de mayor trascendencia para la producción del fosfato de diamonio es logicamente el ácido ortofosfórico, ya que de este, va a depender en gran parte la oalidad y por lo tanto la concentración del fertilizante obtenido. Como se menciona con anterioridad, las ventajas o desventajas para producir este fertilizante, por uno u otro método, van a estar dadas por la localización de la planta, por la disponibilidad de la materia prima y por el costo del ácido ortofosfórico. Por lo tanto vale la pena recordar, como se logra aislar este producto básico y como puede influir en la elección de uno de los procesos mencionados.

En primer lugar, para obtener el ácido fosfórico por via húmeda, se parte de fosforitas y de ácido sulfúrico, los dos reactantes existen en México en cantidad suficiente, sobre todo el ácido sulfúrico que es abundante gracias a los grandes depósitos de azufre que hay en la República Mexicana.

El ácido fosfórico que se obtiene mediante este proceso, contiene muchas impurezas debidas a la disolución incompleta de las rocas de fosforita por una parte y a la formación de fosfatos insolubles por otra. El costo de este ácido está dado en su mayor parte por el precio de las fosforitas y del ácido sulfúrico.

Para la obtención del ácido fosfórico grado de horno se parte de las mismas fosforitas, coque y arena, materiales que también existen en México, aunque en este caso hay que considerar la necesidad de un equipo bastante especializado como es; un horno de sinterización, un horno de arco para 1300°C aproximadamente y un purificador de ácido para la eliminación del arsénico arrastrado. Es claro que todo esto infla considerablemente el costo del ácido.

Tomando en cuenta todos estos factores para el más importante de los reactantes, el ácido fosfórico y sin restar importancia al amoniaco, que no representa mucho problema en cuanto a su obtención, se presenta la situación de determinar que proceso sería el más adecuado para nuestro medio.

Para obtener el fosfato de diamonio, usando el ácido fosfórico grado húmedo que contiene aproximadamente el 75% de pureza, se requiere de adiciones parciales de amoniaco para poder eliminar entre una y otra, las impurezas del mismo.

Mientras que para el proceso de ácido grado de horno

las adiciones parciales de amoníaco no son necesarias, puesto que se parte de un ácido más puro.

En el proceso de ácido via húmeda se necesita además, después del último tratamiento del ácido con amoníaco, de un mezclador o amasador que combine el producto resultante del cristizador con el pan de filtro obtenido, después de eliminar la mayor cantidad de impurezas.

En lo que respecta al secado, tamizado y presentación del producto terminado o empaque, los problemas que se presentan son similares. Por supuesto la concentración en elementos fertilizantes, es mayor para el fosfato de diamonio producido de ácido grado de horno.

CONCLUSION

En el desarrollo de la tecnología para la producción del fosfato de diamonio, existen dos procesos comunmente usados para su elaboración. El proceso de ácido grado de horno y el proceso de ácido grado húmedo, utilizando uno y otro de acuerdo a las necesidades y a las características finales -- del producto que se quiere obtener.

Así tenemos que en el caso del proceso húmedo, se obtiene un producto final con bastantes impurezas, debido principalmente a que el ácido fosfórico empleado, proviene de -- fosforitas que contienen un 70% de fósforo en forma de sales de fluor, calcio, y silicio que ocasionan problemas posteriores de solubilidad y reacciones laterales; mientras que en -- el proceso grado de horno, comparativamente no se presentan este tipo de problemas y además el producto obtenido es de -- un 85% de pureza por partirse de un ácido fosfórico concen-- trado.

Afortunadamente para el medio nacional, la materia -- prima fosforita para obtener uno de los reactantes, el ácido ortofosfórico y que antes representaba el problema fundamental para la elaboración de los fertilizantes fosfatados, ya se ha solucionado con el descubrimiento de los yacimientos de fosforita de Zimapán, Hgo. Con esto se puede afirmar -- que México está en posibilidades de lograr su autosuficiencia en fertilizantes a un mediano plazo y aún más, a convertirse en un exportador de sus excedentes en beneficio de su

economía.

En consecuencia y dependiendo de las características de las fosforitas nacionales, el proceso usado para la elaboración del fosfato de diamonio debe ser el más económico y el más adecuado a las necesidades de la agricultura nacional y que sería el proceso por vía húmeda, puesto que el -- fertilizante obtenido de esta manera, presenta una composición de (18-46-0) más que suficiente para nutrir a los suelos mexicanos de los elementos que los hagan altamente productivos, ya que el elemento potasio no representa una gran limitación en el territorio nacional.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Barber, S.A.E.L.Hood y C.D.Spies. Fertilization recommendation pointers. Purdue Univ. Ext. Civ. 491, 1-12 1965.
- 2.- Berger, K.C. Soil tests and fertilizer prescriptions. Form. Chemicals 117, 47-50. 1954.
- 3.- Christopher J.Pratt. Nitrogen Fertilizer Chemical Processes. Reinhold Publishing Corporation, 57-69. 1965.
- 4.- Chucka J.A. and Jacob K.D. Fertilizer technology an resources. Cap. Xll. New York. Academic Press, Ino. 1953.
- 5.- Douglas M. Coinsidine, Chemical and process-technology enciologic. Mac. Graw-Hill book company. 473-474. 1974.
- 6.- E.Prino Yufera. Química Agrícola. Alhambra. 67-70, 158-161. 1973.
- 7.- Fertilizantes del istmo. La industria de los fertilizantes en México. Manual. 58-61. 1963.
- 8.- Gion S.Sahota. Fertilizer in economic development. Nueva York. 95-96. 1968.
- 9.- Guanomex. Fertilización. Manual. 6-23. 1970,76.
- 10.- Jacob.A. y Otro. Fertilización. Manual. Holanda H. Vee nmán. 16-18. 1964.
- 11.- January. Chemistry Engineering. Vol. 5 p-7. 1980.
- 12.- M.J.Sienko y R.A.Plane. Química. Aguilar Madrid. 513-514, 523. 1963.
- 13.- Nafinsa. Fertilización. Manual. 14-15. 1955.
- 14.- Ross W.H. Chemicals reactions in fertilizer mixtures. Am. Fertilizer. 19-21. 1954.

- 15.- S.L.Tisdale y W.L.Nelson. Fertilidad de los suelos y fertilizantes. Montaner y Simon S.A. Barcelona. 274-405, 420-431. 1970.
- 16.- Van Wazer, J.R. Phosphate and its compounds. Interscience Publishers Inc. New York. 123. 1958.
- 17.- Vincent. S. Química y tecnología de los fertilizantes. Continental S.A. 8-9, 369-391, 311-329, 336-350. 1966.
- 18.- Vincent Sauchelli. Fertilizer Nitrogen. Reinhold Publishing Corporation. New York. 141-150 1964.
- 19.- Vincent S. Manual on fertilizer manufacture. Baltimore Davison Chemical Co. 25-30. 1956.
- 20.- Waggaman W.H. Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers. New York. 245. 1952.
- 21.- Wickstrom, G.A. Ask the plant about NPK needs. Fertilizer solutions 5 (3) 36-37. 1963.