

TEMA VI. LA INDUSTRIA DEL ÁCIDO FOSFÓRICO Y DE LOS FOSFATOS.**1. FOSFATO ROCA.**

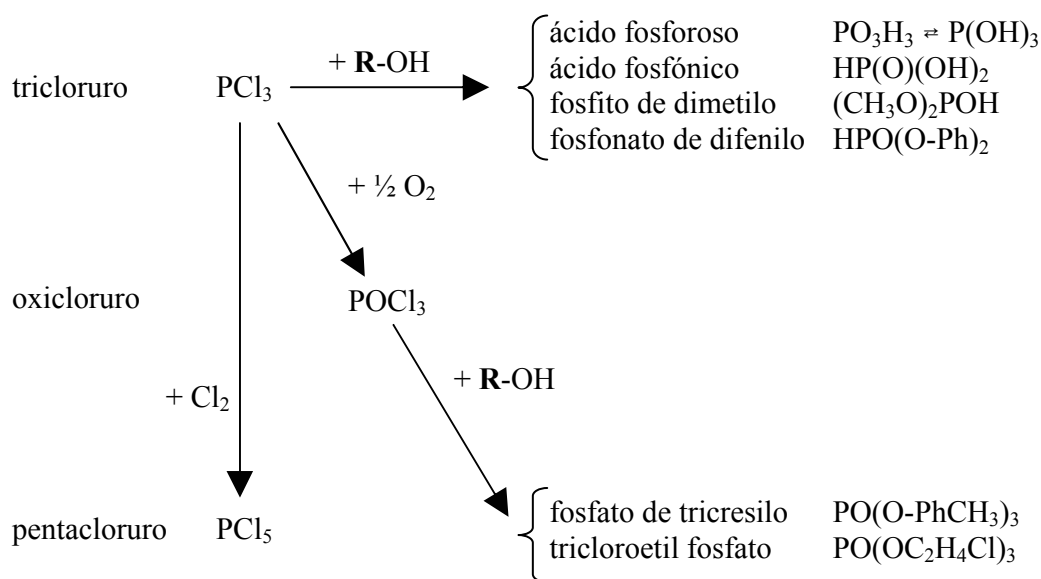
La materia prima a partir de la que la industria química obtiene todos los derivados del fósforo es un mineral a base de fosfato tricálcico que aparece en la naturaleza en yacimientos de distintos tipos. Los que se explotan preferentemente son depósitos sedimentarios de origen fósil en grandes capas 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.

La **fosforita** es una variedad amorfa de los apatitos, cuya composición responde aproximadamente a la fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, pudiendo ser $\text{X} = \text{F}^-$, 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) ó 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 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) que tendría si todo el P_2O_5 estuviera de esa especie 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 riqueza mínima de los yacimientos explotables es del 40 BPL (18,5% P_2O_5), debiendo concentrarse el mineral hasta 66-77 BLP (30,5-35,5% P_2O_5), que es la riqueza de la “roca” comercial más frecuente.

Del fosfato roca se obtiene el **fósforo elemental**, mediante reducción con coque y en presencia de sílice en hornos eléctricos a más de 1.300 °C, temperatura a la que escapa en forma de vapor junto con los gases del horno, condensando en electrofiltros y siendo purificado a continuación.

De la dos variedades de fósforo, la blanca y la roja, esta última es la más usada, por no ser tóxica y tener un punto de ignición de 260 °C (en lugar de los 20 °C 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 de fósforo.



y en la industria electrónica, para la fabricación de semiconductores. Quemándolo, en condiciones controladas, se obtiene el pentaóxido 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.

El producto principal derivado de la roca fosforítica es el **ácido fosfórico**, que se produce masivamente por ataque directo de aquélla con otro ácido más fuerte: sulfúrico, clorhídrico o nítrico, según procesos “**vía húmeda**”, para la fabricación de fertilizantes y de complementos de piensos, pues el P_2O_5 es un macronutriente fundamental para todas las especies vivas.

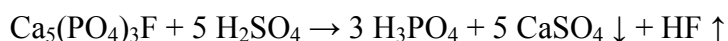
En el ataque de la roca con el ácido, las impurezas contenidas en el mineral pasan en gran parte al ácido fosfórico que queda con gran cantidad de materia sólida en suspensión y de color negro. Modernamente se procede a la purificación de éste para conseguir unas calidades superiores: la calidad técnica (normalmente de color verde), la alimenticia y la farmacéutica (incolores). Con ello se evita la vía térmica, que es muy cara debido al fuerte consumo energético.

La concentración del ácido fosfórico se expresa siempre en % de P_2O_5 , correspondiendo al ácido ortofosfórico puro (H_3PO_4) el 71,9%. Generalmente se comercializa con el 52-54% de P_2O_5 con la designación de ácido “concentrado” y, más raramente, con el 70% P_2O_5 como “**ácido superfosfórico**” (SPA).

2. ÁCIDO FOSFÓRICO VÍA HÚMEDA.

El proceso por vía húmeda más usual es el que utiliza ácido sulfúrico para el ataque de la roca fosforítica, más que los que emplean ácido clorhídrico o nítrico, pues el sulfato cálcico formado es mucho más insoluble y, por tanto, fácil de separar que el cloruro y el nitrato.

Según la temperatura de la reacción de ataque, que es fuertemente exotérmica:



y la concentración del ácido, el sulfato cálcico puede precipitar en forma de dihidrato (yeso), hemihidrato o anhidrita, tal y como resulta del siguiente diagrama de fases de Lehrecke (Figura VI.1).

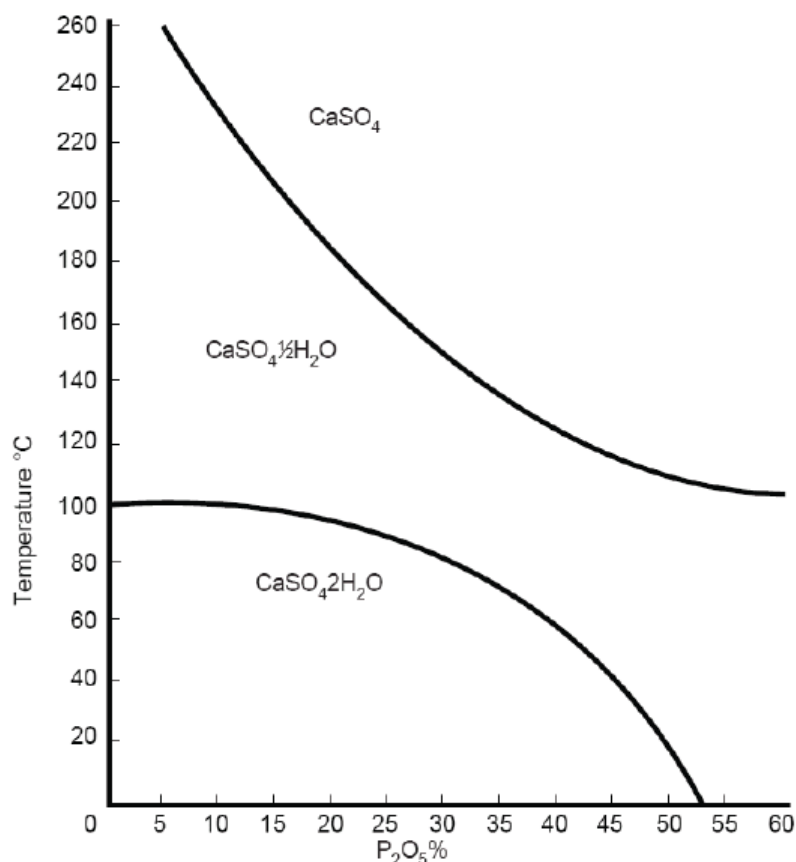


Figura VI.1. Diagrama de fases de Lehrecke del sulfato cálcico en ácido fosfórico real. Dependencia cristalina del CaSO_4 en función del P_2O_5 y la temperatura

En la mayoría de las plantas de producción de ácido fosfórico por vía húmeda se trabaja en condiciones de formación del sulfato cálcico **dihidrato**; es decir, del yeso, que se separa por filtración, se lava (para evitar pérdidas de P_2O_5 en el líquido ocluido) y se acumula en unas balsas de decantación, cuando no es posible verterlo directamente al mar.

Es importante darse cuenta de las variaciones que sobre el equilibrio de las formas cristalinas del sulfato cálcico ocasionan las impurezas presentes en las plantas industriales (exceso de ácido sulfúrico, presencia de HF y múltiples fosfatos, aunque sea en cantidades relativamente pequeñas). Precisamente estas impurezas influyen también considerablemente en la morfología y tamaño de los cristales de yeso y, por lo tanto, en la permeabilidad de la torta que se forma en el filtro. De todos ellos los que proporcionan la mejor filtrabilidad son los rómbicos, debiendo ser del mayor tamaño posible. De hecho en estos procesos el filtro de yeso es el equipo crítico que define la capacidad de la planta e incluso su operabilidad.

Para conseguir el tipo y tamaño de cristales óptimos hay que ajustar las condiciones de operación (temperatura, concentración y exceso de ácido sulfúrico, reciclaje de ácido

fosfórico débil o de aguas ácidas del lavado de la torta, etc.), que suelen ser diferentes para cada tipo de fosfato roca utilizado.

Por otra parte, las condiciones de operación, tanto en el reactor como en el filtro, deben ajustarse para conseguir el máximo rendimiento posible en P_2O_5 . Las pérdidas suelen ser debidas a:

- roca no atacada en el corazón de las partículas;
- formación de fosfatos insolubles;
- ácido ocluido en los cristales del yeso;
- arrastres de gotas en las etapas de evaporación;
- reboses, salpicaduras, y otras eventualidades.

Proceso convencional “dihidrato”.

El proceso convencional consta de tres secciones principales: el **ataque**, donde tiene lugar la reacción sólido-líquido; la **filtración**, para separar el yeso del ácido producido; y la **concentración**, en la que se lleva ésta al 52-54%, con la que se almacena y expide en cisternas y/o en buque-tanques.

El **ataque** se lleva a cabo en continuo en uno o varios reactores agitados, en los que se dosifica el fosfato roca con la granulometría adecuada (previamente debe ser molido, hasta conseguirla). También se dosifica el ácido sulfúrico, previamente diluido hasta una concentración conveniente. La temperatura debe mantenerse alrededor de $75\text{ }^\circ\text{C}$ y la concentración del ácido fosfórico resultante en el 30% P_2O_5 , con lo que se forma el dihidrato, como predice el diagrama de Lehrecke.

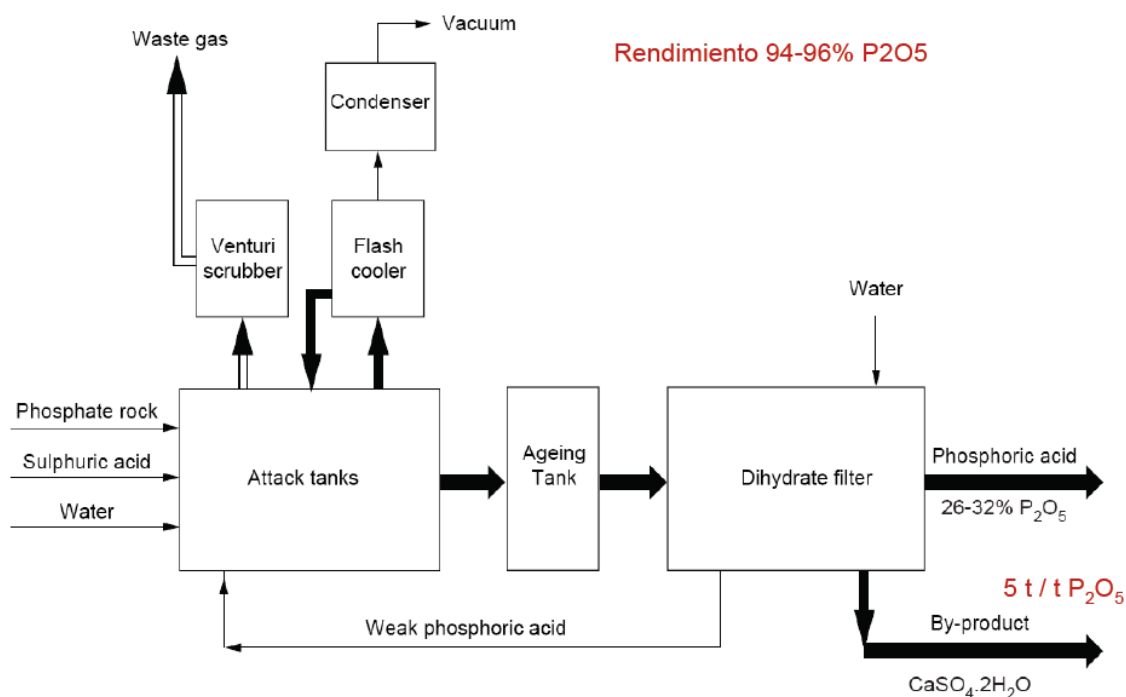


Figura VI.2. Esquema simplificado del proceso “dihidrato”.

El **enfriamiento** necesario para eliminar el calor de reacción se consigue mediante evaporación “flash” de parte del agua que diluye el ácido, laminando un fuerte caudal

de ácido desde una presión ligeramente superior a la atmosférica hasta un cierto vacío que se consigue con una bomba. De esta manera se puede incorporar a la cuba de ataque el agua de lavado de la torta del filtro, manteniendo el imprescindible balance de agua.

Para asegurar que no quede parte de la roca sin atacar (los núcleos de los granos), no basta con mantener la temperatura en los 75 °C (que proporciona una rápida velocidad de reacción), sino que debe cuidarse que la difusión no resulte controlante; es decir, hay que mantener un alto nivel de agitación, el tamaño de las partículas debe ser pequeño y la viscosidad del medio reducida. Además debe operarse con un ligero exceso de ácido sulfúrico.

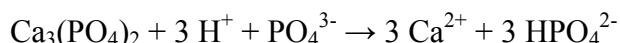
En la tabla que sigue puede comprobarse cómo para la concentración del orden de 30% P₂O₅, que es la normalmente elegida, la viscosidad resulta un 50% mayor que la del agua, a la temperatura del ataque.

Concentración del ácido (%P ₂ O ₅)	Viscosidades (cP) a distintas temperaturas (°C)			
	20	40	60	75
22	2,6	1,6	1,2	0,9
29	3,8	2,1	1,6	1,4
36	5,8	3,5	2,4	2,0
44	9,5	5,5	3,5	2,8
51	16,8	9,2	5,9	4,4
58	32,6	16,2	9,9	7,2

Materiales

En estas condiciones la corrosión y la erosión son muy fuertes. Las paredes de las cubas de ataque se revisten de ladrillos de grafito, que aguantan muy bien ambas sollicitaciones. Los agitadores deben ser de materiales especiales, pero además su diseño debe ser muy cuidado para que proporcionen el alto nivel deseado de agitación en la masa reaccionante, sin velocidades periféricas excesivas. No deben producirse zonas muertas donde sedimenten los sólidos en suspensión y el tiempo de residencia debe ser muy similar para todas las partículas. Las tuberías suelen ser de goma, para facilitar los desatascos, en caso de que sedimente yeso en suspensión. Los evaporadores, condensadores y depósitos suelen ser de acero ebonitado, pero también puede construirse en poliéster reforzado con fibra de vidrio.

El exceso de ácido sulfúrico, si no es excesivo, contribuye a mejorar la filtrabilidad del yeso, pero si sobrepasa el 2% el rendimiento disminuye. Una concentración muy alta de ácido sulfúrico puede provocar la precipitación del yeso sobre los granos parcialmente atacados de fosfato e impedir o, al menos dificultar, la difusión en su interior. Por ello en la primera cuba (o en las proximidades de la entrada de fosfato, si se trata de una cuba única) se introducen las aguas de lavado, con un contenido relativamente alto de ácido fosfórico que ataca al fosfato convirtiéndolo en dicálcico e, incluso, en monocálcico, que son solubles.



El ácido sulfúrico se alimenta a la última cuba (o a la zona de salida, si se trata de una cuba única), para que la precipitación del calcio se produzca desde la solución y no desde la roca.

Cuando el ataque se hace con ácido clorhídrico o nítrico no aparecen estas dificultades; los problemas se concentran en la separación del ácido fosfórico del cloruro o del nitrato cálcico.

La incorporación de las aguas de lavado a las cubas de reacción tiene, además, la ventaja de que introduce pequeños cristales de yeso que escapan de la torta del filtrado y que sirven de núcleos de cristalización del yeso que se va formando, reduciendo así la sobresaturación. Realmente sirven de aguas madres.

Como ya se ha indicado el filtro es la pieza clave de las plantas de ácido fosfórico “vía húmeda”. Uno de los filtros que proporciona mejores resultados es el de carrusel rotativo de Prayon, en el que una serie de bandejas con forma de sector circular se cargan y van girando mientras se las riega con aguas ácidas, cada vez de menor concentración, y finalmente con agua, para descargar mediante un mecanismo volador, según se esquematiza en la figura VI.3.

El yeso, si está constituido por cristales rómbicos de gran tamaño, apenas ocluye ácido fosfórico. Lo que sí lleva consigo son los fosfatos insolubles, tanto más cuanto menor sea el exceso de ácido sulfúrico. Un exceso de este ácido produce los cristales en forma de aguja que producen una torta muy difícil de filtrar y de lavar.

El material del filtro es acero inoxidable AISI 317 ó 349, la corrosión es tanto más fuerte cuanto mayor sea el exceso de ácido sulfúrico presente. Las telas están hechas con monofilamento de polipropileno.

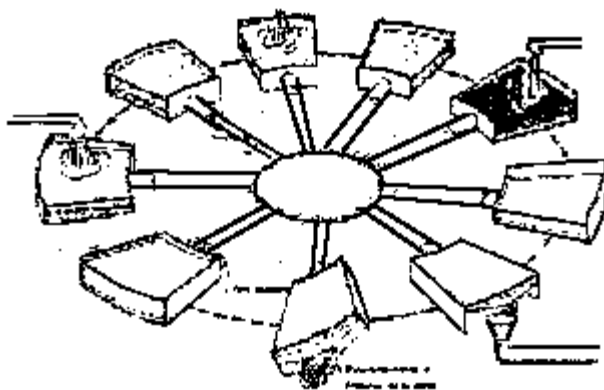
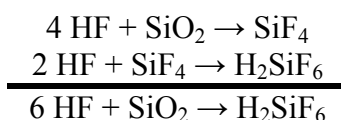


Figura VI.3. Esquema de filtro tipo “Prayon”.

El ácido fluorhídrico que se produce en la reacción de ataque en parte reacciona con la sílice presente en la roca, formando primero tetrafluoruro de silicio (gas) y después ácido hexafluorsilícico:



que, por ser muy volátil, escapa con el vapor de agua en la evaporación “flash”. En parte queda disuelto en el ácido que pasa a la concentración.

Al condensar los vapores de agua en el condensador de contacto directo (también al vacío), el ácido hexafluorsilícico condensa, produciendo unas aguas fluorsilícicas que deben ser tratadas o aprovechadas como materia prima de fluoruros especiales.

Para concentrar el ácido fosfórico débil (de alrededor del 30% P_2O_5) hasta la concentración comercial (52-54%) se procede a calentarlo en unos cambiadores de calor especiales (de acero inoxidable o de grafito) y a someterlo a una o varias laminaciones "flash" desde presiones ligeramente superiores a la atmosférica hasta un cierto vacío, proporcionado por una bomba.

En esta laminación se vaporiza una parte del agua presente en el ácido débil, y la disolución de ácido concentrado, que permanece en fase líquida, se enfría en la cuantía correspondiente al calor usado en la vaporización del agua.

Dado que el ácido débil está saturado de yeso y de otras muchas sales, además de llevar en suspensión microcristales y materia orgánica que le dan color negro y aspecto muy sucio, al evaporarse parte del agua que contiene, se produce una precipitación muy lenta (retardada en su decantación por la alta viscosidad del ácido concentrado) de esa materia sólida en suspensión, que es preciso eliminar para que no decante en los depósitos de almacenaje o en las cisternas de transporte.

Por ello en la instalación de concentración se suele intercalar un decantador o un filtro, que se alimenta con una mezcla de ácido débil y de ácido concentrado, en la proporción adecuada para que la concentración resultante sea del orden del 40% de P_2O_5 , pues a partir de esta concentración las viscosidades aumentan mucho más rápidamente.

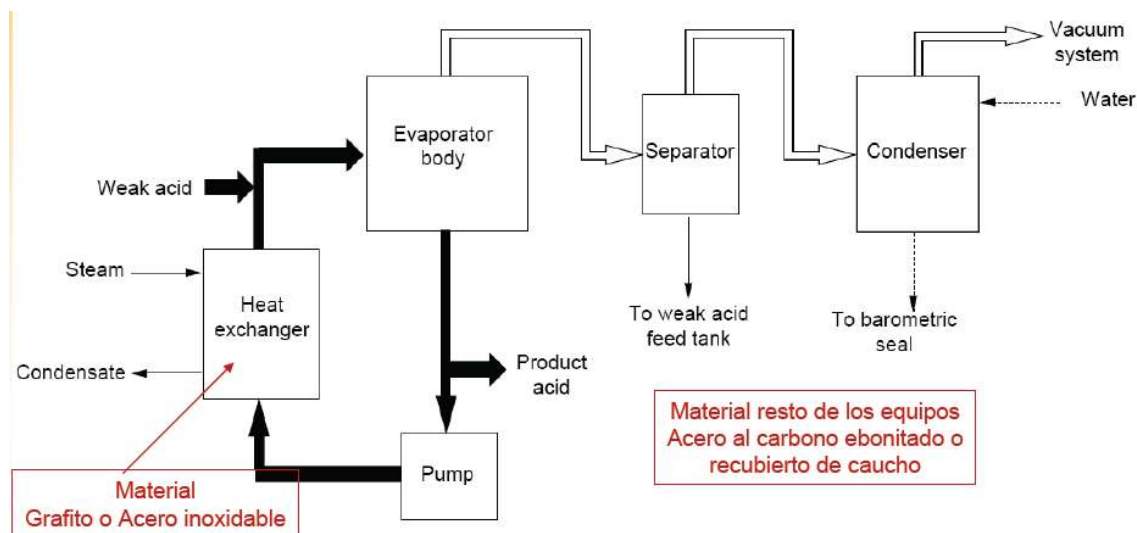


Figura VI.4. Esquema de una unidad de concentración de ácido fosfórico.

Procesos hemihidrato y anhídrita

La formación del sulfato cálcico **hemihidrato** en presencia de ácido débil (del orden del 30% P_2O_5) obliga a subir la temperatura en el ataque hasta casi 100 °C, con graves problemas de corrosión, eliminando el enfriamiento evaporativo ("flash cooling"). Al no evaporarse agua por laminación al vacío, debe aumentarse la concentración del ácido

sulfúrico, buscando el balance de agua para conseguir la mencionada concentración de ácido.

Si la concentración de ácido introducido en la cuba de ataque es del 98,6% m.h. (es decir, la misma a la que se produce, sin dilución), la concentración del ácido fosfórico resulta del orden del 40-45% de P_2O_5 y la temperatura necesaria para que el sulfato cálcico precipite como hemihidrato es del orden de 75-60 °C, sin corrosiones excesivas. Un cierto enfriamiento se consigue barboteando aire a través del ácido, con lo que se elimina gran cantidad de ácido fluorhídrico, que es arrastrado.

El problema de los procesos hemihidrato radica en el rendimiento de P_2O_5 , que es inadmisiblemente bajo, tanto por la presencia de roca no atacada, como por oclusión de gran cantidad de ácido (de alta viscosidad), en la torta del filtro. La ventaja se concreta en el fuerte ahorro energético que supone la producción directa de un ácido de alta graduación, que sólo requiere una pequeña concentración adicional hasta el 52-54% P_2O_5 comercial.

La mejora del rendimiento del proceso hemihidrato puede conseguirse recristalizando el sulfato cálcico filtrado a temperatura más baja en presencia de ácido sulfúrico (con lo que se completa el ataque) y el hemihidrato pasa a dihidrato. Por ello esta variante recibe el nombre de proceso **hemi-di-hidrato** y tiene la particularidad de que el yeso final obtenido es mucho más puro y apto para su utilización posterior en la industria del cemento (retardador del fraguado) y en la de la construcción, siendo un proceso muy utilizado en el Japón, donde hay una ausencia total de yeso natural, propio de los terrenos sedimentarios. Su desventaja está en el mayor volumen de inversión que supone la necesidad de dos filtros.

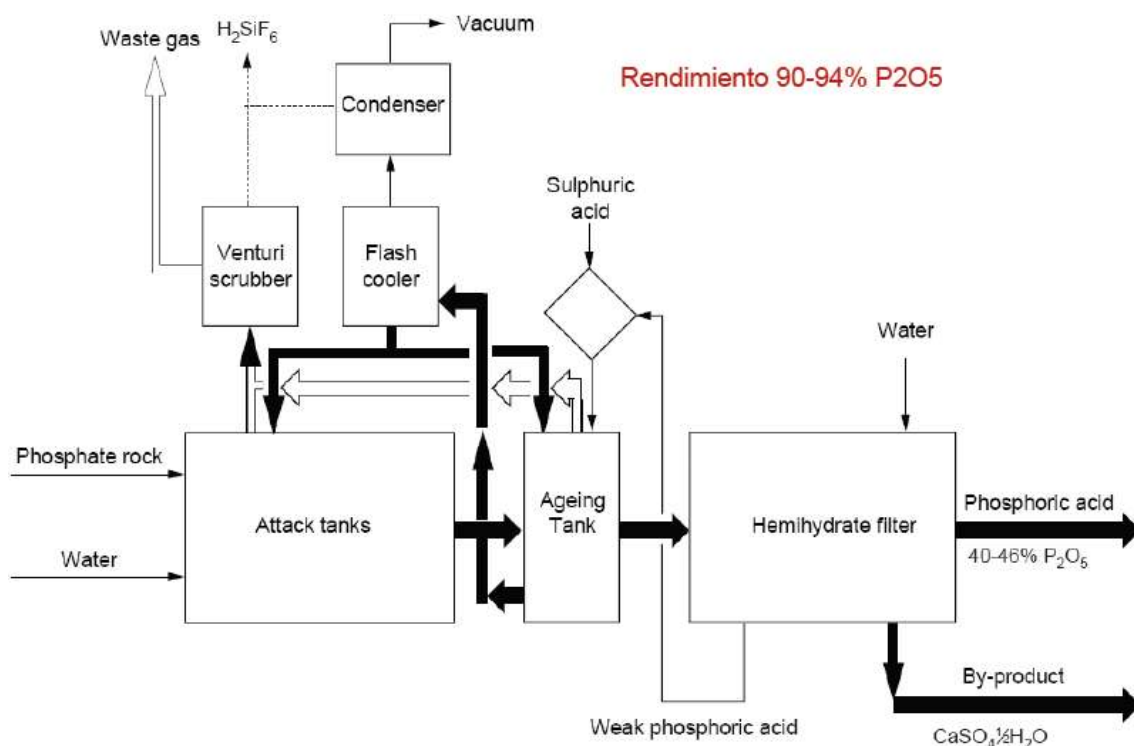
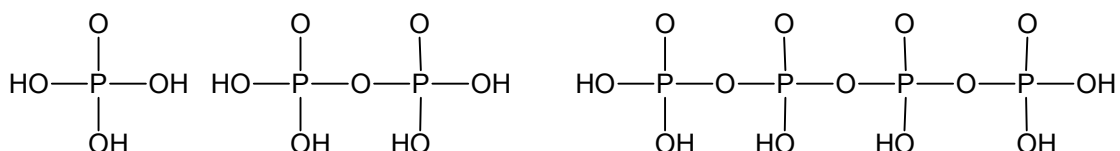


Figura VI.5. Esquema del proceso hemihidrato.

El proceso **anhidrita** requiere siempre una temperatura superior a los 100 °C y no ha tenido éxito por los graves problemas de corrosión que trae consigo.

3. ÁCIDO SUPERFOSFÓRICO

La concentración del ácido por encima del 54% ocasiona una pérdida progresiva del **agua de constitución** del ácido ortofosfórico (simultánea con la evaporación del **agua libre o de disolución**) apareciendo cierta cantidad de ácido pirofosfórico y oligómeros superiores que se designan industrialmente con el nombre genérico de ácidos polifosfóricos.



La calidad comercial es del 70% P₂O₅ (teóricamente 96,6% de ácido ortofosfórico) y se fabrica cuando se debe transportar a grandes distancias, para reducir al mínimo los costes del transporte.

4. PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO FOSFÓRICO.

El ácido fosfórico tal y como sale de la planta de producción (de color negro y con gran cantidad de ácido fluorhídrico disuelto y materia sólida en suspensión) no puede ser usado como materia prima para la fabricación de determinados fosfatos, para lo que se empleaba hasta hace pocos años el ácido fosfórico vía térmica. Se hace precisa su **purificación**, que generalmente comprende tres etapas.

La primera consiste en la eliminación de la materia orgánica procedente de la roca (de los reactivos de la flotación a que, generalmente, se la somete para concentrarla hasta el nivel comercial del 32% aprox. de P₂O₅) y de los aditivos antiespumantes que a veces hay que añadir en las cubas de ataque. El tratamiento más utilizado consiste en la floculación mediante adición de los convenientes agentes floculantes (activos en medios fuertemente ácidos) y posterior decantación. Los lodos separados se reciclan a la corriente de alimentación al filtro, con el fin de no perder el P₂O₅ que les acompaña.

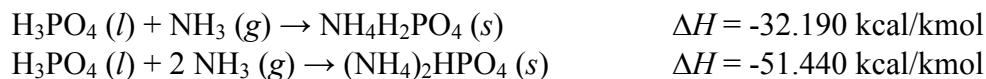
La segunda es la eliminación de los sulfatos presentes como resultado del exceso de dicho ácido en el ataque. Se consume añadiendo roca fosfórica finamente molida que, además de producir yeso, proporciona núcleos de cristalización al yeso y a determinados fosfatos en estado metaestable de solución.

La tercera tiene por objeto la eliminación del ácido fluorhídrico disuelto, para lo que se adiciona sílice, formándose SiF₄ gaseoso, que se puede arrastrar con aire. Contenidos muy bajos de flúor exigen la adición de pequeñas cantidades de sosa, para precipitar el Na₂Si₄F₆.

Finalmente se separan los sólidos mediante centrífugas decantadoras, obteniéndose un ácido verde limpio.

5. FOSFATOS AMÓNICOS.

Dependiendo del grado de neutralización del ácido fosfórico con amoníaco (es decir, de la relación molar $\text{NH}_3/\text{P}_2\text{O}_5$), se obtiene fosfato monoamónico (MAP), una mezcla de mono- y diamónico en distintas proporciones, y fosfato diamónico (DAP), según las reacciones exotérmicas:



El fosfato diamónico puro (21,19% de N y 53,76% de P_2O_5) tiene una relativamente elevada tensión de vapor y se descompone con facilidad (tanto mayor cuanto mayor sea su humedad) dando amoníaco y MAP, por lo que debe ser manejado convenientemente. El obtenido a partir de ácido fosfórico impuro se emplea como fertilizante exclusivamente, siendo su concentración estándar de nutrientes (NPK) 18-46-0.

El fosfato monoamónico puro (12,17% de N y 61,7% de P_2O_5 , aunque cuando se obtiene a partir de ácido fosfórico vía húmeda resulta de ley 11-55-0, NPK) es muy estable y se utiliza como producto intermedio en la fabricación de fertilizantes ternarios y complejos granulados, junto con urea, cloruro potásico y amoníaco adicional, para conseguir distintas formulaciones. Se maneja y transporta con mucha más facilidad que el ácido fosfórico y que el amoníaco anhidro, por lo que las cooperativas y pequeños productores compran preferentemente esta sal que sus componentes por separado, para preparar fertilizantes de otros títulos.

La fabricación de MAP no tiene problemas dignos de mencionar, pues el calor de la reacción es más que suficiente para evaporar el agua que acompaña al ácido. Por ello, en vez de aprovechar el exceso de calor (que sería tecnológicamente difícil), suele usarse para su fabricación un ácido fosfórico concentrado sólo hasta el 40% P_2O_5 , que también se puede obtener por mezcla del concentrado con el débil, de la concentración con la que sale del filtro. Normalmente se produce y comercializa “en polvo”, tal y como sale de una torre de “*prilling*”. El ácido fosfórico se alimenta a un “*scrubber*” dispuesto a la salida de la torre para recuperar el amoníaco y el polvo arrastrado por el aire usado como medio refrigerante y el vapor de agua desprendido. La humedad del producto final es del orden del 3%, sin problemas de cumplir la especificación.

Después de usado como absorbente y mojante en el “*scrubber*”, el ácido fosfórico se bombea a un reactor en T (también llamado “*pipe reactor*”) en el que se introduce el amoníaco gas a presión, teniendo lugar la reacción de neutralización en un tiempo muy corto. Estos reactores están provistos de piezas fijas internas que deben proporcionar una buena mezcla de las líneas de corriente, para que las dos fases reaccionantes se pongan en contacto y se complete la reacción de neutralización antes de entrar en la torre de “*prilling*”.

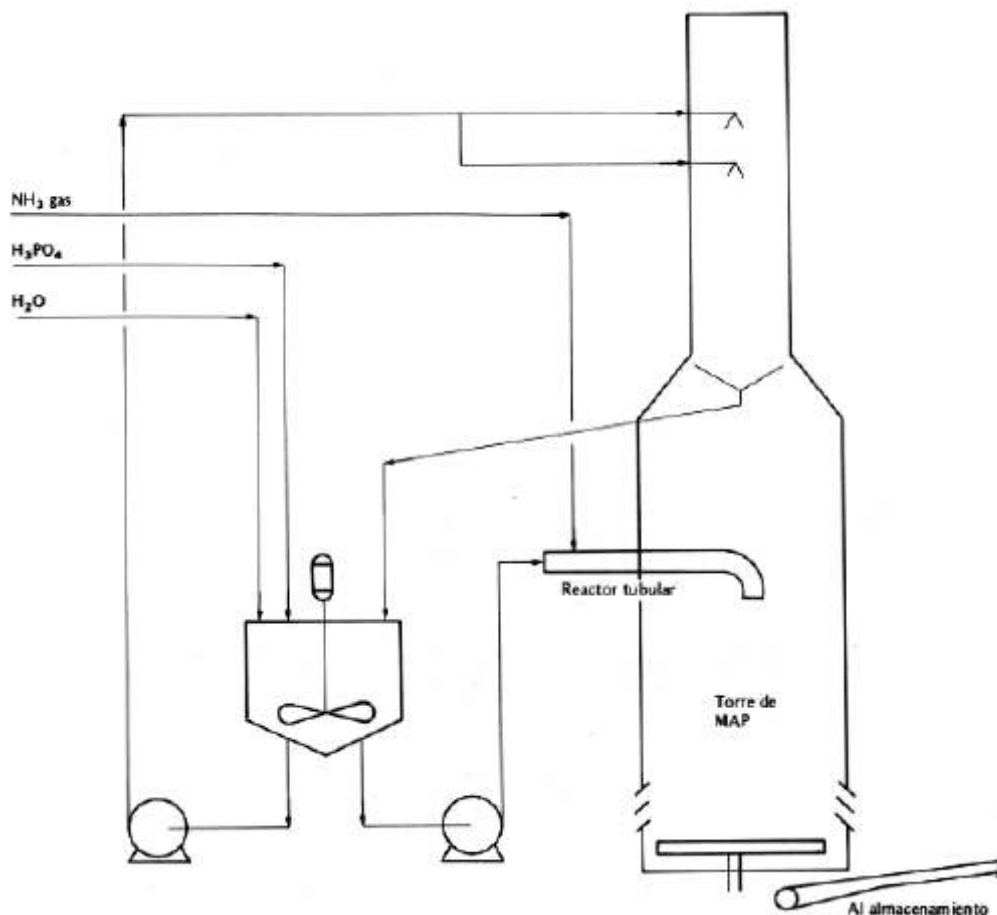


Figura VI.6. Esquema del proceso ERT-Espindesa de fabricación de MAP en polvo.

El DAP también se puede producir en polvo en plantas similares a la de la MAP, incluso en la misma instalación, si en su diseño se ha contemplado esta doble alternativa. El problema radica en los escapes de amoníaco de la torre de “*prilling*”, que llegan a ser del orden del 10% de la alimentación. Sin embargo, con un “*scrubber*” bien diseñado este amoníaco se puede recuperar prácticamente en su totalidad. En tales condiciones el “*scrubber*” se convierte en un pre-reactor de neutralización.

Sin embargo el DAP se comercializa casi siempre granulado, pues no sirve como producto intermedio para granular abonos ternarios NPK. Para ello son necesarias instalaciones más complicadas, en las que se acopla el reactor en T a un granulador de tambor rotativo y se dispone el necesario equipo de clasificación y reciclo de finos y polvo al granulador, según se esquematiza en la figura.

El reactor en T ha supuesto una solución ideal al problema que presenta la neutralización del ácido fosfórico con amoníaco en reactores agitados convencionales: la coexistencia de diferentes fases sólidas y líquidas. La presencia simultánea de sólidos y fase líquida, con las viscosidades de estos productos proporciona al conjunto un aspecto de **magma**, que es el nombre que se le da en la práctica industrial, resultando prácticamente inviable su manejo en equipos convencionales, a no ser que se trabaje con mucha agua, eludiendo la presencia de las fases sólidas. Esto tiene el inconveniente de que, una vez alcanzada la relación $\text{NH}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ deseada (1/1 ó 2/1), habría que evaporar el exceso de agua, haciendo cristalizar la sal deseada, lo que supone un coste energético

muy alto y un desaprovechamiento del calor de reacción, ya que el intercambio de calor con soluciones que cristalizan fácilmente es una solución raramente eficaz.

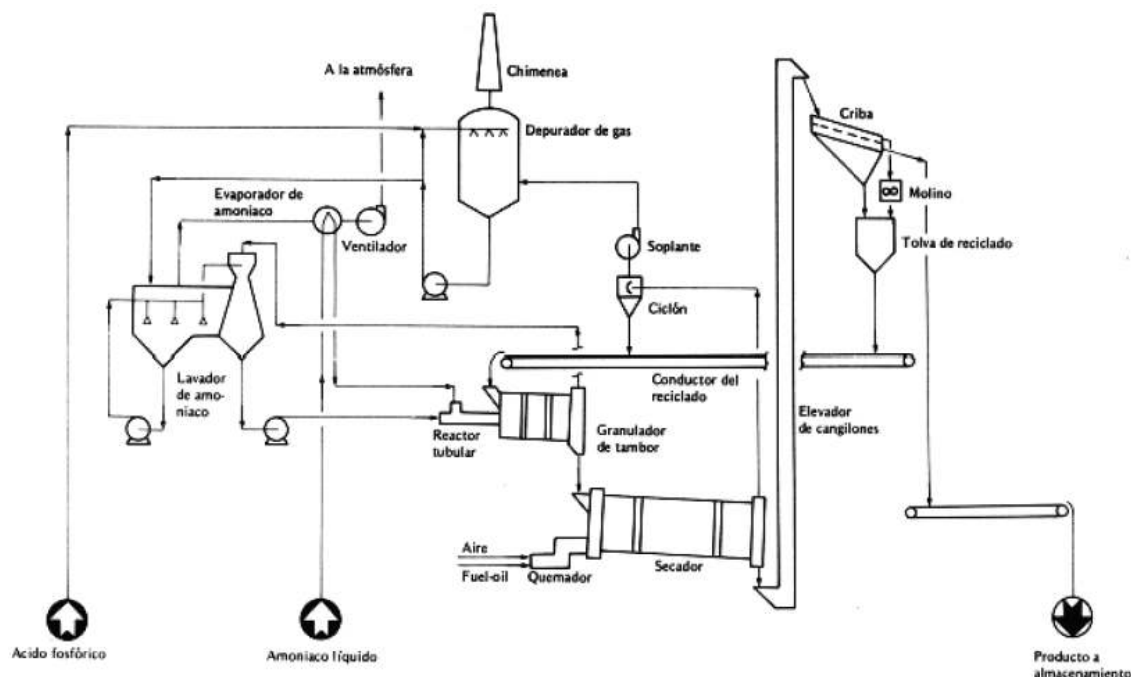
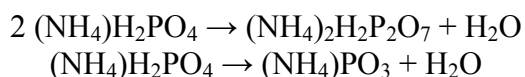


Figura VI.7. Esquema de una instalación de granulación de DAP (ERT-Espindesa).

Polifosfatos.

Si la solución de fosfatos amónicos se calienta y mantiene suficiente tiempo a altas temperaturas el agua combinada con el P_2O_5 se desprende formándose piro- y metafosfato amónico:



En realidad lo que se forma es una mezcla de oligómeros cuya fórmula puede simplificarse en:

$H_2O \cdot (NH_4PO_3)_n$	$n = 1$	ortofosfato
	$n = 2$	pirofosfato
	$n = 3, 4, 5, 6$	polifosfatos

Los polifosfatos son más solubles que los ortofosfatos, por lo que se emplean como fertilizantes líquidos de alta concentración; tienen además un alto poder quelante de metales. También se usan para combatir incendios forestales.

Especial interés tienen los polifosfatos sódicos y cálcicos en la industria de los detergentes y en la alimentación, respectivamente.