UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas

FQF
Facultad de
Química y Farmacia

TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Diseño de una planta química para la producción de ácido fosfórico a partir de la fosforita cubana.

Autora: Anabel Hernandez Couceyro

Tutores: Dr.C. Julio Pedraza Gárciga

Dr.Cs. Erenio González Suárez

Curso:

2018-2019

Santa Clara

Copyright©UCLV

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas

FQF
Facultad de
Química y Farmacia

DIPLOMA THESIS

Title: Design of a chamical plant for the production of phosphoric acid from the Cuban phosphorite

Author: Anabel Hernandez Couceyro

Thesis Director: Dr.C. Julio Pedraza Gárciga

Dr.Cs. Erenio González Suárez

Santa Clara

Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubián” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

Atribución- No Comercial- Compartir Igual

Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830

Teléfonos: +53 42281503-1419.

Pensamiento

El verdadero signo de la inteligencia no es el conocimiento, sino la imaginación.

Albert Einstein

Dedicatoria

A mis padres y mis hermanos por su apoyo, sus palabras de aliento y confianza en todo momento que me permitieron lograr una carrera profesional.

En especial a la razón de mi vida, mi guía, mi fuerza, mi todo, mi maki Alejandra Couceyro Vega.

Agradecimientos

A mi familia por su apoyo incondicional cada vez que lo necesitaba.

A mis cocas Heidi y Daisi que han estado siempre para mí y todo el cariño que me han dado.

A mi tutor Dr.C. Julio Pedraza Gárciga que estaré eternamente agradecida por toda su dedicación, paciencia y ayuda en la realización de esta tesis.

A mis amigos que han sido un gran apoyo durante los cinco años de carrera.

Al excelente colectivo de profesores del departamento de Ingeniería Química de la Universidad Central Marta Abreu de Las Villas por sus clases magistrales que contribuyeron a mi formación como profesional.

Índice

Introducción 1
Capítulo I. Revisión Bibliográfica 5
1.1 Ácido fosfórico. Generalidades 5
1.2 Materias primas 5
1.2.1 Ácido sulfúrico 5
1.2.2 Roca fosfórica 6
1.3 Roca fosfórica en Cuba 6
1.3.1 Breve descripción de las características del yacimiento "Fosforita Trinidad de Guedes" 7
1.3.2 Procedimientos más empleados para el beneficio de estos minerales 8
1.4 Caracterización de la materia prima 9
1.4.1 Procedimiento de beneficio aplicados a la muestra. 10
1.5.1 Ácido fosfórico. Procesos de obtención. 10
1.6 Principios del proceso. 11
1.7 Procesos de producción del ácido fosfórico. 12
1.7.1 Proceso dihidratado 13
1.7.2 Proceso Hemihidrato 15
1.7.3 Procesos de recristalización. 17
1.7.4 Proceso de HRC. 17
1.7.5 Proceso de HDH 18
1.7.6 Proceso DH/HH 19
1.8 Tecnologías que usan el proceso de dihidrato. 20
1.8.1 Rhone Poulenc 20
1.8.2 Proceso Prayon 21
1.8.3 Dorr-Oliver 22
1.9 Uso de los subproductos 22
Capítulo II. Dimensionamiento de equipos. 25
2.1 Descripción del proceso 25
2.1.2 Recepción de la roca 25
2.1.3 Molienda 25
2.1.4 Reacción química 25
2.1.5 Filtración 26

2.1.6 Evaporación 26
2.1.7 Almacenamiento 26
2.2 Balance de materiales 26
2.3 Dimensionamiento de equipos 37
2.3.1 Reactor 37
2.3.2 Filtro 40
2.3.2 Evaporador 41
2.3.4 Tanques de almacenamiento 42
2.3.5 Lavador de gases 43
Capítulo III. Análisis económico y ambiental 45
3.1 Impacto ambiental 45
3.1.1 Riesgos medioambientales asociados con las emisiones y basuras 45
3.1.2 La emisión del fluoruro en el ambiente 45
3.1.3 La emisión de polvo en el viento 45
3.1.4 la contaminación del agua 45
3.2 Evaluación económica 46
Conclusiones 52
Recomendaciones 53
Bibliografía 54

Resumen

El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar diferentes tecnologías para la producción de ácido fosfórico a partir de la roca fosfórica cubana, seleccionándose como proceso más viable para las condiciones cubanas el proceso dihidrato, por ser el más utilizado en el mundo, donde la reacción química debe transcurrir manteniendo una relación ácido-roca de 3,51:1, una concentración de H_2SO_4 del 98%, una temperatura de 70 ^{0}C, una agitación de 500 rpm. y una granulometría de 100 mesh (0,1 mm). Se dimensionó la tecnología seleccionada, obteniéndose los siguientes resultados: dos tanques de reacción de 10 m^3 cada uno y un tanque de envejecimiento de 20 m^3, que operan en cascada; un evaporador de simple efecto con un área de transferencia de calor de 26,47 m^{2}y cuatro filtros prensas Sperry Filter Press (1500 mm, 59 pulgadas, ancho de 65,380 y altura 80,25). Se demuestra la factibilidad técnico-económica del diseño de una planta para la producción de ácido fosfórico, utilizando fosforita cubana, obteniéndose un VAN de 14 168 130,17 USD, una TIR de 66% y un PRD de 2,5 años, lo que podría contribuir al ahorro de importaciones y en la posible satisfacción de productos fosfatados para la industria y la agricultura nacional.

Palabas claves: ácido fosfórico, proceso dihidrato, análisis económico

Abstract

The technological assessment of different technologies to produce phosphoric acid using Cuban phosphoric rock was the goal of the present work. The dehydrate process was selected because it is the more used in the world and adequated for Cuban phosphoric rock, where the chemical reaction occur with a relationship acid -rock of 3,51:1, a H_2SOconcentration of 98%, a temperature of 70 ^{o}C, an agitation of 500 rpm. and a grain of 100 mesh (0,1 mm). The main equipments were calculated, being obtained the following results: two reaction tanks of 10 m^{3}each and one aging tank of 20 m^3, which operates in cascade; a single effect evaporator whit a heat transfer area of 26,47 m^3 and four Sperry Filter Press (1500 mm, 59 inch, 65,380 wide and height 80,25).A feasibility study was realized, obtaining a VAN of 14 168 130,17 USD, a TIR of 66% and a PRD 2,5 years, demonstrating that the proposed process is economical feasible, what could contribute to the saving of the imports and in the possibility of satisfying the requeriments of the phosphate products for the industry and the national agriculture.

Key words: phosphoric acid,dehydrate process, economical analysis.

Introducción

El ácido fosfórico se encuentra entre las diez sustancias químicas que se producen industrialmente en mayor cantidad a nivel mundial, su fórmula química es H_3PO_4. También se le denomina ácido orto fosfórico y ácido de fósforo blanco. Es además el aditivo alimentario E338.

A temperatura ambiente el ácido fosfórico es un componente incoloro, cristalino y fácilmente soluble en agua, con una concentración comercial de 52-54% de P_2O_5. Después del ácido sulfúrico, el ácido fosfórico es el más relevante en cuanto a volumen y valor, tiene una densidad relativa de 1,83 g/L. Normalmente se almacena y distribuye en solución.

Por motivos económicos, las instalaciones se construyen en lugares donde el acceso a las materias primas resulte más económico (al lado de una mina de fosfato o de una fuente de azufre o ácido sulfúrico).

La roca fosfática o fosforita, es la materia prima fundamental en la producción de ácido fosfórico, es un mineral a base de fosfato tricálcico que aparece en la naturaleza en yacimientos de distintos tipos, esta es un ***commodity*** de bajo precio, con gran volumen y alto costo para ser transportada, por lo tanto, su potencial económico depende en gran medida de su localización en relación con el mercado local e internacional. La gran mayoría de los depósitos fosfáticos comercialmente explotados se localizan cerca de las costas y en países que cuentan con puertos de aguas profundas, generalmente son depósitos sedimentarios de origen fósil en grandes capas horizontales de 3 a 10 metros de potencia situados a poca profundidad y están constituidos por pequeños nódulos que se disgregan como arena.

Su explotación se lleva a cabo con excavadoras gigantes que desmontan el material estéril que los cubre, luego se extrae el mineral, bien en seco con máquinas rozadoras, bien en húmedo con cañones de agua, y se transporta a las plantas de concentración en las que se separan los inertes que acompañan a la fosforita, que es el mineral rico. En otros tipos de yacimiento la fosforita aparece, junto con silicatos y carbonatos de calcio y otros metales, formando grandes piedras duras en oclusiones irregulares del terreno. Si la infraestructura de transporte es poco desarrollada y especialmente si no existen medios ferroviarios para transportar las rocas fosfáticas situadas en lugares remotos a grandes distancias de los mercados o sin transporte adecuado no resultan factibles económicamente para competir en un mercado internacional, probablemente puedan cubrir un mercado local o quizás regional.

La fosforita es una variedad amorfa de los apatitos, cuya composición responde aproximadamente a la fórmula $Ca_5(PO_4)_3X$, pudiendo ser X = F^-, Cl^- ó OH^-, y soliendo estar el calcio parcialmente

sustituido por magnesio, hierro y aluminio, y el grupo (PO_4) por (SiO_3), (CO_3) o uranato. Como impurezas aparecen, además de materia orgánica, arcillas, caliza y sílice principalmente. Su riqueza se expresa mediante el contenido teórico de fosfato tricálcico puro ($Ca_3(PO_4)_2$) que tendría si todo el P_2O_5 estuviera de esa especia mineral, denominada, por razones históricas, “Bone Phosphate of Lime” (BPL), de cuando se obtenía mediante la calcinación de huesos, aunque modernamente se prefiere especificar el contenido de P_2O_5 en % en peso.

La roca fosfórica es el componente básico de una gama de productos aguas abajo, entre los que se incluyen fertilizantes, alimentos para animales y fosfatos industriales. Para que el mineral de fosfato sea de interés económico, y pueda ser denominado roca fosfórica o fosforita, la roca necesita un contenido mayor al 50% de partículas y minerales fosfáticos. La roca fosfórica es el punto de partida de todos los productos de fósforo aguas abajo.

Si bien es un elemento esencial para todas las formas de vida, representa uno de los tres macronutrientes (nitrógeno y potasio) que necesitan las plantas. Como tal, el principal determinante de la demanda de roca fosfórica es la producción de una gama de fosfatos y fertilizantes de multinutrientes que son fundamentales para aumentar el rendimiento de los cultivos y mantener el suministro mundial de alimentos para alimentar a una población mundial en expansión. Sin embargo, el fósforo es también un suplemento nutritivo importante en la alimentación animal, cuya demanda es determinada por la producción mundial de carne. Finalmente, se requieren cantidades más pequeñas de fósforo para una amplia gama de aplicaciones industriales y alimentarias. Como regla general, los fertilizantes fosfatados tienden a tener una demanda elástica; los agricultores reducen todas las aplicaciones de nutrientes "innecesarias" cuando los precios de los fertilizantes aumentan más rápido que los precios de los cultivos. Por lo tanto, la demanda de fertilizantes fosfatados depende mucho del precio de mercado de ciertos cultivos como el maíz, la soja, el trigo y el arroz.

Cerca del 80% de toda la roca fosfórica se utiliza para producir ácido fosfórico por vía húmeda (WPA), que es un producto intermedio utilizado para producir una variedad de fertilizantes sucesivos y otros productos.

La demanda mundial de roca fosfórica en 2017 ascendió a casi 210 millones de toneladas (Mt), lo que representa un crecimiento del 3% de la Tasa de Crecimiento Anual Compuesto (TCAC) desde 2008. Este crecimiento se debe en gran medida al aumento de la demanda en China, donde se consumieron 37 Mt adicionales de roca. Las ganancias se vieron especialmente en Marruecos, Arabia Saudita, donde las expansiones en las nuevas instalaciones de las empresas OCP Group y Ma'aden estimularon un crecimiento masivo de la demanda de roca para la producción de fertilizantes relacionados. Rusia es el otro mercado de rápido crecimiento, donde los productores de productos aguas abajo se beneficiaron de las ventajas de los costos asociados a un rublo débil.

La demanda mundial de ácido fosfórico en 2018 ascendió a casi 45 millones de toneladas (P_2O_5) lo que representa un 2% del crecimiento anual desde el 2013.Los mayores productores a nivel mundial son: China, Estados Unidos, suroeste de Asia y el este de Europa.

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, División Estadística a través del Cuestionario sobre Recursos Agrícolas y Fertilizantes toman como referencia los años 2009- 2012, para conocer las importaciones de superfosfatos a Cuba, arrojando como resultado un aumento de estas: 127, 21 406, 22 284, 30 537 (t/año).

La información sobre los principales yacimientos existentes en nuestro país de los minerales fosfáticos, indican la existencia de uno conocido como "Fosforita Higuanojo" en la provincia de Sanctis Spíritus, pero que contiene un bajo porciento de P_2O_5, aproximadamente 4,25 % y otro en Trinidad de Guedes, Provincia de Matanzas que contiene un 23% como promedio en sus bloques de reserva y que además se había utilizado antes en la producción de fertilizantes, por lo que existe un detallado informe en esta empresa sobre su localización y posible explotación.

Este yacimiento es de origen sedimentario y está asociado a rocas calcáreas del Mioceno inferior de la formación "Colón". Estos sedimentos se depositaron sobre las margas de la Formación "Nazareno" del Eoceno Medio Superior que tenían al parecer una superficie irregular, dando lugar durante la sedimentación a diferentes tipos litológicos, de esta forma en el yacimiento se presentan fosforitas granulares que pasan fácilmente a calcarenitas fosfatadas, éstas a no fosfatadas y a calizas biodetríticas.

El monto de reservas calculadas para las fosforitas granulares ascienden a 284 900 toneladas, con un contenido medio de P_2O_5 de 23,55% y una potencia media de 3,70 metros.

Para las fosforitas arcillosas de cubierta, fueron calculadas 85 139,4 toneladas con un valor medio de 12,29% y una potencia media de 1,58 m.

Las reservas calculadas para las fosforitas arcillosas margosas que yacen por debajo de las fosforitas granulares ascienden a 74 323,2 toneladas con una potencia media de 1,58 m y un valor medio de 14,03% de P_2O_5.

El yacimiento se encuentra ubicado en Matanzas, los poblados principales más cercanos son: Unión de Reyes a 1,5 Km al suroeste y a 9,5 Km. al Sureste el poblado de Bolondrón. Además se localizan en el área los caseríos San José, Santa Rosa y Trinidad de Guedes.

Las vías de comunicación son bastante amplias y se encuentran en buen estado, la mayoría asfaltadas. También existe la línea de ferrocarril Unión de Reyes-Matanzas y un ramal que pasa al occidente del yacimiento y va de Unión de Reyes hasta el CAI "Juan Ávila".

A 150 m por el este y a 1,15 Km por el Sur pasa un tendido eléctrico de alta tensión así como un tendido telefónico.

En el área no existen ríos de gran caudal, al Noroeste de la zona pasa el río "Laberinto" y a 3,75 km. al norte el río "La Represa", los cuales son de curso no permanente.

Las precipitaciones medias anuales oscilan entre 1400-1600 mm.

Como se explicó anteriormente Cuba importa todo el ácido fosfórico que se consume, sin embargo, **no existe ninguna planta instalada que produzca el mismo a partir de la fosforita cubana con la calidad requerida en el mercado.**

Para darle solución al problema científico anteriormente enunciado, se plantea la siguiente hipótesis.

Si se logra diseñar una planta química para la producción de ácido fosfórico a partir de la fosforita cubana se podrían satisfacer las demandas de este producto en el país.

Objetivo general:

- Diseñar una planta química para la producción de ácido fosfórico a partir de fosforita cubana.

Objetivos específicos:

- Analizar las diferentes tecnologías existentes en el mercado para la producción de ácido fosfórico.
- Seleccionar la tecnología más adecuada desde el punto de vista tecnológico, económico y ambiental para las condiciones de Cuba.
- Dimensionamiento de los equipos de la tecnología seleccionada.
- Realizar un análisis ambiental y económico de la tecnología propuesta.

1.1 Ácido fosfórico. Generalidades

El ácido fosfórico se produce básicamente al poner roca fosfórica molida en la mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico parcialmente reciclado, descomponiendo la roca en producto de ácido fosfórico y sulfato de calcio (este dihidrato es yeso) y separando el producto de ácido fosfórico y el yeso a través de la filtración**.(**Awwad, El-Nadi et al. 2013)

El ácido fosfórico se obtiene generalmente en la industria de los huesos calcinados o del tricálcico natural (Waggaman 1959). Entre los fosfatos naturales más corrientes derivados del ácido ortofosfórico podemos citar: apatita o **fosforita**, wawellita, vivianita y piromorfita.

Los minerales más importantes para la industria del ácido fosfórico son los pertenecientes al grupo apatita con la fórmula general $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$, donde X puede ser cloruro, fluoruro o hidróxido. El mineral de fosforo más común de las rocas fosfóricas es la fluoroapatita, cuya fórmula química es: $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$.

De acuerdo a (El-Shall 2001) el ácido fosfórico es un importante intermediario para la producción de fertilizantes.

Este producto es un importante ácido industrial utilizado en la manufactura de productos industriales como detergentes, decapado de aceros luego del tratamiento térmico y posterior fosfatación, en la industria de alimentos y bebidas por ejemplo en refrescos tipo cola para darles un gusto levemente ácido. Con fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$ sintético, producido por ácido fosfórico se recubren implantes ortopédicos de acero inoxidable o titanio para reparar el sistema óseo del cuerpo humano.**(**Schorr, Valdez et al. 2011)

1.2 Materias primas

Las principales materias primas utilizadas en la producción del ácido fosfórico son:

- Roca fosfórica.
- Ácido sulfúrico.

1.2.1 Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es uno de los productos químicos más empleado por la industria química básica, con una producción mundial de aproximadamente 250 millones de toneladas anuales(Topsoe 2007) y una estimación de 285 millones de toneladas para 2020 (Zapata, Benítez et al. 2012).

El ácido sulfúrico se obtiene a partir de azufre, de minerales sulfurados o a partir de efluentes de los procesos de endulzamiento del gas natural. En todos los casos el producto intermedio que se

produce es el óxido sulfuroso (SO_2), el que es transformado en óxido sulfúrico por un proceso de oxidación catalítica heterogénea, método denominado de contacto. Por último, el óxido sulfúrico (SO_3) reacciona con agua produciendo el ácido sulfúrico (H_2SO_4), esta última operación se realiza en torres de absorción.

1.2.2 Roca fosfórica

La roca fosfórica tiene muchas impurezas, en cantidades y proporciones variables. Los efectos de estas impurezas se manifiestan en el sistema de reacción, mientras que otros efectos se ven en el proceso de filtración o en las propiedades del producto final, el ácido fosfórico.(Salas, Wiener et al. 2017)

El flúor está presente en la mayoría de las rocas fosfóricas en una magnitud que va del 2-4% peso. Este elemento se libera durante el proceso de producción del ácido, inicialmente como fluoruro de hidrógeno, pero en presencia de sílice reacciona rápidamente para formar el ácido fluorosílico, H_2SiF_6. Otros componentes como el magnesio y el aluminio también pueden reaccionar con el ácido fluorhídrico para formar los compuestos ($MgSiF_6$ y H_3AlF_6).

Una proporción del flúor pasa a vapor, dependiendo de las condiciones de la reacción y el resto permanece en el medio ácido. Algunos de estos restos pueden ser precipitados por la interacción lo suficientemente rápida con otras impurezas, para ser posteriormente removidas en el filtro y una proporción más grande podría contribuir consecuentemente a la formación de lodo en el ácido fosfórico producido. Los compuestos más volátiles del flúor aparecen en los vapores agotados cuando el ácido del filtro es concentrado.

Existe otro de grupo de impurezas, tales como el arsénico, cadmio, cobre, plomo, níquel, cinc y mercurio los que están presentes en la mayoría de las rocas fosfóricas y que podrían pasar al ácido durante el proceso de reacción. Las rocas fosfóricas contienen de forma natural uranio y otros componentes radiactivos del uranio, en dependencia del material fosfático. El uranio sale junto con el ácido producido y el radio se coprecipita con el fosfoyeso. La cantidad de uranio es prácticamente nula en algunas rocas fosfóricas.(Pedraza Gárciga 1995)

Impurezas como el hierro, el aluminio, el sodio, el potasio, el cloro, etc. tienen alguna influencia durante la producción del ácido fosfórico y en la calidad del ácido producido.

1.3 Roca fosfórica en Cuba

La información sobre los principales yacimientos existentes en nuestro país de estos minerales fosfáticos, indican la existencia de uno conocido como "Fosforita Higuanojo" en la provincia de Sancti Spíritus, pero que contiene un bajo porciento de P2O5 , aproximadamente 4,25% y otro en Trinidad de Guedes, provincia de Matanzas que contiene un 23% como promedio en sus bloques

de reserva y que además se había utilizado antes en la producción de fertilizantes, por lo que existe un detallado informe en esta Empresa sobre su localización y posible explotación (Alemán 1990).

1.3.1 Breve descripción de las características del yacimiento “Fosforita Trinidad de Guedes”

Este yacimiento es de origen sedimentario y está asociado a rocas calcáreas del Mioceno inferior de la formación "Colón". Estos sedimentos se depositaron sobre las margas de la Formación "Nazareno" del Eoceno Medio Superior que tenían al parecer una superficie irregular, dando lugar durante la sedimentación a diferentes tipos litológicos, de esta forma en el yacimiento se presentan fosforitas granulares que pasan fácilmente a calcarenitas fosfatadas, éstas a no fosfatadas y a calizas biodetríticas(Seijo 1991).

El análisis geológico del yacimiento nos permite llegar a la conclusión de que los contenidos de P_2O_5 van aumentando hacia la profundidad y hacia el contacto con las margas comienzan a disminuir (Alemán 1990).

Las reservas de este yacimiento están calculadas en un millón de toneladas, ahora bien, para la realización del cálculo del bloque objeto de estudio se tuvo en cuenta el contenido mínimo por muestra >17% de P_2O_5. Por tanto, como contenido mínimo industrial se toma 17% y como potencia mínima 0,5 metros.

El monto de reservas calculadas para las fosforitas granulares ascienden a 284 900 toneladas, con un contenido medio de P_2O_5 de 23,55% y una potencia media de 3,7 metros(Alemán 1990).

Para las fosforitas arcillosas de cubierta, fueron calculadas 85 139,4 toneladas con un valor medio de 12,29% y una potencia media de 1,58 m.

Las reservas calculadas para las fosforitas arcillosas margosas que yacen por debajo de las fosforitas granulares ascienden a 74 323,2 toneladas con una potencia media de 1,58 m y un valor medio de 14,03% de P_2O_5.

El yacimiento se encuentra ubicado en Matanzas, los poblados principales más cercanos son: Unión de Reyes a 1,5 km. al Sudoeste y a 9,5 km. al Sudeste el poblado de Bolondrón. Además, se localizan en el área los caseríos San José, Santa Rosa y Trinidad de Guedes.

Las vías de comunicación son bastante amplias y se encuentran en buen estado, la mayoría asfaltadas. También existe la línea de ferrocarril Unión de Reyes-Matanzas y un ramal que pasa al occidente del yacimiento y va de Unión de Reyes hasta el CAI "Juan Ávila" (Alemán 1990).

A 150 m por el Este y a 1,15 km. por el Sur pasa un tendido eléctrico de alta tensión, así como un tendido telefónico.

En el área no existen ríos de gran caudal, al Noroeste de la zona pasa el río "Laberinto" y a 3,75 km. al norte el río "La Represa", los cuales son de curso no permanente.

Las precipitaciones medias anuales oscilan entre 1400-1600 mm.

1.3.2 Procedimientos más empleados para el beneficio de estos minerales.

- Lavado y tamizado.

La fosforita se transporta en forma de suspensión sólida en agua y es recogida por una tolva de recepción. Las bolas y guijarros que tienen un tamaño mayor de 13 mm se llevan a la molienda y después son devueltas a los tamices. En la operación de lavado se separan el barro, la arcilla y otros productos extraños adheridos al guijarro de fosfato. Se separa como producto una roca de lavado de tamaño comprendido entre 13 mm y la malla 14. El material (-14 mallas) es transferido a un hidroclasificador (espesador) que descarta la sílice, la arcilla coloidal y el fosfato menor que la malla 15, junto con el exceso de agua. Esta corriente se bombea a un área de estabilización donde el 2-3% del fango en suspensión se deposita y se recupera el agua para volverla a utilizar.(Alemán 1990),(Pozin 1970) y(Riegel 1964)

- Clasificación.

Una espiral o rastrillo clasificador recibe el material comprendido entre las mallas 14 y 15 que llega del hidroclasificador donde tiene lugar una clasificación parcial, la corriente del rebosadero va a un segundo hidroclasificador más pequeño y la corriente del fondo a un clasificador hidráulico. De éste se obtienen: un producto de guijarro de fosfato superior a la malla 20 y una corriente de -20 + 35 mallas. Esta última corriente, mezcla de fosfato y arena de -35 mallas provenientes del hidroclasificador secundario, constituyen el alimento de la sección de flotación.(Alemán 1990),(Pozin 1970) y(Riegel 1964)

- Flotación.

Se agregan hidróxidos sódicos, fuel oíl y ácidos grasos a la alimentación de la sección de flotación (-35 mallas) en un acondicionador, donde las partículas de fostatos quedan recubiertas con una película de la mezcla. Esta suspensión sólida alimenta las celdas de flotación, donde las burbujas de aire ascendentes se adhieren a las partículas recubiertas y dan lugar a una espuma en la

superficie. La espuma se separa como corriente de reboso por paletas al efecto, mientras la arena se deposita y se descarta, constituyendo la corriente de desecho.

Esta operación produce un fosfato que contiene aproximadamente 30% de P_2O_5. Para eliminar los agentes de flotación de los fosfatos, se usa ácido sulfúrico en acondicionadores recubiertos con neopreno.(Alemán 1990),(Pozin 1970) y(Riegel 1964)

Para la caracterización química de las rocas fosfóricas utilizadas como materia prima se siguieron las normas establecidas por el Laboratorio Central de Minerales "José I. del Corral" (NC 44-19 1980), (NC 11-01-04 1976), (NILM 1988), (NRAA-892 1985) y (NC 11-05-02 1976).

1.4 Caracterización de la materia prima

La caracterización química del mineral se realizó siguiendo la metodología referida por (NC 11-01-04 1976), (NRAA-892 1985), (NC 11-05-02 1976) y (NRIB-786 1986). A continuación se muestran los resultados obtenidos de acuerdo a (Pedraza Garciga 1997):

Tabla 1.1- **Caracterización química de la fosforita cubana.**

Compuesto	%	Compuesto	%
SiO_2	8,10	K_2O	0,28
Al_2O_3	4,96	P_2O_5	29,16
Fe_2O_3	3,55	MnO	0,03
TiO_2	0,19	SO_3	<0,10
CaO	45,54	P.P.I	7,20
MgO	0,48	F	0,29
Na_2O	0,53	Mat. orgánica	0,48

La caracterización mineralógica se realizó según las Normas Ramales de la antigua Industria Básica(NRIB-786 1986) y (NRIB 1983), aprobadas desde el año 1976. En la tabla No. 2 se muestran los resultados:

Tabla 1.2 -**Análisis mineralógico de la fosforita.**

Colofana	32%
Carbonatos	60%
Glauconita	granos raros
Cuarzo	2%
Restos fósiles	3%
Granos carbonatados con inclusiones bituminosas	1%
Óxidos e hidróxidos de hierro	2%
Hematita	granos raros

1.4.1 Procedimiento de beneficio aplicados a la muestra.

En el proceso de beneficio ensayado a la muestra para obtener concentrados de P_2O_5 de alta ley para ser usados en la elaboración del ácido fosfórico y la eliminación de impurezas (arcillas) que afectan principalmente la etapa de filtración en el proceso de obtención del ácido (Fomenko 1980) se estudiaron los siguientes esquemas tecnológicos:

- Trituración y retrituración con clasificación.
- Lavado y Clasificación.
- Flotación.
- Calcinación.

1.5.1 Ácido fosfórico. Procesos de obtención.

El ácido fosfórico se puede fabricar mediante un proceso térmico o un proceso húmedo; sin embargo, la mayor parte del ácido fosfórico, aproximadamente el 96%, se produce utilizando el método húmedo, comúnmente para producir fertilizantes. Mediante el proceso térmico se obtienen productos químicos de mayor pureza.(El-Boraey, El-Shennawy et al. 2017)

De la roca fosfórica se obtiene el fósforo elemental, mediante reducción con coque y en presencia de sílice en hornos eléctricos a más de 1300 ºC, temperatura a la que escapa en forma de vapor junto con los gases del horno, condensando en electrofiltros y siendo purificado a continuación.

De las dos variedades de fósforo, la blanca y la roja, la última es la más usada, por no ser tóxica y tener un punto de ignición de 260 ºC (en lugar de los 20 ºC que tiene la blanca), siendo mucho menos volátil, como corresponde a una estructura polimérica. Se emplea como materia prima para la obtención de los cloruros de fósforo de los que se obtienen, a su vez los compuestos orgánicos y en la industria electrónica, para la fabricación de semiconductores. Quemándolo, en condiciones controladas, se obtiene el pentóxido de fósforo y de éste, por reacción con agua, se obtiene el ácido fosfórico térmico que se usa cuando se requiere una ausencia prácticamente total de impurezas de fósforo.

Este proceso ha sido abandonado debido a la cantidad de energía que se necesita. Los procesos que utilizan los minerales fosfatados que se descomponen con un ácido, se conocen como “procesos húmedos” y son la única alternativa económica para producir ácido fosfórico.(EFMA 2000)

1.6 Principios del proceso.

La química básica del proceso húmedo es muy simple. El fosfato tricálcico en la roca fosfóricase convierte por reacción química con ácido sulfúrico concentrado en ácido fosfórico y sales insolubles de sulfato de calcio.(Casilla 1991)

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

El sulfato de calcio insoluble es entonces separado del ácido fosfórico, la mayoría de las veces por filtración.

La reacción entre la roca fosfórica y el ácido sulfúrico es autolimitada, porque se forma una capa insoluble de sulfato de calcio en la superficie de las partículas de la roca. Este problema se controla, manteniendo la roca en contacto con ácido fosfórico recirculado a la reacción, para convertirla lo más rápido posible a fosfato monocálcico y entonces precipitando el sulfato de calcio junto con el ácido sulfúrico.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CaSO_4 + 6H_3PO_4$$

El sulfato del calcio existe en cristales de varias formas que dependen particularmente de las condiciones prevalecientes de temperatura, concentración de P_2O_5 y contenido del sulfato libre.

Las condiciones de operación son generalmente seleccionadas de manera tal que el sulfato de calcio precipite o bien en forma de dihidrato o de hemihidrato, al 26-32% de P_2O_5 a 70 – 80 ^oCpara la precipitación del dihidrato y al 40-52% de P_2O_5 y 90-110 ^oC para la precipitación del hemihidrato.(Soto 2000)

1.7 Procesos de producción del ácido fosfórico.

Hay muchos tipos de procesos de fabricación de ácido fosfórico, pero los principios básicos mencionados son los mismos para todos. La cantidad de ácido fosfórico que queda en el yeso derivado puede variar con la diferencia de la forma cristalina del sulfato de calcio**.**

Hay tres tipos de procedimientos para la obtención de ácido fosfórico, ya que se puede obtener en forma de anhidrita, semihidrato o dihidrato. Por último, existen los procesos que obtienen una calificación final determinada en una sola etapa y los que lo hacen en varias etapas.(EFMA 2000)

Los procesos más actuales son los siguientes:

- ✓ Proceso dihidrato.
- ✓ Proceso hemihidrato.
- ✓ Proceso Di-hemihidrato (de doble etapa).
- ✓ Proceso Hemi-dihidrato (de una sola etapa).
- ✓ Proceso Hemi-dihidrato (de doble etapa).

En la tabla 1.3 se muestran los diferentes procesos de obtención de ácido fosfórico debido a las diferentes rocas y a los sistemas de eliminación del yeso.

Tabla 1.3- Procesos de obtención de ácido fosfórico

Proceso dihidrato	Procesos: Prayon, Rhone Poulenc, Dorr-Oliver, Nissan Chemical y otros
Proceso hemi-dihidrato	Nissan Chemical H-process, Mitsubishi Chemical Industry process y Nippon Kokan process
Proceso di-hemidrato	Central-Prayon
Procesos hemihidrato	Fisons HH y procesos Occidentales
Proceso hemi-dihidrato modificado	Fisons HDH Nissan Chemical

Cinco rutas de procesos se discuten en esta sección y éstas representan las principales rutas que están disponibles en la actualidad para la producción del ácido fosfórico.(Becker 1983)

1.7.1 Proceso dihidratado

Este es el proceso más difundido y las ventajas de este proceso son:

- No hay ninguna limitación en la calidad de la roca.
- Alta línea de tiempo.
- Bajas temperaturas de funcionamiento.
- Fáciles puesta en marcha y parada.
- Se puede utilizar la roca húmeda (lo que favorece el ahorro por costos en el proceso de secado).

Las desventajas son:

- Ácido producido relativamente débil (26-32% de P_2O_5)
- Alto consumo de energía en la etapa de concentración del ácido.
- Pérdidas entre el 4-6% del P_2O_5, la mayoría de ellas cocristalizado con el sulfato de calcio.

El proceso dihidrato comprende cuatro etapas: molienda, reacción, filtración y concentración

Molienda: Algunos grados de roca comercial no necesitan de molienda, siendo aceptable para una sección de reacción dihidrato (60-70% menos de 150 µm) en su distribución de tamaño de partículas. La mayoría de las rocas de fosfato necesitan la reducción del tamaño de partículas, generalmente por bolas o por molinos de barras. Ambas plantas pueden operar con la roca húmeda o seca.

Reacción: El fosfato tricálcico se convierte por reacción con ácido sulfúrico concentrado en ácido fosfórico y sulfato de calcio insoluble. El reactor mantiene un volumen de reacción agitado en circulación. El sistema de reacción consiste en una serie de reactores agitados separados, pero en interés de la economía de materiales y de espacio, el sistema de reacción de múltiples vasos se sustituye por un único tanque en algunos procesos. Algunos de estos tanques individuales se pueden dividir en compartimentos en los que están prácticamente separados los reactores.

Las condiciones operativas para la precipitación de dihidrato son 26-32% de P_2O_5 y 70-80 °C de temperatura, la cual se controla haciendo pasar la suspensión a través de un enfriador flash, permitiendo el mejor bombeo de los gases dela suspensión. La temperatura también se puede controlar mediante el uso de la circulación de aire más fresco.

Filtración: Esta etapa separa el ácido fosfórico del sulfato de calcio. Cinco toneladas de yeso se generan por cada tonelada de ácido producido. El filtro debe moverse en secuencia a través de las diversas etapas de funcionamiento continuo. La separación inicial debe ser seguida por al menos dos etapas de lavado, para asegurar una recuperación satisfactoria del P_2O_5 soluble. Sólo es posible alcanzar el grado deseado de separación de forma razonable si la filtración es o bien a presión o asistida por vacío. El líquido restante se separa de la torta del filtro. La torta debe entonces ser descargada y la tela de filtrado se lava de manera eficiente para limpiarla de restos de sólidos, que de otro modo podrían acumularse y perjudicar la filtración en los ciclos posteriores.

El filtrado y los lavados deben mantenerse separados unos de otros y tienen que ser bajo condiciones de vacío y luego entregados a presión atmosférica, como producto, o para la recirculación al proceso. La diferencia de presión se mantiene normalmente mediante la entrega de los filtrados por debajo de la superficie del líquido en los tanques barométricos colocados a un nivel suficientemente por debajo de los separadores para equilibrar el vacío.
El equipo de filtración más común es de tres tipos básicos: por inclinación, de mesa giratoria o de correa viaja.

Concentración: Hay una larga historia de concentradores de contacto directo, en el que la evaporación se efectúa mediante el ácido en contacto con el gas de combustión caliente de un quemador, lo que permite paredes de equipos para estar hechos de materiales y en espesores que son adecuados para la transferencia de calor indirecto eficiente. Varios modelos de concentrador de fuego directo se han ideado. Actualmente, casi todos los evaporadores que se construyen hoy en día para este servicio son con diseño de circulación forzada.

El evaporador de circulación forzada se compone de un intercambiador de calor, condensador, bomba de vacío, la bomba de circulación de ácido y la tubería de circulación. Un lavador de ácido fluorosílico generalmente se incluye en el sistema de circulación del evaporador forzado. Todos los evaporadores en este servicio son por lo general de simple efecto, debido a la naturaleza corrosiva del ácido fosfórico y a la elevación del punto de ebullición. Los intercambiadores de calor se fabrican a partir de grafito o acero inoxidable con el resto del equipo revestido de caucho.

Todos los diseños de equipos se realizarán utilizando las mejores prácticas de la ingeniería disponibles. Más de un evaporador se puede utilizar, dependiendo del grado de concentración requerida.

A continuación, se muestra un diagrama de flujos de este proceso (figura 1):

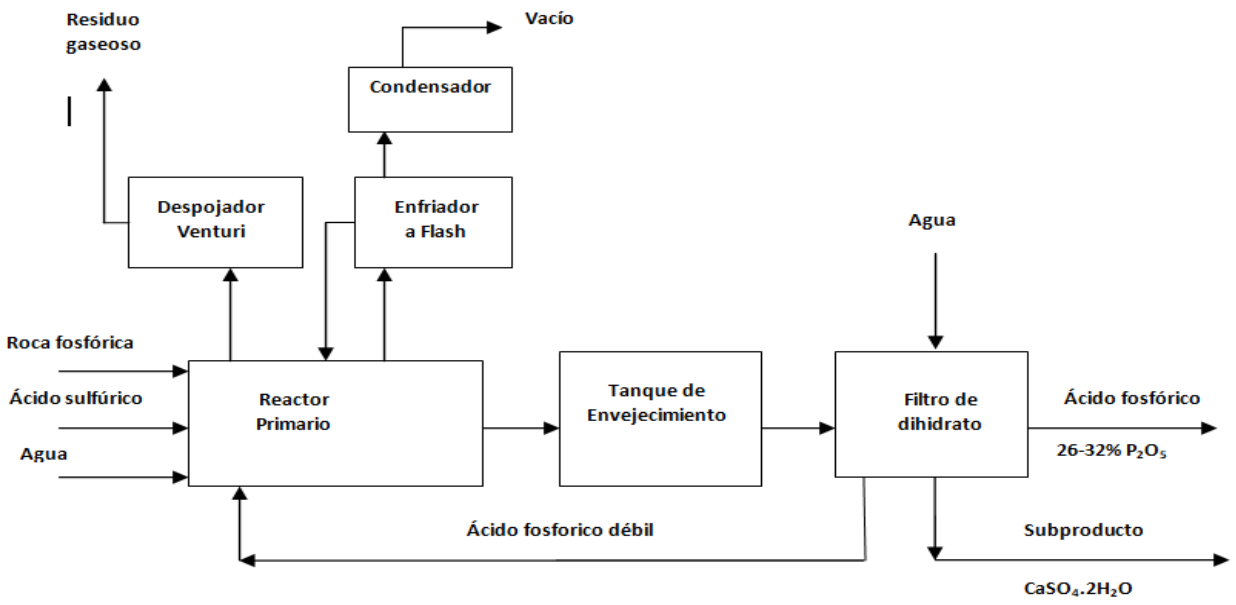

Figura 1- Proceso Dihidrato

1.7.2 Proceso Hemihidrato

Las condiciones de funcionamiento se seleccionan en este proceso de modo que el sulfato de calcio se precipita en forma de hemihidrato. Es posible producir ácido con concentraciones de P_2O_5entre 40-52%, con ahorros valiosos.

Las principales ventajas de este proceso, además de la reducción o eliminación de la evaporación y los requerimientos de calor, son:

- Ahorros de capital, con un ácido más puro.

El ácido del proceso HH tiende a contener sustancialmente menos sulfato libre y sólidos suspendidos, así como niveles más bajos de aluminio y flúor que el ácido del proceso dihidrato de la misma concentración.

- Menores requerimientos de molienda de la roca.

Una tasa satisfactoria de reacción puede lograrse a partir de rocas mucho más gruesas que en el proceso de dihidrato, a causa de las condiciones de reacción más severas en este proceso

Las desventajas de los sistemas HH son:

- La tasa de filtración.

Los cristales de hemihidrato tienden a ser pequeños y menos formados así el hemihidrato tiende a ser más difícil de filtrar. Sin embargo, hay ejemplos de rocas de fosfato que producen cristales de hemihidrato que alcanzan velocidades de filtración más altas que las obtenidas con cristales de dihidrato.

- Las pérdidas de fostatos.

Las consideraciones del balance de agua restringen la cantidad de agua de lavado que se puede utilizar. Al mismo tiempo, las cantidades de P_2O_5 soluble e insoluble que permanecen en la torta de filtro son mayores, debido a la concentración mayor del P_2O_5en la suspensión que se filtra. Sin embargo, la simplicidad de la planta de HH y la ausencia de silicofluoruro e incrustaciones enel filtro HH, puede compensar la pérdida mayor del P_2O_5 insoluble a través de la torta de HH.

- Escalado

El hemihidrato no es una forma estable de sulfato de calcio y hay una tendencia a que se vuelva yeso, incluso antes de que el ácido sea separado por filtración. Las condiciones son aún más a favor de la rehidratación durante el lavado. En una buena planta HH no hay conversión en la cascada de reactores. Una pequeña cantidad de agente antical se requiere en un filtro de una planta de HH de una sola etapa para evitar incrustaciones.

- Filtro de impurezas de torta.

La torta es más ácida que la torta del filtro de yeso debido a las pérdidas de P_2O_5 adicionales y también contiene más flúor y cadmio.

- Corrosión.

Las exigencias sobre los equipos, en particular los agitadores y bombas de lodos, se incrementan debido a la temperatura más alta (100°C) y la concentración de ácido (40-50% P_2O_5), en comparación con una planta de dihidrato.

A continuación, se muestra el diagrama de flujo de este proceso en la figura 2:

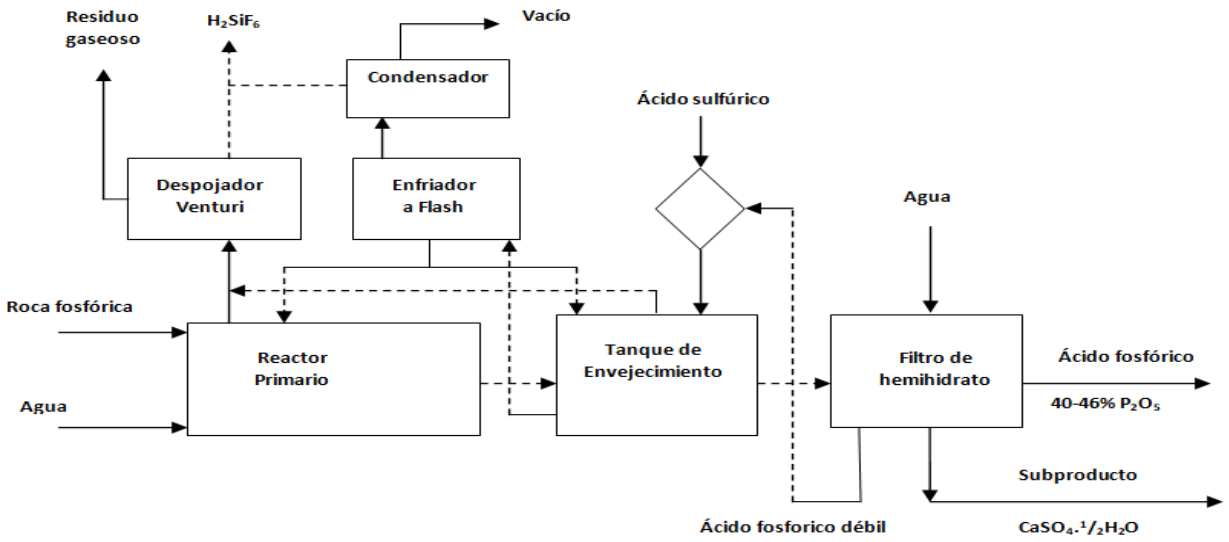

Figura 2- Proceso Hemihidrato

1.7.3 Procesos de recristalización.

Las mejores eficiencias de recuperación del P_2O_5, que por lo general se pueden esperar en los procesos de dihidrato y hemihidrato de una sola etapa considerada hasta ahora, son 94-96% y 90-94%, respectivamente. Las pérdidas de P_2O_5 son retenidos en la torta de filtro y esto puede crear problemas con la disposición final o uso del yeso. Parte de esta pérdida de P_2O_5 pasa a la solución y se puede recuperar cuando el sulfato de calcio se separa finalmente. Esto no sólo aumenta la eficiencia global del proceso, sino que también da un sulfato de calcio mucho más limpio.

Varios procesos han sido desarrollados, pero sólo hay tres rutas básicas:

- Acidular en condiciones de hemihidrato; recristalizar a dihidrato sin separación del hemihidrato; producto separado. (Hemihidrato recristalizado (HRC) de proceso).

- Acidular en condiciones de hemihidrato; producto separado; recristalizar de hemihidrato a dihidrato; filtrar y licores de retorno al proceso. (Hemidihidrato (HDH) proceso)

- Acidular en condiciones de dihidrato; producto separado; hemihidrato recristalizado; filtro y los licores de retorno al proceso (Dihidrato-hemihidrato (DH / HH) de proceso).

1.7.4 Proceso de HRC.

Este proceso se asemeja al proceso del reactor de dihidrato múltiple con la excepción de que el reactor opera en condiciones de ataque de hemihidrato, mientras que los reactores sucesivos

operan en condiciones que favorecen la rehidratación de hemihidrato de yeso. Esto se debe a los cristales de dihidrato de semillas recicladas en la alimentación del filtro. El ácido del producto no está más concentrado que el obtenido a partir de dihidrato, pero el yeso es mucho más puro.

El diagrama de flujo de este proceso se asemeja a la del proceso del reactor múltiple del dihidrato (ver Figura 1) con la excepción de que el reactor primario opera en las condiciones del proceso del hemihidrato, mientras que los reactores sucesivos operan bajo condiciones que favorecen la rehidratación del hemihidrato a yeso. Esto se favorece por semillas de cristales de dihidrato reciclados del lodo de la alimentación del filtro. El ácido producido no es más concentrado que el obtenido a partir del proceso del dihidrato, pero el yeso es mucho más puro. El diagrama de flujo para este proceso se muestra en la Figura 3.

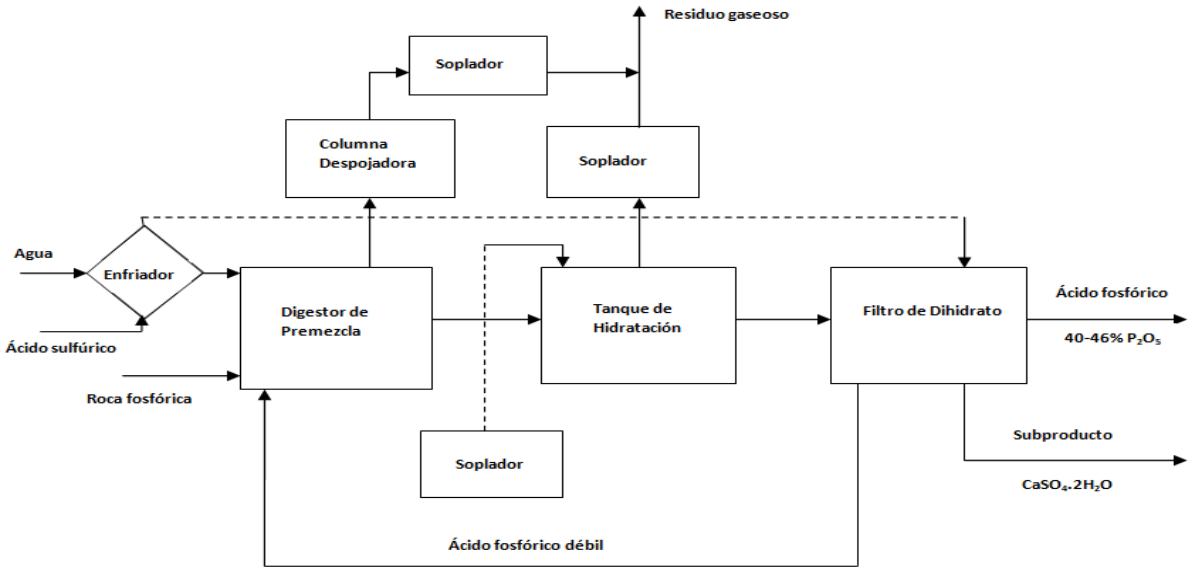

Figura 3- Proceso HRC

1.7.5 Proceso de HDH

Es posible obtener en este proceso ácido fosfórico con concentraciones entre el 40-52% de P_2O_5 directamente, mediante la acidulación bajo las condiciones del hemihidrato y separar el hemihidrato antes de la recristalización. Se requiere para esto un filtro adicional y otros equipamientos, incrementando el costo del capital invertido, pero haciendo posibles ahorros por la no adquisición de equipos de evaporación. El diagrama de flujo de este proceso se muestra en la Figura 4. (EFMA 2007)

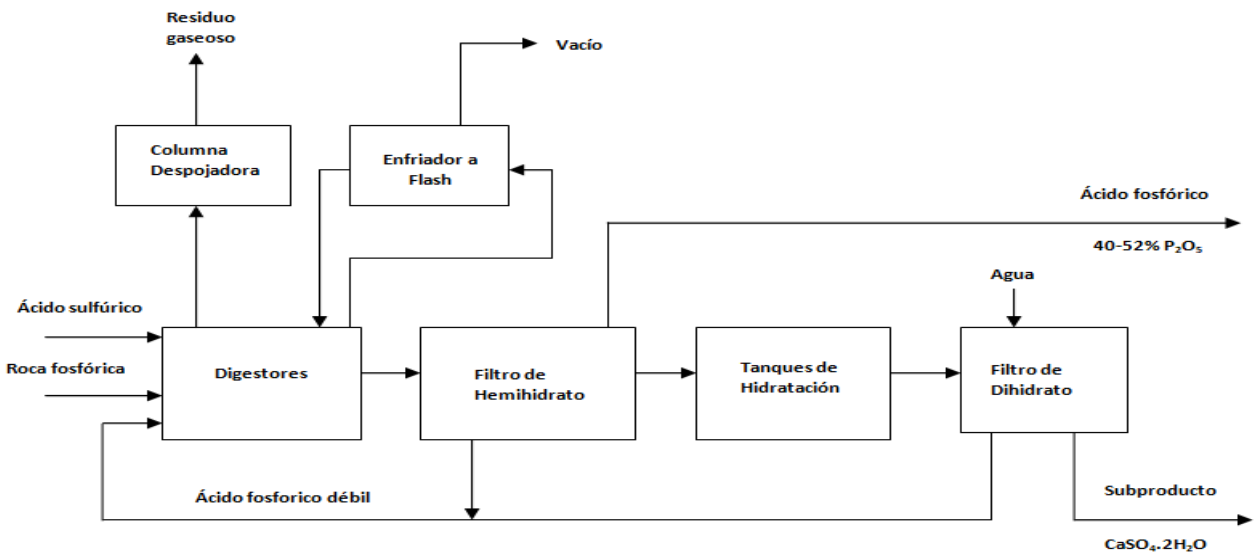

Figura 4- Proceso Hemidihidrato (HDH)

1.7.6 Proceso DH/HH

En este proceso, aunque la reacción ocurre bajo las condiciones del dihidrato, no es deseable efectuar un alto grado de recuperación del P_2O_5 durante la separación del ácido del dihidrato. La subsiguiente etapa de deshidratación requiere alrededor de un 20-30% de P_2O_5 y una concentración del ácido sulfúrico del 10-20%. La fuerza del ácido producido tiene una concentración de P_2O_5 entre el 32-35%. El diagrama de flujo de este proceso se muestra en la Figura 5.

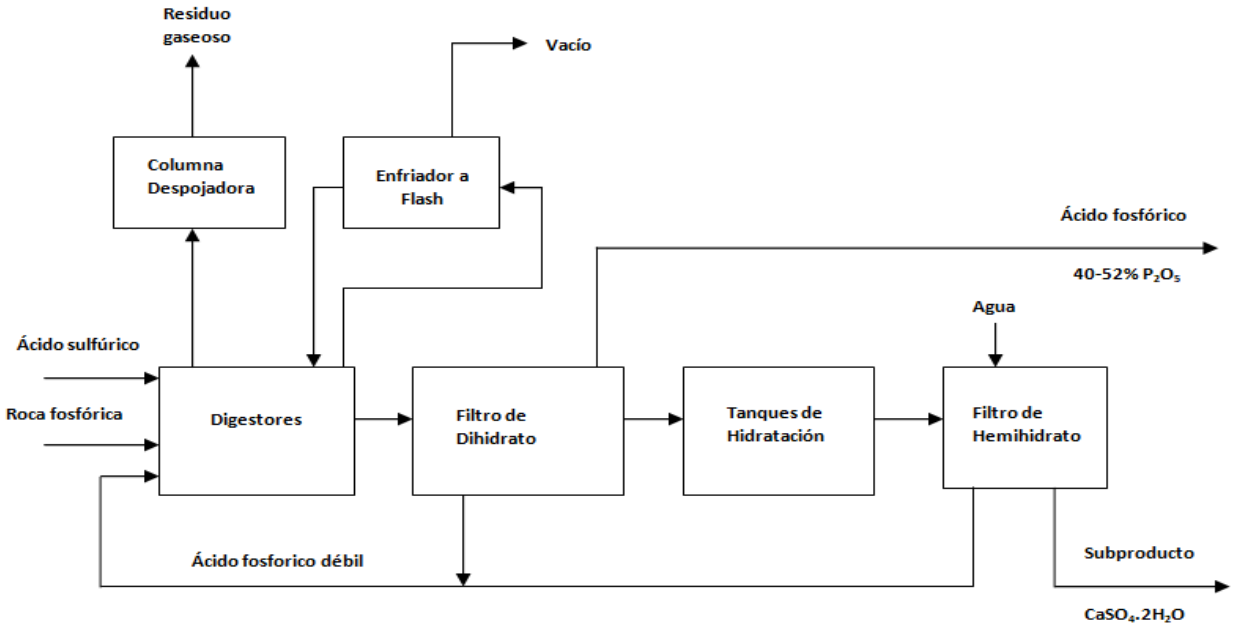

Figura 5- Proceso Dihidrato- Hemihidrato (DH/HH)

El proceso dihidrato, es el proceso más estable y es el que requiere una menor inversión inicial de capital y tiene un bajo costo de producción. Es el proceso más utilizado en el mundo. Produce un ácido fosfórico con una concentración entre el 28-30% de P_2O_5. Se generan 4,9 toneladas de fosfoyeso seco por cada tonelada de ácido fosfórico producido. El fosfoyeso generado contiene gran número de impurezas. (CRU 2018)

El proceso hemihidrato tiene un costo de inversión inicial y de producción más alto que el anterior. Produce un ácido fosfórico con una concentración entre el 40-50% de P_2O_5. Genera 4,3 toneladas de fosfoyeso por ácido fosfórico, es decir, se obtiene menor cantidad de residuo y, la cantidad de impurezas es también menor.

El proceso hemidihidrato combina las ventajas de los dos anteriores. A pesar de todo es el menos utilizado. Genera 4,9 toneladas de fosfoyeso por cada tonelada de óxido de fósforo y el fosfoyeso generado es el que contiene menor número de impurezas de los tres procesos.

1.8 Tecnologías que usan el proceso de dihidrato.

Hernández (1986)expone que el proceso de producción de ácido fosfórico porvía húmeda (dihidrato) es usado por tres tecnologías:

1.8.1 Rhone Poulenc

El proceso de fabricación del ácido fosfórico se divide en 4 secciones:

1. Materias primas
2. Sección de molienda
3. Sección de reacción – filtración
4. Sección de concentración

Materias primas: Se usa roca fosfórica o apatita, con un contenido entre 32-33% de P_2O_5 y de diferentes tamaños de partículas, pero sin que las mayores excedan de 6 mm. Los elementos indeseables son: el hierro, aluminio, potasio, sílice, flúor, sodio y materia orgánica; por lo tanto su contenido debe ser convencionalmente controlado desde el beneficio de la roca fosfórica.
La otra materia prima es el ácido sulfúrico industrial al 98%.

Molienda: En esta sección se reduce el tamaño de las partículas, en un molino de anillo fijo con rodamiento, tipo Raymont. La finura de la roca molida es de 70-80 a través de malla 200.

Reacción-Filtración: La roca molida y el ácido sulfúrico se llevan a un reactor que tiene una vigorosa agitación, donde se lleva a cabo la siguiente reacción:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

El yeso es separado del ácido fosfórico por filtración mediante un filtro circular de charolas, que opera a vacío. El filtrado que contiene un 30% de P_2O_5, se puede utilizar como tal en la fabricación de algunos complejos o bien se concentra.

Concentración: La concentración se efectúa en un evaporador a vacío con calentamiento de vapor, debido a la gran recirculación alcanza una concentración del 50% de P_2O_5. El ácido fosfórico se almacena en tanques cilíndricos verticales abiertos y se mantiene en agitación, para evitar que los sólidos que pasaron el filtrado o que precipiten, posteriormente se sedimenten.

1.8.2 Proceso Prayon

www.prayon.com (2019) sugiere que este proceso consta de 4 secciones principales que son:

1. Molienda de la roca
2. Ataque o Reacción
3. Filtración
4. Evaporación o concentración

Molienda: En esta sección la roca fosfórica es molida por molinos de bolas con el objetivo de aumentar la eficiencia del ataque en la fabricación de ácido fosfórico, consta de un cernidor para la correcta selección del tamaño de la roca molida y un sistema especialmente diseñado para la recolección de los polvos durante la operación.

Ataque o reacción: El sistema de ataque o de reacción consiste en un gran tanque con compartimientos provistos con los agitadores adecuados, un enfriador instantáneo de vapores para enfriamiento de lechada, eliminación de humos y un equipo dosificador de materia prima. La roca se envía al sistema de ataque, proveniente del almacén de roca molida.
La alimentación del ácido sulfúrico es una variable del proceso que se fija conforme a la dosificación de la roca, para lograr un control más exacto y eficiente de la misma.

El ácido sulfúrico concentrado se diluye con agua antes de la reacción hasta un 60% de concentración y se distribuye en proporciones variables a cualquiera de los tres primeros compartimientos.

Filtración: El sistema de filtración está constituido principalmente por filtros patentados por la firma Prayon, construida en acero inoxidable 317 y otros materiales resistentes a la corrosión. Está diseñado para operar al alto vacío, sin que produzca el efecto de evaporación instantánea o depósito excesivo de sólidos en el medio filtrante.

Evaporación: El sistema de evaporación consta de 3 evaporadores al vacío con recirculación forzada operando en serie. Se alimenta con ácido fosfórico proveniente de los tanques de sello del sistema de filtración que es temporalmente un tanque intermedio de almacenamiento provisional.

En la fabricación del ácido fosfórico existen ciertas condiciones que obligan a satisfacer especificaciones de los diferentes tipos y calidades del ácido producido. El yeso precipita por el solo hecho del aumento de la concentración en la etapa de evaporación.

1.8.3 Dorr-Oliver

Pauling (1976) sugiere que está formado por 4 secciones:

1. Molienda
2. Digestión
3. Filtración
4. Concentración

Molienda: está compuesta de dos molinos de rodillos Raymond y un sistema neumático para el movimiento de la roca molida que se clasifica de acuerdo a su granulometría para obtener una buena eficiencia en el ataque en la sección de digestión.

Digestión: Se sustituye el sistema de múltiples reactores por el de cuba única del proceso Rhone-Poulenc. Se alimenta la roca fosfórica, ácido sulfúrico y ácido fosfórico recirculado, que son vigorosamente agitados formando ácido fosfórico, sulfato de calcio y gases (HF).

Filtración: Se conservan los dos filtros UCEGO originales donde se lleva a cabo la separación de ácido fosfórico del yeso; estos operan a vacío con lavados a contracorriente; y están compuestos de charolas con malla filtrante de polipropileno.

Concentración: Se usa un equipo diseñado también por Rhone- Poulenc, cambiando el tipo de calentador de tubos de Karbato y por el tipo de bloques y la bomba de recirculación, así como la cámara de evaporación.

1.9 Uso de los subproductos

El fosfoyeso es el subproducto obtenido directamente en la producción de ácido fosfórico, sin procesamiento.(Carmichael 1985)

La mayor parte del fosfoyeso que se generan en el mundo se deposita en balsas de decantación, sin tratamiento, lo que puede representar una fuente potencial de contaminación medioambiental (suelos, agua y atmósfera). (Tayibi, Gascó et al. 2009)

Existen por tanto grandes almacenamientos históricos de estos residuos, generalmente en zonas costeras y próximas a núcleos de población, debido a la ubicación de las plantas de producción de ácido fosfórico.

La tecnología para la utilización del fosfoyeso se ha desarrollado principalmente en países con escasos recursos naturales de yeso o escasas zonas de almacenamiento para el residuo. Japón y Austria reutilizan prácticamente el 100% del fosfoyeso. En esta reutilización es muy importante la proximidad de las industrias en donde se produzca el reproceso debido a la influencia negativa de los costos de transportación. (Anderson 1988)

En general, se estima que tan solo el 15% de la producción mundial de fosfoyeso se utilizan en la agricultura, en tableros de yeso y en la industria del cemento. Las aplicaciones del fosfoyeso que se están empleando a nivel mundial son las siguientes:

- El 70% del fosfoyeso reprocesado, se utiliza en la fabricación de tableros de yeso. En este caso es necesario eliminar la mayoría de las impurezas solubles del fosfoyeso, ya que una pequeña cantidad de ellas afecta de manera significativa al tiempo de fraguado y a la resistencia del yeso.
- El 19% del fosfoyeso reprocesado, se utiliza en la fabricación del cemento, si bien es necesario eliminar las impurezas orgánicas, como los fosfatos, que afectan a la calidad del cemento, en particular al tiempo de fraguado y de endurecimiento. La eliminación de las impurezas se consigue a través de modificaciones de los procesos de fabricación de ácido fosfórico y procesos de limpieza suplementarios. Añadiendo entre 3% y 5% de fosfoyeso reprocesado se retrasa el tiempo de fraguado del cemento, contrarresta la retracción y proporciona un amplio desarrollo de la resistencia inicial y la alta resistencia a largo plazo.(Erlenstad 1980)
- El 7% del fosfoyeso reprocesado se utiliza en la agricultura como nutriente, de las siguientes formas:
    - Para la recuperación de suelos salinos;
    - Para el tratamiento de suelos ácidos;
    - Para mejorar la infiltración del agua;
    - Para reducir la costra en suelos meteorizados.
- Un porcentaje muy bajo, próximo al 3% de fosfoyeso, se utiliza en la recuperación de azufre, pero actualmente no existe ningún proceso de recuperación en funcionamiento.
- De manera experimental se ha utilizado el fosfoyeso en diferentes unidades de obra en carreteras.(Ho and Zimpfer 1985)

Ácido fluorosílico:

La solución concentrada de ácido fluorosílico (FSA, por sus siglas en inglés) se usa para la fluorización del agua, para el tratamiento y limpieza de superficies metálicas, para el ajuste del pH en la industria de procesamiento textil o en lavanderías. Puede además ser utilizada en el procesamiento del cuero, en endurecimiento en los procesos de albañilería y cerámica y en la manufactura de otros químicos. Este ácido solo existe en estado líquido.

El ácido fluorosílico (H_2SiF_6) se fabrica y vende como solución acuosa. Las soluciones son claras, incoloras, con olor ligeramente punzante y picante.(http://grandviewresearch.com/industry-analysis/fluorosilic-acid-market 2019)

Capítulo II. Dimensionamiento de equipos.

2.1 Descripción del proceso

El proceso químico del ácido fosfórico se produce mediante una reacción química entre el ácido sulfúrico y la roca fosfórica previamente secada y molida, generando como subproductos yeso insoluble, una vez completada la reacción y la cristalización del yeso, los compuestos líquidos y sólidos son separados mediante un proceso de filtración. Posteriormente el ácido fosfórico líquido obtenido al 28% de P_2O_5 (Pentóxido de difósforo) va a un proceso de evaporación donde se concentra hasta un 32% y se almacena en tanques. El proceso químico del ácido fosfórico por vía húmeda (Dihidrato) tiene las siguientes secciones:

2.1.2 Recepción de la roca

La roca explotada y triturada de la mina es transportada hacia la zona de recepción. Al llegar de la mina, se descarga desde los vagones tolva del tren a tolvas subterráneas, de allí pasa a las cintas transportadoras que la distribuye uniformemente a lo largo del área de almacenamiento. Debajo del área de almacenamiento existen equipos vibradores que facilitan la caída del material hacia la cinta transportadora encargada de transportarla hacia la sección de secado.

2.1.3 Molienda

En esta sección la roca fosfórica es molida por molinos de bolas, con el objetivo de aumentar la eficiencia del ataque en la fabricación de ácido fosfórico y dejarla de un tamaño alrededor de 100 mesh. También consta de un cernidor para la correcta selección del tamaño de la roca molida y un sistema especialmente diseñado para la recolección de los polvos durante la operación.

2.1.4 Reacción química

La roca fosfórica, ya seca y molida, se alimenta a través de la cinta transportadora que alimenta al reactor. El ácido sulfúrico al 98% y el ácido fosfórico al 17% de P_2O_5 (este último proveniente del área de filtración) se alimentan también al reactor.

El reactor es un Reactor Tanque Continuamente Agitado (CSTR, por sus siglas en inglés), que permite un mezclado rápido y completo, con mayor tiempo de residencia de los reactivos, produciéndose así un medio de reacción compuesto fundamentalmente por cristales de yeso en crecimiento, ácido fosfórico en fase líquida (al 28% de P_2O_5), cantidades controladas de iones sulfato en solución, agua y otros compuestos procedentes de la roca. La formación de espuma se controla adicionando antiespumante en el reactor.

Su modo de operación es en discontinuo, pero se desea que trabaje de forma continua pues el tiempo de reacción es de 6 horas, por lo que se utilizan tres reactores en cascada: dos tanques de reacción y un tanque de envejecimiento. En el tanque de reacción ocurre el ataque de ácido sulfúrico con la roca fosfórica y el ácido fosfórico débil (17% de P_2O_5) que se recircula de la etapa de filtración. El tanque de envejecimiento es para que la reacción ocurra completamente y que sirva como alimentación al sistema de filtración.

Los gases que se desprenden de la reacción son trasladados a un lavador de gases en este caso un despojador Venturi.

2.1.5 Filtración

El lodo proveniente de la sección de reacción se hace pasar por un filtro prensa, el cual, consiste en una serie de elementos vibrantes verticales, ordenados horizontalmente que cuentan con un esqueleto que soporta los platos o elementos filtrantes. Las caras de cada plato están cubiertas con un medio filtrante formando una serie de cámaras perforadas en las cuales, se introduce bajo presión el alimento, el medio filtrante retiene el material sólido, y el ácido fosfórico (28% de P_2O_5), fluye a través de la torta formada, del medio filtrante, de la superficie de drenaje del plato y por último es recolectado para ser enviado a la sección de evaporación. Cuando se completa el ciclo de filtración, se separan los platos y la torta formada se desprende de los platos. En el segundo filtrado el ácido fosfórico débil (17% de P_2O_5) se recircula al reactor.

2.1.6 Evaporación

El ácido fosfórico (28% de P_2O_5) proveniente de la etapa de filtración pasa a un evaporador de simple efecto con el objetivo de concentrar el ácido fosfórico hasta un 32% de P_2O_5.

2.1.7 Almacenamiento

El producto final que se obtiene en los evaporadores se almacena en lugares venteados, secos, frescos apartados del calor solar a una temperatura entre 45 - 75ºC.

2.2 Balance de materiales

De acuerdo con el esquema tecnológico mostrado en la Figura 2.1 y con la información existente se procede a realizar el balance de materiales del proceso con el objetivo de obtener la información necesaria para el diseño de los diferentes equipos.

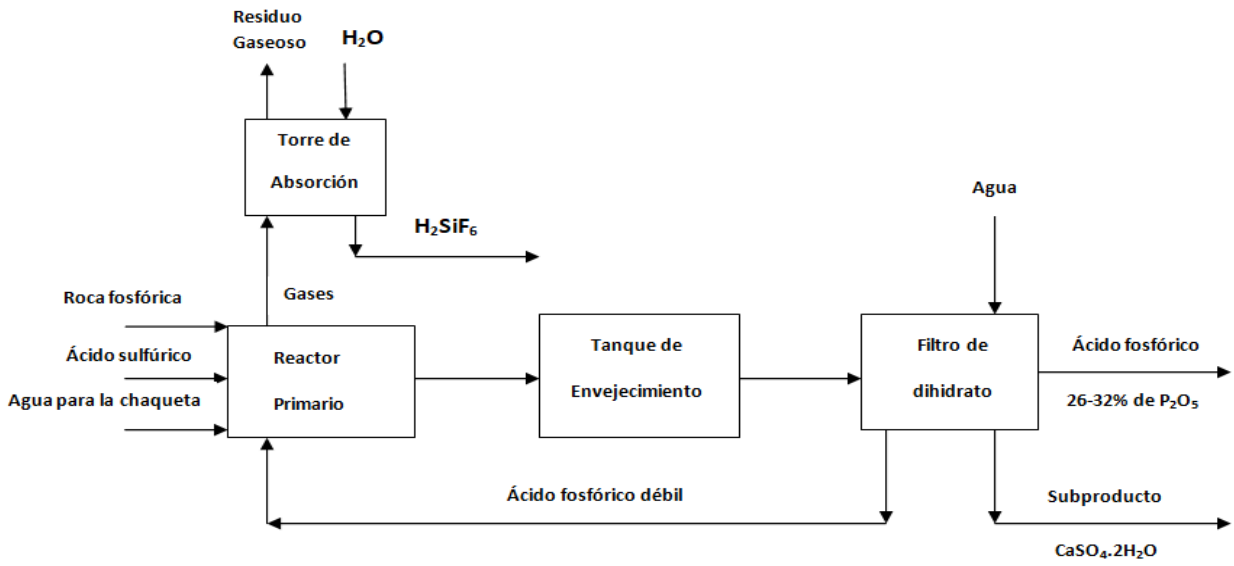

Figura 2.1- Esquema tecnológico del proceso dihidrato para la producción de ácido fosfórico.

En la literatura(Srivastava, 2019)se dispone de la información necesaria que aporta datos para la realización de los balances:

1. La concentración de P_2O_5 del licor del lodo es de 28%.
2. La gravedad específica del licor es de 1,3 (1300 kg/m^3).
3. Composición del licor en el lodo de 75%.
4. Composición del yeso en el lodo de 25%.
5. La gravedad específica del yeso es 2,32.
6. La cantidad de ácido sulfúrico que no reacciona es de 2,5%.
7. $P_2O_{5_{\text{pérdidas en filtrado}}} = 3{,}0\%$
8. El ácido sulfúrico que se usa en el proceso es al 98%.

En la tabla 2.1 se muestra la composición de la roca fosfórica cubana ubicada en Trinidad de Guedes, Matanzas:

Componente	% Peso
P_2O_5	**29,2**
CaO	**55,5**
SO_3	**0**
SiO_2	**8,1**
F	**0,3**
Al_2O_3	**5,0**
Fe_2O_3	**3,6**
MgO	**0,5**
Humedad (H_2O)	1,5

Tabla 2.1- Caracterización química de la fosforita

Para la selección de la roca fosfórica es importante tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Contenido de P_2O_5

a) el contenido de P_2O_5está unido directamente con la producción de ácido fosfórico.

b) el precio de la roca fosfórica está unido principalmente al volumen de P_2O_5.

- Contenido de CaO:

a) indica la cantidad de ácido sulfúrico que se necesita para acidular la roca fosfórica.

b) la proporción CaO/P_2O_5 indica la calidad de la roca fosfórica.

c) la apatita tiene una proporción de 1,32.

d) la roca fosfórica que se comercia puede tener una proporción de CaO/P_2O_5 igual a 1,6.

- Molienda:

a) Para mantener la misma cinética de reacción las rocas requieren la misma granulometría en la etapa de molienda.

b) Transportar y moler la roca contribuyen al alto consumo eléctrico de una planta química que produce ácido fosfórico.

- Impurezas

a) SiO_2

b) Hierro, Fe_2O_3, aluminio, Al_2O_3, magnesio, MgO

c) CO_2

d) SO_3

e) F:

I. El fluoruro puede ser tan alto como el 4%, basado en el análisis de la roca.
II. Los iones fluoruros que se desprenden de la roca fosfórica durante la reacción forman el ácido fluorhídrico (HF).
III. Cuando el HF reacciona con el silicio presente en la roca forma tetrafluoruro de silicio (SiF_4)
IV. El tetrafluoruro de silicio hidroliza al ácido fluorosílico, siendo el H_2SiF_6 un ácido fuerte que participa en la acidulación de la roca.
V. Los iones de SiF_6^{-2} que se forman reaccionan con los iones de sodio y potasio presentes en la roca formando así Na_2SiF_6 y K_2SiF_6.
VI. Na_2SiF_6 y K_2SiF_6 pueden impedir que la reacción ocurra completamente.

f) Sodio, Na_2O, potasio, K_2O, los cuales forman Na_2SiF_6 y K_2SiF_6

g) Cloro, un alto contenido de cloro es corrosivo para los aceros.

h) Metales pesados como arsénico, cadmio y plomo:

I. El cadmio es extremadamente tóxico y muchos países limitan su uso en la fabricación de fertilizantes fosfatados.

A continuación se muestra la ecuación 1, la cual es una ecuación empírica para determinar el consumo de ácido sulfúrico por tonelada de P_2O_5**:**

$$S = \left(\frac{1{,}73 * CaO}{P_2O_5 - 0{,}02 * CaO} - 1{,}225 * \frac{SO_3}{P_2O_5} + 0{,}062\right) * \frac{100}{100 - \%SL}$$

$$S = \left(\frac{1{,}73 * 0{,}55}{0{,}292 - 0{,}02 * 0{,}55} - 1{,}225 * \frac{0}{0{,}292} + 0{,}062\right) * \frac{100}{100 - 1{,}5}$$ **Ecuación 1**

$$\boldsymbol{S = 3{,}54\ t/t\ de\ P_2O_5}$$

Donde:

S: toneladas de ácido sulfúrico (100%) por toneladas de P_2O_5.

CaO: fracción peso de CaO en la roca fosfórica.

P_2O_5: fracción peso de P_2O_5 en la roca fosfórica.

SO_3: fracción peso de SO_3 en la roca fosfórica.

%SL: %peso de las pérdidas de P_2O_5 solubles en la etapa de filtración y su posterior disposición.

%SL: 1,5

A continuación se utiliza la ecuación empírica siguiente, (ecuación 2), se determina el consumo de roca fosfórica por tonelada de P_2O_5 producido:

$$R = \frac{100}{P_2O_5 * \%\ de\ recuperación}$$ **Ecuación 2**

$$R = \frac{100}{0{,}292 * 95}$$

$$\boldsymbol{R = 3{,}6\ t/t\ de\ P_2O_5}$$

Donde:

R: consumo de roca fosfórica, toneladas

P_2O_5: fracción peso de P_2O_5 en la roca fosfórica.

% de recuperación: depende del tipo de proceso húmedo (para el proceso de dihidrato normalmente se usa un valor de 95%).

Mediante la ecuación empírica (ecuación 3) se determina la cantidad de torta de yeso que se produce (tonelada de sólido por tonelada de roca que se alimenta en el reactor):

$$G = \frac{172}{56} * (CaO * 0.98) + IS$$

Ecuación 3

$$G = \frac{172}{56} * (0{,}55 * 0{,}98) + 1{,}5$$

$$\boldsymbol{G = 1{,}69\ t/t\ de\ roca\ alim.}$$

Donde:

G = yeso sólido, toneladas.

CaO = fracción peso de CaO en la roca fosfórica.

IS = fracción peso de los ácidos insolubles en la roca alimentada (generalmente se usa el silicio no reactivo).

IS = 1,5%

A continuación, de acuerdo con la ecuación 4, se calcula la cantidad de lodo que se obtiene en el reactor (m^3 por tonelada de roca fosfórica):

Ecuación 4

$$\mathrm{Vs} = \frac{\mathrm{G}}{\mathrm{cont.sol} * \mathrm{grav.esp}}$$

$$Vs = \frac{1{,}69}{0{,}25 * 2{,}32}$$

$$\boldsymbol{Vs = 2{,}91\ m^3/t\ de\ roca}$$

El lodo que se obtiene en el reactor presenta las siguientes características:

- Relación sólido – líquido = 25:75
- Contenido sólido (yeso) = 25%
- Licor en el lodo, Liq_{lodo} = 75%
- Gravedad específica del yeso = 2,32

Características del licor en el lodo:

- La concentración de P_2O_5 en el licor del lodo es 13% peso base.
- La gravedad específica del licor (30%, 75˚C) es 1,3.

- La cantidad de P_2O_5 por unidad de volumen =$\mathbf{1,3 * 1000 * 0,13 = 169\ ^{kg}/_{m^3}}$
- $\mathbf{Liq_{P_2O_5} = \frac{169}{1000} = 0,169\ ^{t}/_{m^3}}$

Para calcular el P_2O_5 que se recicla se utilizan las siguientes ecuaciones (5-6-7):

P_2O_5 que se recicla:

$$\text{Reciclado} = P_2O_{5_{Lodo}} - P_2O_{5_{Roca}}$$ **Ecuación 5**

P_2O_5 en el lodo:

$$P_2O_{5_{Lodo}} = V_s * Liq_{Lodo} * Liq_{P_2O_5}$$ **Ecuación 6**

P_2O_5 en la roca:

$$P_2O_{5_{Roca}} = P_2O_5 * \left(1 - P_2O_{5_{\text{pérdidas en filtrado}}} - P_2O_{5_{\text{pérdida}}}\right.$$ **Ecuación 7**

Donde:

Reciclado: P_2O_5 reciclado, tonelada por tonelada de roca fosfórica.

$P_2O_{5\text{pérdidas en filtrado}}$: estas incluyen $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, las pérdidas (también conocidas como las pérdidas del citrato soluble) y los metales fosfatados que coprecipitan con el sulfato de calcio. Este valor, de acuerdo a la experiencia industrial, se considera generalmente igual a 0,03, a menos que se especifique otra cosa.

$P_2O_{5\text{pérdidas en la reacc.}}$: estas pérdidas representan a las rocas que no han sido eficazmente aciduladas debido a las posibles incrustaciones del sulfato de calcio durante la reacción. Este valor es generalmente considerado igual a 0,005 a menos que sea especificada otra cosa.

$$\mathbf{P_2O_{5_{Lodo}} = 2,91 * 0.75 * 0,169 = 0,369\ t}$$

$$\boldsymbol{P_2O_{5_{Roca}}} = \mathbf{0,292 * (1 - 0,035) = 0,281\ t}$$

$$\boldsymbol{P_2O_{5_{Reciclado}}} = \mathbf{0,369 - 0,281 = 0,087\ t}$$

Cálculos para determinar la cantidad de agua que necesita el proceso total:

$$W_T = W_C + W_{VAP} + W_D - W_R - W_S$$ **Ecuación 8**

Para determinar la cantidad de agua que se requiere para la cristalización del fosfato de calcio se utiliza la ecuación 9, tonelada por tonelada de roca:

$$W_C = 0{,}643 * (CaO - 0{,}7 * SO_3) - 0{,}003$$ **Ecuación 9**

$$W_C = 0{,}643 * (0.555 - 0{,}7 * 0) - 0{,}003$$

$$\mathbf{W_C = 0{,}354\ t/t\ de\ roca}$$

Mediante la ecuación 10 se calcula el agua necesaria para la vaporización, tonelada por tonelada de roca:

$$W_{VAP} = \frac{795{,}3 * S}{2344 * R}$$ **Ecuación 10**

$$W_{VAP} = \frac{795{,}3 * 3{,}54}{2344 * 3{,}61}$$

$$\mathbf{W_{VAP} = 0{,}333\ t/t\ de\ roca}$$

En la tabla 2.2 se muestran las características de las impurezas de la roca fosfórica que son útiles para el determinar la cantidad de agua para la dilución:

Impurezas en la roca	% peso en la roca	Ión soluble	Fracción molar de las impurezas	Masa del ión metálico	Número de iones	Factor de dilución
Al_2O_3	5,0%	Al^{3+}	102	27	2	0,8
Fe_2O_3	3,6%	Fe^{2+}	159,7	55,8	2	0,9
MgO	0,5%	Mg^{2+}	40,3	24,3	1	1
F^-	0,3%	H_2SiF_6	114	144,1	1	0,5

Tabla 2.2- Características de las impurezas de la roca fosfórica

Cálculo para determinar la masa de cada componente en el licor.

Cantidad de ácido fosfórico, H_3PO_4:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

146 kg 3*18 kg 2*98 kg

Considerando como base 30% de P_2O_5 en el lodo y 1,3 de gravedad específica en el lodo, el contenido de P_2O_5 en el lodo es de 0,39 $^{t}/_{m^3}$.

Las masas molares son:

a) $MM_{P_2O_5} = 146\ ^{kg}/_{kmol}$ b) $MM_{H_2O} = 18\ ^{kg}/_{kmol}$ c) $MM_{H_3PO_4} = 98\ ^{kg}/_{kmol}$

La cantidad de H_3PO_4 se calcula mediante la ecuación 11:

$$Cant.H_3PO_4 = \frac{LiqP_2O_{5_{licor}} * 2 * 98}{142}$$ **Ecuación 11**

$$\mathbf{Cant.H_3PO_4 = 0,2332\ t}$$

Mediante la ecuación 12 se determina la cantidad de H_2SO_4 que no reacciona en el licor:

Entrada: 2,5%

$$Cant.de\ H_2SO_{4^{\sin reacc.}} = 1,3 * 0,025$$ **Ecuación 12**

$$\mathbf{Cant.de\ H_2SO_{4^{\sin reacc.}} = 0,0325\ t}$$

P_2O_5 en rocas donde hay menos pérdidas en el filtrado = 0,292*(1-0,003) = **0,2828 t**

$$Liq_{P_2O_5} = 0,169\ t$$

$$P_2O_{5_{pérdidas\ en\ filtrado}} = 3\%$$

Haciendo uso de las propiedades expuestas en la tabla 2.1 y la tabla 2.2 se calcula la cantidad de impurezas de cada sustancia en la roca fosfórica.

a) Al_2O_3 solubiliza a la roca como Al^{3+} = 0,005*2*27*0,169*0,8/0,2828/102 = **0,0126 t**

b) Fe_2O_3 solubiliza a la roca como Fe^{2+} = 0,0036*2*55,8*0,169*0,9/0,2828/159,7= **0,0133 t**

c) MgO solubiliza a la roca como Mg^{2+} = 0,0005*1*24,3*0,169*1/0,2828/40,3 = **0,0017 t**

d) F^- solubiliza a la roca como H_2SiF_6 = 0,0003*1*144,1*0,169*0,5/0,2828/114 = **0,0011 t**

e) CaO solubiliza como Ca = (40*5/56) = **0,0036 t**

5 kg (la regla del pulgar es de 4 a 6 kg)

Masa molar de CaO (56 kg/kmol)

Masa atómica de Ca (40)

Mediante la ecuación 13 se determina la masa de todos los componentes en el licor:

$$\mathrm{masa_{comp.licor}} = 0,2332 + 0,0325 + 0,0123 + 0,0133 + 0,0017 + 0,0011 + 0,0036 = \mathbf{0,298\ t}$$

Ecuación 13

Cálculo del agua contenida en el ácido al 30% de P_2O_5 (lodo), de 1,3 gravedad específica a través de la ecuación 14:

$$\mathrm{m} = 1,3 - \mathrm{m_{comp.licor}} = 1,3 - 0,298 = \mathbf{1,002\ t}$$ **Ecuación 14**

Cálculo del agua de la dilución, W_D:

Ecuación 15

$$W_D = \frac{1{,}002 * 0{,}2828}{0{,}169} = \mathbf{1{,}68\ t}$$

A continuación, se calcula la cantidad de agua contenida en la roca fosfórica mediante la ecuación 16:

$$\mathrm{W_R} = \frac{\%\text{peso } \mathrm{H_2O}}{1} = \frac{0{,}051}{1} = \mathbf{0{,}051\ t}$$

Ecuación 16

Para determinar el contenido de agua en el H_2SO_4 (98%) que se alimenta al reactor se utiliza la ecuación 17:

Ecuación 17

% de H_2O en el ácido = 2%

$$Ws = \frac{S}{R} * \%\mathrm{H_2O}_{\text{ácido alim.}}$$

$$W_S = \frac{3{,}54}{3{,}61} * 0{,}02$$

$$\boldsymbol{W_S = 0{,}020\ t}$$

Por tanto, se puede decir que el proceso total necesita 2,33 t de agua.

A continuación, se determina el volumen del ácido que se recircula mediante la ecuación 18:

El volumen del ácido que se recircula se deduce como la medida de la densidad de una muestra real debido a una reducción ligera. La reducción es de orden 0,5%. El ácido recirculado comprende al componente P_2O_5 y al agua que se utiliza en el proceso total.

$$V_{RA} = \left(\frac{P_2O_{5_{Reciclado}}}{Liq_{P_2O_5}} + W_T\right) * 0{,}995$$

Donde V_{RA} es el volumen del ácido recirculado, m^3 por tonelada de P_2O_5.

$$V_{RA} = \left(\frac{0{,}087}{0{,}169} + 2{,}33\right) * 0{,}995$$

Ecuación 18

$$\mathbf{V_{RA} = 2{,}83\ \ m^3/t\ de\ P_2O_5}$$

Tomando como base 1 día y que la demanda del país es 7500 t/año de ácido fosfórico(FAO, 2013)

$$7500\,\frac{t}{año} * \frac{1\ año}{300\ dias} = 25\ t/d$$

- El ácido fosfórico que se produce es al 32% de P_2O_5, entonces cada día se obtienen 8 t de P_2O_5.

Para el dimensionamiento de los equipos se muestra en la Tabla 2.3 los resultados obtenidos en los balances de materiales, usando como base la producción diaria que requiere la demanda del país.

Tabla 2.3- Resultados de los balances de materiales

Balance de Materiales	Resultados	Unidad
98% H_2SO_4 requerido	28,36	t/d
Consumo de roca fosfórica	28,88	t/d
Yeso	48,71	t/d
Lodo en el reactor	83,99	m^3
P_2O_5 en el licor	10,65	t
P_2O_5 en la roca	8,13	t
P_2O_5 reciclado	2,52	t
Agua para la cristalización	10,23	t
Agua para la vaporización	9,62	t
Licor en el lodo	62,99	m^3
H_3PO_4 contenido en el licor	14,69	t
H_2SO_4 que no reacciona en el licor	1,57	t
Al_2O_3	0,36	t
Fe_2O_3	0,39	t
MgO	0,05	t
F^-	0,03	t

CaO	0,10	t
Total de los componentes en el licor	37,05	t
Agua contenida en el 30% de P_2O_5 (lodo,)	44,84	t
P_2O_5 donde hay menos pérdidas en el filtrado	8,17	t
Agua para la dilución	34,41	t
Agua contenida en la roca	0,43	t
Agua contenida en H_2SO_4	0,02	t
Agua utilizada en el proceso	53,80	t
Volumen del ácido Recirculado	53,77	m^3

A continuación, se realiza un balance de masa total y parcial para determinar la cantidad de gases que se desprenden en la reacción:

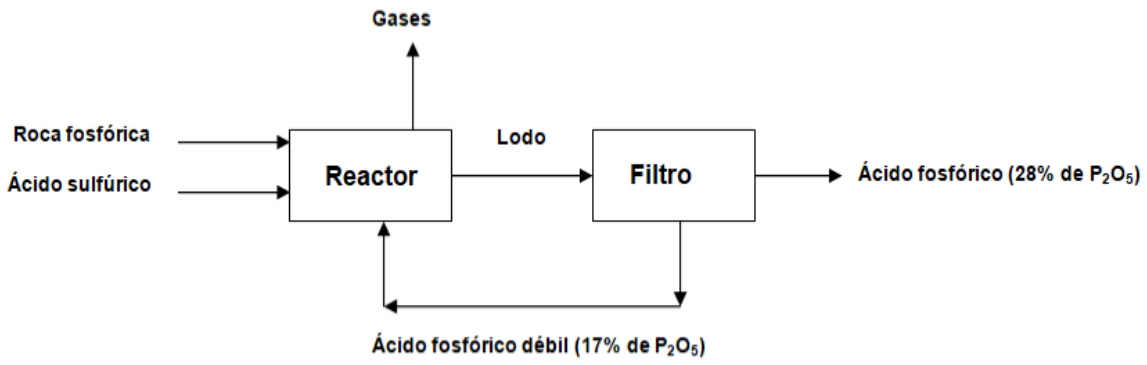

Figura 2.7- Diagrama de bloques para el balance de masa

Donde:

A: Roca fosfórica

B: Ácido sulfúrico

C: Ácido fosfórico débil (17% de P_2O_5)

D: Ácido fosfórico (28% de P_2O_5)

E: Gases

Se toma como base 1 día de producción de ácido fosfórico.

El balance parcial se realiza con la composición de P_2O_5 presente en las corrientes A y D.

BT: $A + B = E + D$

BP: $x_A A = x_D D$

BP: $0,292 * 28,88 = 0,28 * D$

D= 30,11 t de ácido fosfórico (28% de P_2O_5)

D= 1254 kg/h de ácido fosfórico al 28% de P_2O_5

Sustituyendo en el balance total:

$E = (A+B) – D$

$E = (28,36 + 28,88) – 30,11$

E = 27,13 t de gases desprendidos en la reacción.

E = 1130,41 kg/h

2.3 Dimensionamiento de equipos

2.3.1 Reactor

El volumen del reactor se fija como la suma de los volúmenes de los reactivos utilizados para las etapas de digestión.

Tabla 2.4- Volumen del reactor

Reactivo	Peso (kg)	Densidad (kg/m^3)	Volumen (m^3)
Roca fosfórica	28 880	2500	11,55
Ácido sulfúrico (98%)	28 360	1840	15,41

$V = \frac{m}{\rho}$ **Ecuación 19**

$$V = \frac{28\,880}{2500} = 11{,}55\ \mathrm{m}^3 \text{ de roca fosfórica}$$

$$V = \frac{28\,360}{1840} = 15{,}41\ \mathrm{m}^3 \text{ de ácido sulfúrico (98\%)}$$

El volumen total de los compuestos que se alimentan al reactor es VT = 26,96 m^3; este volumen total de reactivo corresponde al 70% del volumen total del reactor, teniendo en cuenta la formación de espuma, durante la reacción de cristalización. Por lo tanto, el volumen del reactor es Vr = 38,51 m^3.

Para la etapa de reacción química se van a utilizar dos tanques de reacción (10 m^3 cada uno) y un tanque de envejecimiento (20 m^3) que van a trabajar en cascada para que sea un proceso continuo pues el tiempo de reacción es de 6 horas.

El reactor es cilíndrico, como parámetro de diseño, se eligió un factor de forma (h/d) =1,2, puesto que, un valor de esta relación, mayor de 1, incrementa el mezclado dentro de la reacción y se puede presentar un mejor rendimiento. Por lo tanto, partiendo de la forma geométrica, representada por el reactor, el diámetro y la altura del reactor son:

Para el tanque de volumen 10 m^3 el diámetro y la altura son:

H= 2,63 m

D= 2,19 m

Para el cálculo de las dimensiones del agitador se utilizan las ecuaciones 20, 21, 22 y 23.

Cálculo del diámetro del agitador (dag).

dag = 0,7 * D **Ecuación 20**

dag = 0,7 * 2,19 = 1,53 m

Cálculo de la altura de las paletas.

ba = 0,15 * D **Ecuación 21**

ba = 0,15 * 2,19 = 0,32 m

Cálculo del espaciado de paletas.

Sa = 0,5 * dag **Ecuación 22**

Sa = 0,5 * 1,53 = 0,76 m

Determinar distancia del agitador hasta el fondo.

h = 0,3 * D **Ecuación 23**

h = 0,3 * 2,19 = 0,65 m

Para el tanque de envejecimiento (20 m^3) sus dimensiones son:

H= 3,32 m

D= 2,76 m

dag= 1,93 m

ba= 0,41 m

Sa= 0,96 m

h= 0,83 m

A continuación, se determina el área de transferencia de la chaqueta de cada reactor, utilizando la ecuación 24 y teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

En este caso el proceso de transferencia de calor ocurre en estado inestable o no estacionario. La metodología de cálculo de la chaqueta aparece en (Kern, 1969) y los pasos son los siguientes:

1. Primeramente, se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

a) U_D constante para el proceso y en toda la superficie.
b) Calores específicos constantes.
c) Medio calefactor con temperatura de entrada constante.
d) La agitación produce temperatura uniforme.
e) Las pérdidas de calor son despreciables.

En el cálculo de la chaqueta se toma como base un ciclo de 6 h (tiempo de reacción), ocurriendo en el reactor una reacción exotérmica que incrementa la temperatura hasta valores ligeramente superiores a la temperatura de la reacción, cayendo posteriormente esta temperatura (por el ciclo tan largo de reacción) a valores por debajo de la necesaria por lo que se suministra vapor para mantener una temperatura constante en el sistema e igual a 70 ºC, por lo que el calor inicial lo suministra la propia reacción química.

Tanque reactor (10 m^3)

$$A = \pi * r^2 + 2 * \pi * r * h$$ **Ecuación 24**

$$A = 3{,}14 * 1{,}095^2 + 2 * 3{,}14 * 1{,}095 * 2{,}63$$

$$A = 21{,}85\ m^2$$

Tanque de envejecimiento (20 m^3)

$$A = 34{,}75\ m^2$$

2.3.2 Filtro

Para el cálculo del filtro fue utilizada una calculadora online de la firma M. W. WATERMARK$_{L.L.C.}$ en la que se introducen los datos:

- Tamaño del lote: 22 187 galones
- % sólido: 25
- Gravedad específica del lodo: 1.1
- Peso de la torta húmeda: 85
- % sólido seco de la torta en el filtro: 30
- Cantidad de ciclos por día (el tiempo de ciclo es 4 horas): 2
- Cantidad de días para procesar un lote: 1

Los parámetros que se obtienen son:

- Peso de sólidos por lote: 50 918,82 lb
- Peso de la torta: 169 729,4 lb

- Volumen de la torta por lote: 1996, 82 ft^3
- Volumen de la torta por día: 1996,82
- Tamaño mínimo requerido del filtro: 999 ft^3

Con el valor del tamaño mínimo requerido del filtro, en (http://www.drsperry.com, 2019)se seleccionan 4 filtros Sperry Filter Press de características:

- 1500 mm
- 59 pulgadas
- Ancho 65,380
- Altura 80,125

2.3.2 Evaporador

Asumiendo que el ácido fosfórico que sale de la etapa de filtración entra al evaporador a 70˚C y que ingresa 1254 kg/h de ácido fosfórico al 28% de P_2O_5 (masa determinada en un balance de masa) para obtener la concentración deseada que es de 1041 kg/h de ácido fosfórico.

El balance de energía es:

$$Ws * \Lambda s = Mac * Cp_{H_3PO_4} * (T_2 - T_1) + Mv * \Lambda$$ **Ecuación 25**

Donde:

Ws: vapor de calentamiento (lb/h)

λs: calor latente de vaporización (btu/lb)

Mac: flujo de alimentación ácido fosfórico (28% de P_2O_5)

$Cp_{H_3PO_4}$: calor específico de alimentación H_3PO_4 (btu/lb˚F)

T_2: punto de ebullición de la mezcla (˚F)

T_1: temperatura de alimentación del ácido fosfórico (˚F)

Mv: flujo de salida de vapor de agua (lb/h)

λ: calor latente de vaporización del agua (btu/lb)

$$\mathrm{Ws} * 930{,}06\frac{\mathrm{btu}}{\mathrm{lb}} = 2758\frac{\mathrm{lb}}{\mathrm{h}} * 0{,}6612\frac{\mathrm{btu}}{\mathrm{lb°F}} * (164{,}75 - 158)°\mathrm{F} + \left(2290{,}2\frac{\mathrm{lb}}{\mathrm{h}} * 415\frac{\mathrm{btu}}{\mathrm{lb}}\right)$$

$$\mathrm{Ws} = 1035{,}13\ \frac{\mathrm{lb}}{\mathrm{h}}$$

$$Q = Ws * \Lambda s = 1035{,}13\ \frac{lb}{h} * 930{,}06\frac{btu}{lb} = 962\ 742\ \frac{btu}{h}$$

La ecuación de diseño es:

$Ws * \Lambda s = A * U * \Delta T$ **Ecuación 26**

Donde:

A: área de transferencia de calor (m^2)

U: coeficiente global de transferencia de calor (btu/h*ft^2*˚F)

ΔT: diferencia de temperatura (˚F)

$$A = \frac{Ws * \Lambda s}{U * \Delta T} = \frac{843\ 490{,}01}{500 * (165{,}74 - 158)} = 285{,}25\ ft^2 = 26{,}47\ m^2$$

2.3.4 Tanques de almacenamiento

1- Calcular volumen

$$\mathrm{V} = \frac{\mathrm{m}}{\rho}$$

Donde:

m- cantidad del líquido a almacenar para la producción de ácido fosfórico en un 1 día.

ρ - densidad del líquido a almacenar.

2 - Cálculo de la altura óptima en m.

3 - Cálculo del diámetro óptimo en m.

Tanque de almacenamiento de H_2SO_4:

$$V = \frac{28\,360}{1840}$$

$V = 15{,}41\ m^3$

Por lo que selecciona un tanque cilíndrico de 18 m^3 de cabeza elipsoidal, de acero (carbono máximo 0,02%).

$$\frac{h}{d} = 1{,}2$$

La altura del tanque es 3,20 m y el diámetro es 2,67 m.

Tanque de almacenamiento del producto final (ácido fosfórico 32% de P_2O_5)

V= 14,83 m^3

Se selecciona un tanque cilíndrico de 17 m^3 de cabeza elipsoidal de acero inoxidable.

2.3.5 Lavador de gases

Es un sistema de depuración que se usa para eliminar algunas partículas y/o gases de escape de las corrientes de la industria. En el caso de los procesos por vía húmeda la depuración se realiza por contacto de los compuestos de interés o las partículas con solución de lavado; estas pueden ser agua o soluciones de reactivos que ataquen ciertos compuestos.

En el caso del proceso de producción del ácido fosfórico se usa un lavador de Venturi, de alta eficiencia de remoción, que permite una adecuada remoción del contenido de flúor en los gases antes de su emisión a la atmósfera, procurándose las condiciones de operación que permita obtener concentraciones de flúor (F).

El lavador funciona mediante 3 componentes: el primero es el ejector donde se cambia la presión y velocidad a los gases de combustión, para darles la suficiente velocidad para que tengan un choque con el fluido de lavado y así facilitar la reacción química entre estos. El fluido de lavado se atomiza formando un cono de pequeñas gotas de fluido. Luego pasa al tanque separador donde contiene la solución que neutraliza los gases contaminantes y que recolecta las partículas presentes en el flujo de gases. Por último, se encuentra el eliminador de gotas en el que se separa el líquido presente en el flujo de gases, antes de ser emitido por la chimenea.

Mediante la bibliografía consultada (https://es.scribd.com, 2019)se determinan los parámetros principales del lavador de gases introduciendo los datos del flujo de gas de entrada.

Datos:

- Flujo volumétrico del gas de entrada (pie^3): 24,72
- Temperatura del gas (˚F): 158
- Presión (atm): 1
- Contenido de humedad (v/v): 5%
- Peso molecular del gas seco (lb/mol): 0,229
- Peso molecular del agua (lb/mol): 0,039
- Tamaño medio de la partícula (μ_m): 1
- Eficiencia (%): 99,9
- Constante del gas, R (atm.ft^3/lb.mol.˚R): 0,7032

Se obtiene un despojador Venturi de 0,8 m de diámetro y 0,5 m de altura de plato.

Capítulo III. Análisis económico y ambiental

3.1 Impacto ambiental

El impacto más significativo en este tipo de plantas es la producción de un residuo sólido, conocido como yeso y que químicamente es el sulfato de calcio. El yeso es un residuo de valor comercial en la industria de la construcción.

Otro residuo sólido que es controlable es el polvo que se genera en la etapa de molienda de la roca fosfatada. Sin embargo, este se controla que no salga al medio ambiente con el uso de ciclones que recirculan los polvos de la molienda al proceso en la planta de beneficio, lo que significa que el ruido de la molienda debe mitigarse proporcionando equipo de protección al personal para evitar ruidos molestos.

3.1.1 Riesgos medioambientales asociados con las emisiones y basuras

La producción de ácido fosfórico por vía húmeda puede afectar al medio ambiente de varias maneras:

3.1.2 La emisión del fluoruro en el ambiente

El efecto de la emisión de los fluoruros como el tetrafluoruro de silicio o el fluoruro de hidrógeno se evidencia en la vegetación debido a su acumulación en las plantas

3.1.3 La emisión de polvo en el viento

El polvo resultado del manejo y molienda de la roca fosfórica contiene 3-4% de agua-fluoruro insoluble. Este polvo es de pequeña preocupación excepto algunos efectos en los animales. Los fluoruros no son un problema para las plantas y los seres humanos, pero sí una molestia para respirar.

3.1.4 la contaminación del agua

La disposición del fosfoyeso y el agua asociada a este proceso, incluyendo la acidez, los metales disueltos y los radionúcleos pueden traer consigo problemas cuando el fosfoyeso sea depositado en la tierra. Pueden evitarse los riesgos por medio de un sistema de revestimiento, colección de zanjas, un sistema de recirculación del agua usada para la disposición del fosfoyeso y supervisar un transporte apropiado. Cualquier exceso de agua contaminada puede ser tratada con cal antes de que sea dispuesta. El efecto más serio de descargar las basuras no tratadas correctamente al estanque es el rápido cambio del pH, el cual puede afectar la vida acuática (peces y vegetación).

La disposición del fosfoyeso en el agua no es la mejor opción medioambiental. En el caso de unidades existentes que tienen tal disposición, el impacto medioambiental dependerá en gran medida del pre-tratamiento de la disposición, la cantidad dispuesta, la localización de la salida y la condición existente del cuerpo receptor. Los impactos se supervisan sistemáticamente. El efecto

en el agua de mar es menor porque el fluoruro es una de las mayores impurezas en el fosfoyeso y precipita como fluoruro de calcio con el valor de pH del agua de mar.

3.2 Evaluación económica

La evaluación económica incluye la estimación de costo de inversión, el costo de producción, ganancia y un análisis de la rentabilidad, mediante la determinación de los indicadores dinámicos de rentabilidad: Valor Actual Neto, Tasa Interna de Retorno, Período de Recuperación de la Inversión (VAN, TIR, PRD), con el objetivo de proponer el presupuesto para la sección de la planta que se desea diseñar.

Los costos de inversión de la planta se determinaron por la re**gla del** punto seis(Peters and Timmerhaus, 1991)**. Se toma** como referencia el costo de inversión de una planta de obtención de ácido fosfórico **en el año 1991,** con un rango de 2000-20 000t/año con un costo de 3 300 000 $/a**ño**.

- Capacidad tomada como base = 20 000 t/año
- Capacidad requerida = 7500 t/año

$$\mathrm{I} = \mathrm{I_B} * \left(\frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{Qb}}\right)^{\mathrm{M}}$$

$$\mathrm{I} = 3\ 300\ 000 \left(\frac{7500}{20\ 000}\right)^{0,60}$$

$$\mathrm{I} = 1\ 832\ 030{,}5\ \$/\text{año}$$

Los índices de costo para una planta de ácido fosfórico en el año 1991 es 361,3(www.chemengonline.com, 2018) y en el año 2018 es 603,1(Vatavuk, 2002)

Actualizando el valor del costo de inversión de la planta de ácido fosfórico obtenido se obtiene:

$$\text{Valor Actual} = 1\ 832\ 030{,}5 * \left(\frac{603{,}1}{361{,}3}\right)$$

$$\text{Valor Actual} = 3\ 058\ 116{,}8\ \$/\text{año}$$

Para determinar el costo del equipamiento de la planta se utiliza la Tabla 4- Typical percentages of fixed-capital investment values for direct and indirect cost segments for multipurpose plants or large additions to existing facilities. (Peters and Timmerhaus, 1991)

Costo del equipamiento = 30% * Valor Actual

Costo del equipamiento = 0,30 * 3 058 116,8

Costo del equipamiento = 917435,03$/año

Costos Directos:

	%	Costo ($/a)
Equipamiento	-	917435,03
Instalación	35	1070340,88
Tuberías	10	305811,68
Instrumentación y control	6	183487,0
Instalación Eléctrica	8	244649,3
Edificación y proc. Auxiliares	10	252 320,73
Facilidad de servicio	40	1223246,7
Terreno	4	122324,6
Total de costo directo		4319615,92

Costos Indirectos:

	% de C.D	Costo $/a
Ing. y supervisión.	2	8639,2
Gastos de construcción.	7	30237,3
Contingencias.	5% *CFI	-

Para determinar el costo fijo invertido (CFI) se utiliza la siguiente ecuación:

CFI = CD + CI + 5% * CFI

CFI = 4319615,92 + 38876,5 + 0,05 * CFI

CFI = 4 587 886,7 $/año

Costo Total Invertido (CTI)

Capital de trabajo = 10 % * CTI

CTI = CFI + 10% * CTI

CTI = 4 587 886,7 + 10% * CTI

CTI = 5 097 651,9 $/año

Capital de trabajo = 509 765,2 $/año

A continuación, se determina el costo total de producción (CTP) mediante la siguiente ecuación:

CTP = CD + CF + CI + GG

Costos Directos (CD).

CD= Σ (mp+mo+superv.+utilid+mtto y reparación+suministros+laboratorios).

Materia prima:

Roca fosfórica: como la planta que se desea diseñar se encuentra ubicada cerca de los yacimientos de fosforita no se considera su costo.

Ácido sulfúrico = 10 351.4 t/año * 100 $/t = 1035140 $/año (Se toma el precio de 100 $/t, teniendo en cuenta que el ácido sulfúrico se produce en Cuba de forma muy económica pues se aprovecha el azufre acompañante del gas del petróleo, este valor es el 50% del precio a nivel internacional).

Utilidades:

- Electricidad

Se consumen 15 kwh por tonelada de ácido fosfórico producido, de aquí se obtiene el consumo de electricidad al año.

Consumo de electricidad=15 kwh/t de H_3PO_4*7500 t/a = 112500 kwh/a

Costo de electricidad= 112500 kwh/a*0,09$/kwh = $10 125

Mano de Obra:

7 operadores: 400 $/mes ⟶ 2800 $/mes = 33 600 $/año

1 ingeniero químico: 700 $/mes = 8400 $/año

Mano de obra = 42 000 $/año

Supervisiones:

Supervisiones = 10%MO

Supervisiones = 0,10 * 42 000

Supervisiones = 4200 $/año

Mantenimiento y reparación:

Mantenimiento y reparación = 2%CFI

Mantenimiento y reparación = 0,02 * 4 587 886,7

Mantenimiento y reparación = 91757,7$/año

Suministros:

Suministros = 10%Mtto y reparación

Suministro = 0,10 * 91 757,7 $/año

Suministros = 9175,77 $/año

Laboratorio:

Laboratorio = 10%MO

Laboratorio = 0,10 * 42 000

Laboratorio = 4200 $/año

Costos directos **=**1196598,47 $/año

Cargos Fijos (CF)

Depreciación = 10%CFI

Depreciación = 0,10 * 4 587 886,7

Depreciación = 458788,67$/año

Seguros = 1%CFI

Seguros = 0,01 * 4 587 886,7

Seguros = 45878,867 $/año

Impuesto = 0,4%CFI

Impuesto = 0,004 * 4 587 886,7

Impuesto = 18351,54 $/año

CF = 523019,07 $/año

Costos Indirectos

CI = 50% * (MO + Supervisión + MTTO)

CI = 0,5 * (42 000 + 4200 + 91757,7)

CI = 137957,7 $/año

Gastos Generales

Administración = 15% * CI

Administración = 0,15 * 137957,7

Administración = 20 693,65 $/año

Distribución y Venta = 2%* CTP

Investigación y Desarrollo = 5% * CTP

CTP = CD + CF + CI + GG

CTP = 2019643,9 $/año

Calcular las ganancias:

G = VP – CTP

VP: valor de producción

VP = Precio de venta del producto * Producción

VP = 800 $/t*7500 t/a = 6 000000$/año

G = 6 000000$/año – 2019643,9 $/año

G = 3980356,02 $/año

Análisis de rentabilidad:

Se evalúan los indicadores dinámicos tales como: el VAN (Valor actual neto), la TIR (tasa interna de rentabilidad o tasa de retorno) y el PRD (plazo de recuperación al descontado). Estos indicadores permiten plantear criterios sobre la evaluación de proyectos.

Con esta evaluación se obtuvo un VAN de 14 168 130,17 USD, una TIR de 66% y un PRD de 2,5 años.

Conclusiones

1- De acuerdo a la bibliografía consultada se seleccionó como tecnología para las condiciones cubanas el proceso dihidrato, por ser el más utilizado en el mundo, acorde con la calidad de la fosforita cubana, donde la reacción química debe transcurrir manteniendo una relación ácido-roca de 3,51:1, una concentración de H_2SO_4 del 98%, una temperatura de 70 ^{0}C, una agitación de 500 r.p.m. y una granulometría de 100 mesh (0,1 mm).

2.- Mediante el cálculo de los equipos del proceso se obtuvo el dimensionamiento del equipamiento principal del proceso: dos tanques de reacción de 10 m^3 cada uno y un tanque de envejecimiento de 20 m^3; un evaporador de simple efecto de área de transferencia de calor de 26,47 m^2 y cuatro filtros prensas (Sperry Filter Press: 1500 mm, 59 pulgadas, ancho de 65,380 y altura 80,25).

3- Se demuestra la factibilidad técnico-económica del diseño de una planta para la producción de ácido fosfórico, utilizando fosforita, obteniéndose un VAN de 14 168 130,17 USD, una TIR de 66% y un PRD de 2,5 años, lo que podría contribuir al ahorro de importaciones y en la posible satisfacción de productos fosfatados para la industria y la agricultura nacional.

Recomendaciones

1- Evaluar el uso del ácido fosfórico para diferentes aplicaciones, desde la industria alimenticia, cosmética, hasta la producción de superfosfatos.

2- Evaluar la factibilidad de la construcción de los principales equipos del proceso por la industria mecánica cubana.

Bibliografía

Alemán, I. y. o. (1990). Informe operativo del bloque 1C1B1 del yacimiento fosforita Trinidad de Guedes, Empresa Geólogo Minera del Centro.

Anderson, N. R. (1988). Gypsum Aggregate- A Viable Commercial Venture. Proceedings of the Second International Symposium on Phosphogypsum The Florida Institute of Phosphate Research

Awwad, N., et al. (2013). "Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**74**: 69-74.

Becker, P. (1983). Phosphates and Phosphoric Acid. New York, Marcel Dekker

Carmichael, J. B. (1985). "Utilization of the phosphogypsum produced in the fertilizer industry." Vienna: United Nations Industrial Development Organization: 63.

Casilla, J. (1991). "Fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda (2)." Revista Tecnológica.

CRU, I. L. (2018). Caracterización y análisis de mercado internacional de minerales en el corto, mediano, y largo plazo con vigencia al año 2035.

EFMA (2000). Production of phosphoric acid. Belgium. **4**.

EFMA (2007). Production of phosphoric acid. Belgium.

El-Boraey, H. A., et al. (2017). "Beneficiation of Low-Grade Phosphate Ore Using Desliming and Gravity Separation Technique." Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences (JCBPS)**7**(2): 301.

El-Shall, H. (2001). "Decreasing Iron Content in Wet-Process Phosphoric Acid: Final Report." Florida Institute of Phosphate Research.

Erlenstad, G. (1980). Upgrading of Phosphogypsum for the Constrution Industry. Proceeding of the international Symposium on Phosphogypsum, The Florida Institute of Phosphate Research

Fomenko, T. (1980). "Procesos de enriquecimiento de minerales por gravitación." Moscú: Editorial MIR.

Hernández, M. (1986). Descripción de los procesos de producción del ácido fosfórico y los fertilizantes fosforados a partir de la roca fosfórica Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Ho, R. H. and Zimpfer (1985). Comments on the Investigation of Phosphogypsum for Embankment Construction. Proceeding of the second workshop on by-products of phosphate industries, The Floride Institute of Phosphate Research.

http://grandviewresearch.com/industry-analysis/fluorosilic-acid-market (2019). Retrieved 6 de junio, 2019.

NC 11-01-04 (1976). "Sistema de cuarteo y homogenización para muestras de laboratorio".

NC 11-05-02 (1976). "Preparación de muestras para ensayos básicos y complementarios".

NC 44-19 (1980). "Análisis químico de calizas, margas y dolomitas".

NILM (1988). "José I. del Corral".

NRAA-892 (1985). "Determinación de materia orgánica en muestras de suelos".

NRIB-786 (1986). "Preparación de muestras para análisis mineralógico".

NRIB (1983). "Análisis de muestras mineralógicas".

Pauling, L. (1976). Química General.

Pedraza Garciga, J. (1997). Diseño de una planta química para la producción de ácido fosfórico en condiciones de incertidumbre. Santa Clara, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas.

Pedraza Gárciga, J. (1995). "Diseño de una planta para la obtención de ácido fosfórico." Tecnología Química.

Pozin, M. E. (1970). Tecnología de las sales minerales. Leningrado, Editorial Química.

Riegel, E. R. (1964). Química Industrial. Barcelona, México D.F.

Salas, B. V., et al. (2017). "Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions." Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions: 83.

Schorr, W., et al. (2011). "Selección de materiales para la fabricación de equipamiento en plantas productoras de ácido fosfórico." Química Hoy**1**(4): 41-46.

Seijo, D. M. H. R. C. y. o. (1991). Informe sobre el beneficio de la fosforita del yacimiento Trinidad de Guedes, C.I.P.I.M.M.

Soto, A. R. (2000). Obtención de Fertilizante Fosfatados (S.F.T.) a partir de roca fosfórica importada y ácido sulfúrico nacional. Departamento de Ingeniería Química. Chile, Universidad de CHile Facultad de Ciencias Físicas Y Matemáticas.

Tayibi, H., et al. (2009). "The radiological impact and restrictions on phosphogypsum waste applications."

Topsoe, H. (2007). "British Sulphur Consultant." Retrieved 10 de junio, 2019, from https://www.topsoe.com.

Waggaman, W. H. (1959). Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizer. New York, Reinhold Publishing Corp.

www.prayon.com (2019). "Prayon Process for phosphoric acid production." Retrieved 22 de abril 2019, from

Zapata, A. R., et al. (2012). "Simulación En Aspen Plus-Planta De Producción De Ácido Sulfúrico." Recuperado el**19**.

SRIVASTAVA, A. 2019. *Phosphoric Acid Prodution* [Online]. Available: (https://www.cheresourceds.com [Accessed 15 de mayo 2019].

FAO 2013. Cuestionario sobre recursos gricolas y fertilizantes.

KERN, D. Q. 1969. Procesos de transferencia de calor, La Habana.

HTTP://WWW.DRSPERRY.COM. 2019. *Filter Press Sizing* [Online]. [Accessed 2019 12 de junio de 2019

HTTPS://ES.SCRIBD.COM. 2019. [Accessed 14 de junio 2019].

PETERS, M. S. & TIMMERHAUS, K. D. 1991. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*.

(https://www.cheresourceds.com [Accessed 15 de mayo 2019].

VATAVUK, W. M. 2002. Updating the CE Plant Cost Index. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*.