

SELECCIÓN DE MATERIALES PARA LA FABRICACIÓN DE EQUIPAMIENTO EN PLANTAS PRODUCTORAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO

MICHAEL SCHORR¹, BENJAMÍN VALDEZ¹ Y JUAN DE DIOS OCAMPO²

¹Instituto de Ingeniería, Departamento de Materiales, Minerales y Corrosión, Universidad Autónoma de Baja California, Blv. Benito Juárez s/n, Unidad Universitaria, CP 21900, Tel (686) 5664150, Mexicali, B.C., México. ²Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blv. Benito Juárez s/n, Unidad Universitaria, CP 21900, Tel (686) 5664270 ext. 1329, Mexicali, Baja California, México. E-mail: mschorr200@yahoo.com, benval@uabc.edu.mx, juan.ocampo@uabc.edu.mx

Resumen

El ácido fosfórico (AF) es un importante ácido industrial utilizado en la industria química, agroquímica, incluyendo fertilizantes, agua, energía, bioingeniería, aceros, alimentos, bebidas, etc. Se produce de roca fosfórica (RF) aplicando dos procesos: Vía húmeda, por ataque con ácido sulfúrico y por reacción con ácido clorhídrico y posterior extracción con solventes orgánicos. Estas plantas muestran un alto riesgo de corrosión puesto que manejan y procesan ácidos corrosivos, operan bajo severas condiciones hidrodinámicas con temperaturas relativamente elevadas para acelerar las reacciones químicas. Los agitadores de tipo turbina de los grandes reactores y las bombas centrifugas se fabrican de aceros inoxidable auténticos y/o aleaciones basadas en níquel, desarrolladas y producidas especialmente para la industria del AF. En las plantas se usan materiales resistentes a la corrosión: metálicos y no metálicos que fueron seleccionados mediante un proceso que comprende varias etapas: revisión de publicaciones técnicas y comerciales y bases de datos sobre materiales de ingeniería; ensayos de corrosión de laboratorio y planta piloto, simulando condiciones industriales y toma de decisiones considerando factores tecnológicos y económicos. Se presentan casos de plantas industriales de AF en México, Venezuela y España.

Palabras clave: ácido fosfórico, corrosión, selección de materiales.

1. Introducción

Varios tipos de ácidos: fosfórico, sulfúrico, nítrico, clorhídrico, acético se aplican en numerosas industrias: química, agroquímica incluyendo fertilizantes, lixiviación de minerales, purificación de agua, refinación de petróleo, hidrometalurgia, alimentos y bebidas, etc. [1,2]. El AF es un importante ácido industrial, utilizado en la manufactura de fertilizantes fosfáticos y productos industriales, por ejemplo 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 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sintético, producido de AF se recubren implantes ortopédicos de acero inoxidable o titanio para reparar el sistema óseo del cuerpo humano.

2. Procesos de producción

AF se produce por lixiviación ácida de RF constituida básicamente por el mineral apatita: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Se usan dos tipos principales de RF: marina- sedimentaria y volcánica-ígnea. Las sedimentarias son relativamente homogéneas, depositadas en antiguos mares, mientras que las ígneas se formaron por erupciones volcánicas, como las de Phalaborwa, en Sudáfrica. La apatita es generalmente del tipo fluoro o hidroxilo. Ambos tipos de roca contienen un elevado número de impurezas: fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), óxidos de hierro (Fe_2O_3) que dificultan el proceso de producción, perjudican a la calidad del AF y aumentan la intensidad de corrosión [3,4]. En la tabla 1 se presenta el rango de composición química de varios tipos de rocas de diversos orígenes, utilizadas para producir AF. Se aplican dos procesos principales:

a. Por vía húmeda [3], por lixiviación con ácido sulfúrico, posterior filtración para separar las partículas sólidas (principalmente yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y al final concentración por evaporación para obtener ácido de 54 % P_2O_5 (70% H_3PO_4).

b. Por reacción con HC [5-6], seguido por separación de AF aplicando tecnología de extracción por solvente (SX) para separar CaCl_2 formado durante la reacción.

Tabla 1. Composición química de la roca fosfórica[†]

Componente	Hidalgo, México	Monte Fresco, Venezuela	Florida, USA	Oron, Israel	Safi, Marruecos
P ₂ O ₅	43.3	34.18	31.20	29.80	32.40
CaO	46.3	42.30	45.00	51.00	40.90
Cl	0.02	-	0.05	0.03	0.02
F	-	2.94	3.60	3.80	4.10
SiO ₂	2.8	10.29	9.48	0.68	2.85
Fe ₂ O ₃	-	0.66	1.33	0.20	0.70
Al ₂ O ₃	0.11	1.15	1.76	0.30	0.40
MgO	2.17	0.21	-	-	0.70
Na ₂ O	0.05	1.30	0.89	-	0.90
K ₂ O	-	0.18	0.11	-	0.10
CO ₂	0.02	-	3.48	7.80	4.10
Organic C	-	-	2.18	0.60	-
Total S	-	-	1.05	-	0.20

*Porcentaje en peso, %

El solvente, un alcohol alifático, se recupera por destilación. A veces se aplica la tecnología SX a una mezcla de ácidos producida por ataque de RF con ácidos sulfúrico y clorhídrico, utilizando un éter (R-O-R) como solvente. Plantas de producción de AF operan en Venezuela [7], México y España, generalmente abastecidas por rocas fosfóricas de origen local y ocasionalmente con rocas provenientes de otros países debido a ventajas en el costo, calidad y transporte. Petroquímica de Venezuela (Pequiven), opera una planta en Riecito, Estado Falcon y Servifertil, afiliada de Pequiven produce AF en Morón cerca del Mar Caribe [5]. En México, plantas manejadas por Innophos Fosfatados de México, producen AF, por vía húmeda y por SX, en Coatzacoalcos, en la Costa del Golfo de México. La planta de SX abastece AF puro y concentrado, de grado alimento a muchos países de América Latina. España no produce RF sin embargo la empresa FMC Foret, ubicada en el Polo Químico de Huelva, Andalucía importa RF de Marruecos y produce AF. Fertiberia produce fertilizantes fosfatados en esta región.

3. Selección de Materiales

El proceso de selección de materiales de construcción para las estructuras y el equipamiento de una planta de AF, se realiza en tres etapas:

3.1. Recolección de información

Se analizan las condiciones mecánicas y térmicas del proceso, y en particular la composición química de los fluidos involucrados. También se recolecta información sobre los materiales de ingeniería: metálicos, plásticos, cerámicos y compuestos adecuados para los equipos resistentes a la corrosión en los distintos medios químicos de la planta. Existe una abundante fuente de conocimientos en esta área conformada por libros, compendios de normas, bases de datos, programas de cómputo (software) y publicaciones técnicas y comerciales [8-9]. Numerosas empresas producen aleaciones especiales para la industria de AF. Varias instituciones publican información acerca de su utilización en las plantas de AF, tales como: ASM (American Society for Materials), NACE (National Association of Corrosion Engineers), ASTM (American Society for Testing and Materials), etc.

3.2. Ensayos de corrosión

Estos ensayos se realizan para determinar la resistencia a la corrosión de los materiales seleccionados en la etapa anterior como más viables de utilización. Se realizan ensayos de laboratorio bajo condiciones de simulación de operación de las plantas industriales de AF, considerándose aspectos como la concentración de los mayores componentes químicos involucrados y en forma particular el efecto de los contaminantes presentes en la RP. Se aplican métodos electroquímicos y gravimétricos, de ASTM [10-11] y NACE [12]. A menudo se ejecutan ensayos en las plantas pilotos operadas para investigar la RF y el desarrollo de procesos de AF. También, se introducen probetas de materiales en plantas industriales existentes para corroborar los resultados obtenidos en el laboratorio y la planta piloto.

3.3. Selección del material

En la selección del material adecuado se considera principalmente la resistencia a la corrosión, pero otros aspectos como son sus propiedades mecánicas, facilidad de fabricación, costo, gastos de mantenimiento, disponibilidad en el mercado, se evalúan en forma comparativa y crítica. La solución final será un compromiso entre factores tecnológicos y económicos, cuyo material debe funcionar con seguridad industrial por un periodo adecuado y con un costo razonable.

4. Materiales, equipamiento, estructuras

El diseño, la construcción y la operación de una planta industrial de AF requiere una amplia gama de materiales de ingeniería: metálicos, plásticos, cerámicos y compuestos. Recientemente NACE International y la Federación Europea de Corrosión adoptaron el término corrosión para describir los procesos de deterioro de dichos materiales, por lo cual se aplica en este trabajo. Las aleaciones mayormente empleadas en las plantas de AF de vía húmeda son los aceros inoxidable austeníticos y las basadas en níquel; las más importantes se incluyen en la tabla 2. Sin embargo, materiales plásticos y compuestos reemplazan a materiales metálicos, de acuerdo a la temperatura de operación. Para ambos procesos, de vía húmeda y de extracción por solvente, se seleccionan diversos materiales, según las condiciones químicas, mecánicas y térmicas involucradas en el proceso (tabla 3). Para prevenir y evitar el alto riesgo de corrosión de dichos procesos y plantas; a veces resulta más económico elegir y utilizar un material de mayor precio, que será más duradero sin presentar problemas, que un material de bajo costo que requerirá frecuentes operaciones de mantenimiento y reemplazo de partes o el equipo completo, afectando la operación del proceso y de la planta que a menudo paraliza la planta.

Tabla 2. Aleaciones usadas en la industria de ácido fosfórico

COMPOSICION QUIMICA					
UNS*	Cr	Ni	Mo	Cmax	Otros
Aceros inoxidables austeníticos					
S31600	16-18	10-14	2-3	0.10	
S31603	16-18	10-14	2-3	0.03	
Aceros inoxidables superausteníticos					
S32654	24	22	7-3	0.015	0.5N
N08904	20	25	4.5	0.02	1.5Cu
N08926	20	25	6.8	0.02	0.2N, 1.0Cu
N08020	21	25	4.5	0.03	0.03Cb
N08028	27	31	3.1	0.02	1.0Cu
N08031	27	31	6.5	0.2N	
N08932	20	25	4.8	0.01	0.2N, 1.5Cu
Aceros dúplex					
S32250	25	6.5	3.0	0.02	0.17N, 1.5Cu
S31803	22	5.0	3.0	0.03	0.15N
Aleaciones Níquel					
N06600	16	Bal.		0.08	8.0Fe
N08825	21	Bal.			29Fe, 2.0Cu
N06030	30	Bal.	5.5		15Fe, 2.0Cu

*UNS: Unified Numbering System

Tabla 3. Equipamiento y materiales en plantas de ácido fosfórico

Equipamiento	Material
Proceso vía húmeda	
Reactor	Concreto recubierto con ladrillos de carbón y hule sintético
Agitadores tipo turbina	Aceros inoxidable austeníticos, aleaciones en base níquel
Bombas centrifugas	Aceros inoxidable austeníticos
Filtros	Aceros inoxidable austeníticos
Tanques para ácidos	Acero revestido de hule, poliéster o epoxi reforzado con fibra de vidrio o carbón
Evaporizador por vacío	Acero recubierto de ladrillos de grafito, plástico reforzado con fibra de carbón
Extracción por solvente	
Reactor	Cloruro de polivinilo, polipropileno
Mezclador	Poliéster o epoxi reforzado con fibra de vidrio o carbón
Bombas	Cloruro de polivinilo, componentes plásticos
 Tubos y ductos	Cloruro de polivinilo, polipropileno
Recuperación de solvente	Plásticos reforzados
Concentración de HCl	Plásticos reforzados

5. Corrosión en plantas de ácido fosfórico

Las plantas de ambos procesos registran un elevado nivel de corrosión debido a varias características comunes: manejan y procesan ácidos minerales corrosivos como son H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4 , HF ; operan bajo condiciones hidrodinámicas severas que incluyen lixiviación de minerales, reacción química, agitación, rotación y circulación a grandes velocidades de fluidos y concentración de ácidos [13-16]. Además, operan a temperaturas relativamente elevadas (80 a 120 °C) para acelerar las reacciones de los procesos. Los materiales plásticos y compuestos pueden absorber solventes en el proceso HCl/SX ; se hinchan, se ablandan y pierden sus propiedades mecánicas.

El comportamiento de corrosión de las plantas está fuertemente influenciado por el tipo de los ácidos empleados en el proceso de lixiviación y por las impurezas disueltas y suspendidas, provenientes de la RF: fluoruro, cloruro, sulfuro, óxidos de hierro, que aumentan el nivel de corrosividad. Por otro lado, los silicatos (SiO_2) y aluminatos (Al_2O_3) decrecen la corrosividad formando complejos no corrosivos con HF . Al agregar minerales aluminosilicatos naturales como arcillas o artificiales como vermiculita, a la RF, o al reactor durante el proceso de producción se reduce la intensidad de corrosión y aumenta la eficiencia de la filtración [17-18]. Algunas impurezas aumentan la densidad y viscosidad del AF, forman sedimentos e incrustaciones sobre las superficies metálicas, fomentando la corrosión bajo dichos depósitos. Los ácidos halógenos: HF , HCl , incrementan la corrosión; produciendo corrosión por picaduras. Su corrosividad está relacionada con sus propiedades fisicoquímicas: electronegatividad, tamaño del ión y la característica iónica de la molécula HX . El ión cloruro (Cl^-), absorbido sobre la superficie del acero inoxidable causa ruptura de la pasividad y conduce a corrosión activa. En la figura 1 se muestra el comportamiento típico de un acero inoxidable austenítico durante la producción de AF, expresado por la curva de polarización anódica, que presenta tres regiones: corrosión activa, pasividad y corrosión transpasiva. Los factores que activan la corrosión son F^- , Cl^- , H_2SO_4 , sólidos erosivos y la intensidad de agitación. La dirección de las flechas hacia la derecha indica aumento en la densidad de la corriente de corrosión. SiO_2 , Al_2O_3 y MgO inhiben la corrosión, formando complejos con el ión F^- ; las flechas hacia la izquierda indican reducción en la corriente de corrosión [13]. Los agitadores de los grandes reactores y las bombas centrifugas en las plantas de vía húmeda, que manejan la mezcla de RF molida, ácido sulfúrico y yeso (slurry) sufren de erosión-corrosión, un tipo singular de corrosión causada por la acción conjunta de erosión mecánica por los sólidos suspendidos y la acción electroquímica por los componentes ácidos, corrosivos [14-15]. Algunas rocas que contienen hasta 20% de SiO_2 en forma de cuarzo, con granos erosivos, generan daños serios a los agitadores y bombas. Aceros inoxidable austeníticos y aleaciones de base níquel son utilizados en las plantas de AF puesto que mantienen la propiedad de pasividad que les imparte gran resistencia a la corrosión (tabla 2). Superficies activadas por erosión-corrosión deben ser limpiadas y repasivadas con mezclas ácidas oxidativas, por ejemplo soluciones de HNO_3 o mezclas de HNO_3 y HF .

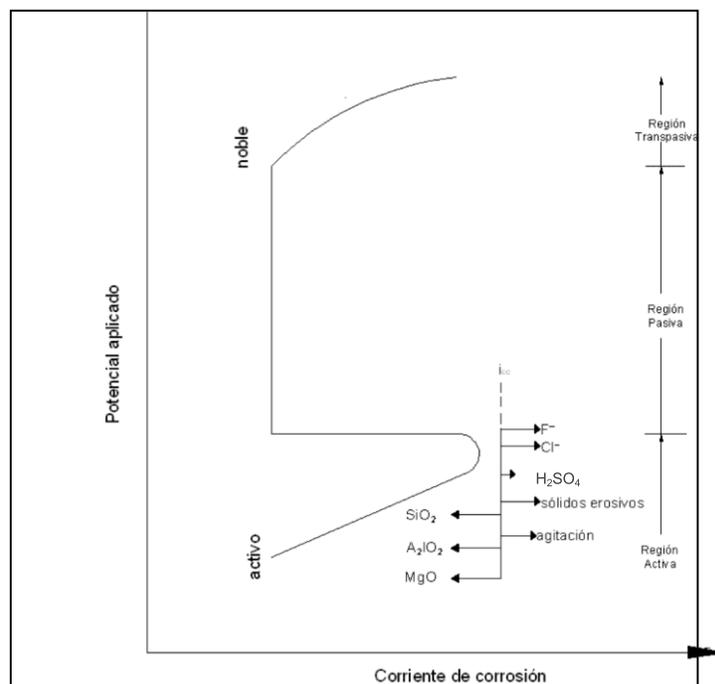


Figura 1. Curva de polarización anódica mostrando los factores químicos y mecánicos de corrosión de ácido fosfórico.

A pesar de todos estos problemas, las plantas modernas de AF, construidas con materiales resistentes a la corrosión, que aplican tecnologías de prevención y control de corrosión alcanzan una larga vida útil de los equipos, relativamente libres de problemas de corrosión.

6. Conclusiones

AF es un ácido importante, usado en muchas industrias; su composición, grado de pureza y aplicación depende del tipo de roca y los agentes químicos (ácidos y solventes) utilizados en su producción. El AF se fabrica en numerosos países, con alrededor de 200 plantas, incluyendo España, Venezuela y México. Las plantas e industrias que manejan AF, son diseñadas cuidadosamente utilizando en sus equipos e instalaciones materiales que serán adecuadamente seleccionados aplicando conocimiento y técnicas ingenieriles, probados en laboratorios y plantas pilotos bajo condiciones de operación, para soportar ambiente agresivos y evitar el deterioro o daño por corrosión.

Los productos agroquímicos principales derivados del AF son los fertilizantes agrícolas fosfáticos que aseguran la producción de alimentos esenciales para la humanidad, profundamente afectada por la crisis económica y el cambio climático y global.

7. Referencias

- [1] C.P. Dillon, Corrosion Control in the Chemical Process Industries, 2nd ed., MTI, 1994.
- [2] D.C. Agarwal, "Phosphoric Acid Production for Fertilizers", Stainless Steel World, 14 (2002), p. 58-65.
- [3] P. Becker, Phosphates and phosphoric acid, 2nd. Ed. Marcel Dekker, New York, 1989.
- [4] M. Schorr, The degree of corrosivity of phosphate ores, Reviews and Chemical Engineering, Vol. 9 (3-4), 1993, pp. 419-431.
- [5] A. Baniel, R. Blumberg, A. Alon, US Patent Office, Process for preparation of substantially pure phosphoric acid, No. 3, 338, 674.
- [6] R. Blumberg, Liquid-liquid extraction, Academic Press, 1988.
- [7] Petroquímica de Venezuela. www.pequiven.com. Consultado en Septiembre 2009.

- [8] ASM Handbooks, Vol. 2: Properties and selection; nonferrous alloys and special purpose materials, 1990; Vol. 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and protection, 2003; Vol. 13B: Corrosion: Materials, 2005; Vol. 13C: corrosion: Environments and Industries, 2006; Materials Park, Ohio, USA.
- [9] M. Schorr, Stainless steel for corrosion control in the fertilizer industry, *Stainless Steel World*, 10 (4), p. 21, 1998.
- [10] 2006 Annual Book of ASTM International Standards, ASTM, Vol. 03.02. Wear and Erosion; Metal Corrosion (West Conshohocken, PA: ASTM).
- [11] ASTM G 4, Conducting corrosion coupon test in plant equipment, ASTM Vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: 2006).
- [12] NACE TMO 169, Laboratory Corrosion Testing of Metals, USA.
- [13] M. Schorr, Stainless steel for corrosion control in the phosphoric acid industry, *Stainless Steel World*, 10, 2, 25, 1998
- [14] M. Schorr et al., Erosion-corrosion in phosphoric acid production, *Materials Performance*, 2009 (Under revision).
- [15] M. Schorr et al., Agitator corrosion in wet phosphoric acid production, *Materials Performance*, 46, 2, 50, 2007.
- [16] P. Roberge, *Corrosion Engineering, Principles and Practice*, Mc Graw-Hill, 2008, p 139-140.
- [17] M. Schorr et al., Phosphate ore processing for phosphoric acid production: Classical and novel technology, *Mineral Processing and Extractive metallurgy*, 2009 (Under revision).
- [18] M. Schorr, Minerals modifiers improve WPA production, *Phosphorous and Potassium*, March-April, 1993.
- [19] Environmental Protection Agency, USA, www.epa.gov, Consultado en 2009.

