

# Obtención del ácido sulfúrico y su producción en Huelva

RAFAEL E. ROMERO GARCÍA

Los procesos e instalaciones para la obtención de ácido sulfúrico en la provincia de Huelva se han modernizado y adaptado a las exigencias medioambientales y de seguridad



## Introducción

El ácido sulfúrico es el producto de la industria química básica más empleado como materia prima intermedia en otros procesos, siendo por tanto el producto químico más fabricado en el mundo con una producción de 155 millones de toneladas fabricadas en 1997, de las cuales 2,8 millones en España. Tan importante es el ácido sulfúrico que la industrialización y adelanto de un país se llegó a medir, entre otros parámetros, por su producción de ácido sulfúrico. Ahora sigue teniendo la misma importancia como materia prima, pero no la importancia estratégica que tuvo en su día. Nosotros vamos a ver con un poco más de detalle el proceso de fabricación de ácido sulfúrico vía tostación de pirita, en concreto en el complejo industrial instalado en Huelva y que fue el mayor complejo de tostación de pirita hasta el momento.

## Algo de historia

La provincia de Huelva es posiblemente la zona industrial más antigua de Occidente debido a su riqueza minera que atrajo a los hombres desde la prehistoria para explotar sus yacimientos. En la *figura 1* vemos cómo la provincia se encuentra recorrida de este a oeste por la Faja Pirítica Ibérica que es uno de los mayores aglomerados de pirita (sulfuro polimetálico) conocido hasta ahora con unas reservas del orden de 750 millones de toneladas de sulfuros y unas medidas de 230 km de largo por 40 a 60 km de ancho, extendiéndose desde la provincia de Sevilla a Portugal y ocupando, como hemos dicho, todo el centro/norte de la provincia de Huelva.

Aunque existen indicios anteriores que nos remontan a la prehistoria, el despegue industrial de la provincia onubense se produce con el auge de la cultura fenicia en el Mediterráneo y Tartessos en el sur de España. A la explotación minera se sumaron también otras instalaciones industriales relacionadas con los salazones, el aceite, los vinos, etcétera; en definitiva, la industria del momento. Tras la caída de Fenicia, la zona sufre una crisis aunque siguen constanding explotaciones industriales sin interrupción, aunque a menor nivel.

Posteriormente, la minería y la industria onubense viven con Roma una Revolución industrial que ha llegado a nuestra época en forma de un legado

histórico impresionante y en una impronta especial en la comarca y sus gentes que consiguieron asimilar la nueva cultura sin perder sus raíces anteriores, tal como han ido haciendo después con las diversas culturas (árabe, repobladora, británica, francesa, etcétera) que como veremos han estado más o menos relacionadas con la zona. En la zona del Andévalo, por ejemplo, se conservan ancestrales tradiciones, bailes, cantes, etc., en tal cantidad y calidad que es posiblemente la zona de Andalucía con mayor riqueza y variedad étnica-cultural.

Los romanos explotaron las minas de forma sistemática a una escala desconocida hasta entonces. Los niveles de producción fueron tales que hasta en los hielos del Ártico de aquella época se encuentran restos de esta actividad. También esta actividad llevó a que los dos ríos que conforman la provincia de Huelva, el Tinto y el Odiel, que de forma natural estaban ya contaminados por drenajes ácidos al atravesar desde el nacimiento a la Faja Pirítica, aumentar su contaminación a niveles únicos en el planeta.

La importancia de esta actividad queda probada en que el río Tinto se llamaba en aquel momento Iberi, dando nombre a toda la península y a la cultura que en ella habitaba. Las sociedades industriales son siempre las que marcan la pauta a las otras sociedades y en aquel momento la sociedad industrial se asentaba alrededor del Tinto y sus minas. La historia le hizo justicia a este río al ser desde sus aguas desde donde partieron las carabelas la mañana del 3 de agosto de 1492 hacia América y varios años después el avión Plus Ultra en su inolvidable gesta, entre otras hazañas e hitos históricos que contaremos en otro artículo ex profeso.

Tras pasar por los mismos avatares que el Imperio romano, y sin dejar nunca de ser explotadas por las distintas culturas que van pasando por el territorio, no vemos un gran resurgir hasta el siglo XIX con la llegada de compañías británicas y francesas que se hacen con el control de las explotaciones mineras onubenses. Es en esta época cuando estas minas son explotadas al máximo con sus ventajas y desventajas, ya que gracias a ellas Huelva se va abriendo al futuro con líneas férreas (de las más antiguas de España y las que más años han estado activas sin interrupción), mejora de los puertos,

etc.; pero también, como contrapartida, tuvo un gran daño medioambiental, «el cobre de Riotinto lo ha envenenado todo», decía Juan Ramón Jiménez a la vista del Tinto cerca de Moguer. La cosa llegó a plasmarse en 1888 en la primera manifestación ecológica que se conoce y que ocurrió en Riotinto contra la quema de pirita al aire libre para la obtención del cobre (teleras), manifestación que fue sofocada de forma brutal en lo que se llamó desde entonces en la comarca como «el año de los tiros».

La permanencia de estas empresas durante un siglo han conformado la actualidad de la provincia onubense en todos sus aspectos sociales-económicos y su caída supuso, no hace mucho tiempo, el fin de una era de miles de años, porque por primera vez en toda su historia se da un momento en ella en la que no hay ninguna explotación minera en marcha.

Sin embargo, sigue en marcha uno de «sus hijos», el Polo de Desarrollo Industrial que se instaló en Huelva en los años 60 a la sombra de sus minas para darle salida a la pirita que de ellas se extraía y que aun después del cierre de éstas continúa con plena fuerza siendo la segunda zona de España en importancia desde el punto de vista de la Industria Química. Este polo industrial llegó a ser en su momento el centro productivo donde más ácido sulfúrico se fabricaba en el mundo, empleando para ello las piritas de las minas cercanas; hoy día no existe ya ninguna instalación de este tipo en Huelva, abriendo un nuevo capítulo en la historia industrial onubense.

## ¿Qué es el ácido sulfúrico?

El ácido sulfúrico es un ácido oxácido líquido que, cuando posee una concentración del 98%<sup>1</sup>, tiene las propiedades fisicoquímicas que se reflejan en la *figura 3*.

Históricamente se conoce desde la antigüedad, siendo usado ya por los alquimistas con el nombre de vitriolo, aceite de vitriolo y licor de azufre.

Los mayores productores europeos son Alemania (3,5)<sup>2</sup>, España (2,8), Francia (2,2), Bélgica (2,2) e Italia (1,6), que suman más del 70% de la producción europea.

Sus usos son amplísimos y hoy día podemos destacar su uso en la fabricación de fertilizantes y detergentes, fabricación de ácido fosfórico para otros usos además de los anteriores, fabricación de

## RESUMEN

En este artículo el autor intenta repasar la importancia que la fabricación de ácido sulfúrico tiene en el sector de la industria química y particularmente en el caso de Huelva. También intenta reflejar cómo con el paso de los años las instalaciones y procesos han cambiado y se han adaptado para emplear las Mejores Técnicas Disponibles y poder estar a la cabeza en temas medioambientales y de seguridad.

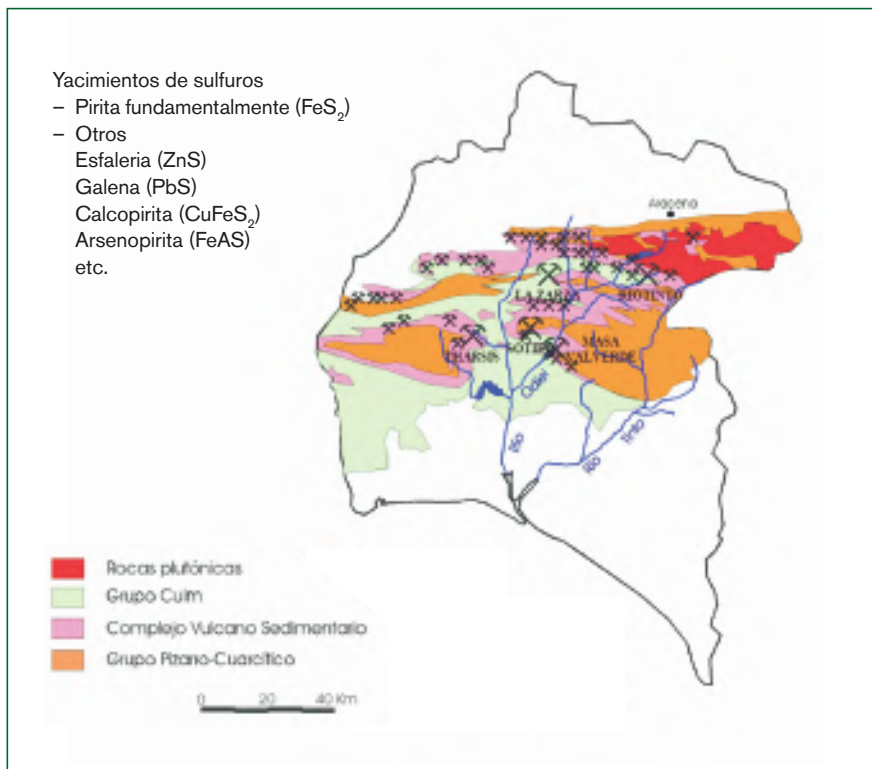


Figura 1. Yacimientos de sulfuros en la provincia de Málaga.

Figura 2. Cauces de los ríos Tinto y Odiel en la provincia de Huelva.



sulfatos amónico y potásico, uso como agente desecador en otros procesos<sup>3</sup>, en la industria metalúrgica<sup>4</sup>, en la industria de pigmentos derivados del titanio, explosivos, pasta de dientes, textil, tratamientos de aguas, baterías y en general en todos aquellos procesos donde es necesario el ataque con un ácido fuerte.

### Métodos de obtención

Sólo apuntaré algunos de los diversos métodos que se usan, han usado o pueden usarse en la obtención de ácido sulfúrico, para ver con más detalle en el siguiente punto el objeto de este artículo, la tostación de la pirita.

El esquema básico de una planta de ácido sulfúrico es el mostrado en la *figura 4*.

Como vemos, todo consiste en una fuente de SO<sub>2</sub> que puede ser pirita, gases metalúrgicos, ácidos residuales procedentes de diversos procesos, H<sub>2</sub>S u otros gases que contengan azufre, sulfatos y, en definitiva, cualquier fuente de SO<sub>2</sub>.

Este SO<sub>2</sub> se limpia<sup>5</sup> y seca<sup>6</sup> antes de su conversión a SO<sub>3</sub><sup>7</sup> usando un catalizador que contiene principalmente óxido de vanadio. Después se procede a su absorción con agua<sup>8</sup> para producir el ácido sulfúrico, óleum, etc.

El antiguo método de las cámaras de plomo ya no debemos ni contemplarlo por estar totalmente superado hace decenios.

Hay otros procesos (con agua oxigenada, por ejemplo) que la brevedad del artículo nos impide desarrollar más extensamente para poder centrarnos en el tema de la producción de ácido sulfúrico en Huelva, pero lo más básico queda dicho y explicado y podemos pasar a hablar más extensamente de nuestro tema.

### Producción en Huelva

En Huelva, antes de la reconversión minera, se producía sulfúrico exclusivamente vía tostación de pirita; después se ha sustituido toda la producción por una planta de tostación de azufre y otra de recuperación de los gases procedentes de la fundición de cobre.

Aquí se han usado los dos tipos de hornos de tostación de pirita: los de pisos que fueron la primera generación y después los de lecho fluido que con la doble absorción constituyeron la última generación antes de su sustitución por las instalaciones citadas antes, lo cual ha repercutido en una gran mejora ambiental, tanto en la calidad del aire y efluentes líquidos, como de aspecto general de

la zona al eliminarse las cenizas rojas (morrongos) de óxido de hierro procedentes de la tostación de la pirita que afeaban toda la zona. Éste ha sido siempre uno de los grandes problemas de estas plantas, las cenizas, que no tenían ningún uso siendo necesario su recuperación, almacenaje, traslado y nuevo almacenaje. Además, mientras las plantas actuales no tienen ningún residuo sólido y por tanto son procesos simples y sencillos con bajo impacto ambiental desde este punto de vista, el proceso de tostación de piritas requería una gran inversión en adquisición y mantenimiento de equipos para tratar estas cenizas que se convertían además en un gran problema ambiental. De hecho, la mayor parte de las averías y problemas que tenían estas plantas venían derivadas del tratamiento de la pirita en sí y las cenizas.

La batería de fotos adjunta del antes (figuras 5 y 6) y el después (figuras 7 y 8) de la reconversión nos ayuda a comprender la gran mejora tecnológica y medioambiental que ha supuesto la eliminación del proceso de tostación de piritas en la producción de ácido sulfúrico en Huelva.

Para terminar este breve artículo hablaré, por ser las últimas que se instalaron en Huelva antes de la reconversión nombrada, con un poco más detalle de las de lecho fluido en vez de las de pisos, que eran tremendamente problemáticas. De entre todas cabe destacar que hubo dos hornos de lecho fluido gemelos que en su momento fueron los

Fórmula:  $H_2SO_4$ .  
 Peso molecular: 98,08.  
 Punto de congelación: +3 °C.  
 Punto de ebullición: +340 °C.  
 Temperatura de descomposición térmica: a partir de 30 °C y totalmente a 450 °C.  
 Peso específico: 1,84 (Agua = 1).  
 Solubilidad en agua (g/100 ml a 20 °C): Total.  
 pH (100g/l agua) (20 °C): 1.  
 Presión de vapor: puede desprender humos.  
 Color: incoloro-marrón.  
 Apariencia: líquido viscoso.  
 Olor: inodoro en frío y picante en caliente.  
 Punto de inflamación: N.A.  
 Incompatibilidades: reacciona violentamente con el agua produciendo proyecciones de líquido caliente y con los metales en general (excepto plomo) desprendiendo hidrógeno. También es incompatible con materias orgánicas, álcalis, hipoclorito, cloratos, etc.  
 Fases de riesgo y seguridad aplicables: R-35, S-1/2, S-26, S-30 y S-45.  
 Información toxicológica y medioambiental: cáustico, tóxico general. Oral Rata LD50 2.140 mg/kg; toxicidad acuática 24,5 ppm/24 h/bluegill/lethol/agua. 42,5/48 h/prawn/LC50/agua salada.  
 A destacar: producto higroscópico oxidante y corrosivo, los humos desprendidos son más pesados que el aire. Carboniza la materia orgánica por deshidratación y produce fuertes quemaduras en contacto con el organismo.

Figura 3. Propiedades fisicoquímicas del ácido sulfúrico.

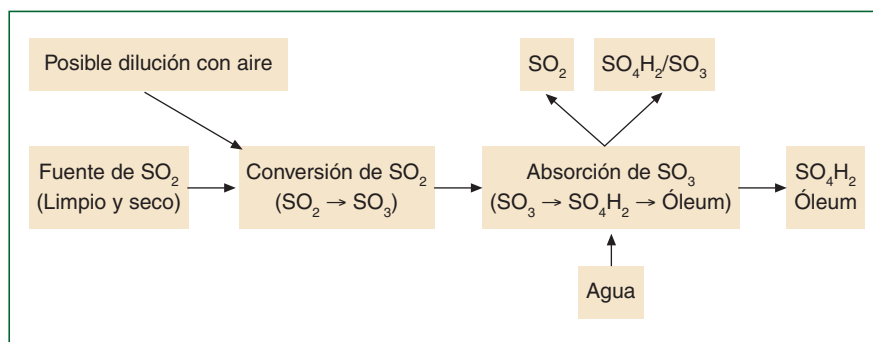


Figura 4.

Figura 5. Antes de la reconversión.



Figura 6. Antes de la reconversión.





Figura 7. Después de la reconversión.



Figura 8. Después de la reconversión.

más grandes construidos nunca (el de FMC Foret, S.A. y el de la Empresa Nacional Minas de Almagrera, S.A.), sólo igualados por uno similar para tostación de blenda en las antípodas.

Ahora, en el caso de la tostación de pirita, sólo se considera Mejor Técnica Disponible (MTD) la doble absorción con una eficiencia del 99,5 al 99,6%, no contemplándose como MTD la absorción simple.

Las plantas tenían después pequeñas diferencias de acuerdo a la calidad de la pirita usada, aunque básicamente todas se ceñían a este esquema básico. Había otras diferencias, sobre todo en la construcción en sí de los hornos, los equipos en detalle usados y, por ejemplo, en las últimas plantas se optó por sobredimensionar los electrofiltros calientes para eliminar los ciclones de salida de la caldera de recuperación porque eran equipos que daban muchos problemas.

Otra diferencia estaba en el uso del vapor de alta generado en la caldera: mientras unas plantas lo usaban para mover turbinas en sustitución de motores eléctricos críticos, otras optaban por su uso en un turbogenerador eléctrico en un antecesor de las actuales cogeneraciones.

En total, y como resumen, en la provincia de Huelva las siguientes empresas tuvieron fábricas de ácido sulfúrico por tostación de pirita<sup>9</sup>:

–Fertilizantes Españoles, SA (1965<sup>10</sup>, 1969<sup>11</sup> y 1975<sup>12</sup>).

–Foret (1982<sup>13</sup>) en el Polígono del Nuevo Puerto de Palos de la Frontera.

–E.N. Minas de Almagrera (1984<sup>14</sup>) en Sotiel Coronada (Calañas), siendo la única instalación que aún permanece en pie, aunque está parada a la espera de su posible puesta en marcha si se concreta un proyecto para la reapertura de una de las minas de la comarca<sup>15</sup>.

Además, Río Tinto Minera producía 584.000 Tn/año de ácido sulfúrico en su fundición de cobre en 1970, que hoy son bastantes más.

#### Bibliografía e imágenes

Jornadas Universitarias Sobre el Plan de Calidad Ambiental de Huelva (2003), Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y Universidad de Huelva. (M.Olias, J.M. Nieto y J.C. Cerón del Dpto. de Geodinámica y Paleontología de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva. A.M. Sarmiento del Dpto. de Geología de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva).

BAT Reference Document on the Production of Sulphuric Acid. Best Available Techniques Reference Document on the Production of Sulphuric acid (Final). Date of last corrections: 20.7.1999.

El SO<sub>2</sub> en Huelva: la historia de una contaminación. Alfredo Sáinz Silván. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, 2005.

El Polo de Desarrollo de Huelva (Impresiones Personales). Juan Miró Chavarría.

Libro Blanco de la Industria Química y Básica de Huelva. AIQB, 1989.

Huelva, Polo de Promoción Industrial. Editado por la "Jefatura Provincial del Movimiento", febrero de 1964.

#### Referencias

1. La concentración comercial está entre el 98-99%; aparte está el óleum y otras concentraciones para usos específicos.
2. Millones de toneladas producidas en 1997.
3. Petroquímica principalmente.
4. Decapante, extracción de cobre, uranio y vanadio, purificación de metales no féreos.
5. En electrofiltros y torres de lavado, por ejemplo.

6. Con el mismo ácido sulfúrico producido en la planta.
7. Existen dos procesos: Contacto simple y doble contacto. Actualmente el usado es el doble contacto.
8. La absorción se hace realmente con ácido sulfúrico, formándose el ácido por reacción del trióxido con el agua de la disolución. Al aumentar la concentración se va añadiendo agua para mantener la concentración.
9. Entre paréntesis el año de puesta en marcha.
10. 200.000 Tn/año de producción.
11. 700.000 Tn/año de producción.
12. 700.000 Tn/año de producción.
13. 300.000 Tn/año de producción.
14. 300.000 Tn/año de producción.
15. Las demás han sido ya totalmente desmanteladas y sustituidas por las citadas de la fundición de cobre y la de tostación de azufre.

## AUTOR

### Rafael E. Romero García

Cursó estudios de FP química tras los que empezó a trabajar como Operador de Caldera en la planta de ENMASA en Calañas (Huelva). En 1985 se incorpora a la plantilla de FMC Foret, S.A. como Operador de Planta en su fábrica de Huelva, donde actualmente ocupa el puesto de Jefe de Turno de Fabricación. Compatibilizándolo con su trabajo ha realizado, entre otros, estudios de Ingeniería Técnica Industrial (Control de Procesos Químicos) en la Universidad de Huelva y está ultimando los estudios de Ingeniería Química en la misma Universidad. Es ponente habitual en congresos y jornadas con temática industrial, minera y/o medioambiental y autor de varios artículos y libros. También es colaborador habitual con los medios de comunicación, centros educativos, asociaciones, etc. en temas de divulgación científica/técnica. Es miembro del Comité Técnico del Plan de Calidad Ambiental de Huelva de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y miembro de la Asociación de Comunicación Científica.