

"FOSFATOS SODICOS A PARTIR DE FOSFORITAS DE LA ZONA ANDINA"

Sergio Miranda Casanova

Hugo Morillo R.

Julián Suárez G.

Universidad de Los Andes

Escuela de Ingeniería Química

RESUMEN

Se estudia la obtención de fosfatos sódicos por ataque de fosforitas de Lobatera, Edo. Táchira, con H_2SO_4 y neutralización con soluciones de Na_2CO_3 de la Laguna de Urao, Estado Mérida. Una relación H_2SO_4 40% a fosforita de 1,4 permite obtener soluciones con poco sulfato y la posibilidad de altas recuperaciones de fosfatos.

Se determinan los puntos de doble saturación de los sistemas:
 $Na_2SO_4 - NaH_2PO_4 - H_2O$; $Na_2SO_4 - Na_2HPO_4 - H_2O$;

$Na_2SO_4 - Na_3PO_4 - H_2O$.

Y sobre estos diagramas de fases se analizan los procesos de recuperación de fosfatos por cristalización fraccionada. Se verifican experimentalmente los planteamientos.

I.— INTRODUCCION

Los fosfatos sódicos son insumos de amplio uso en la industria. Su campo de aplicación va desde el empleo en rellenos de detergentes a complemento en la alimentación de animales.

La totalidad del consumo nacional se suple con importaciones que sobrepasan las 25.000 ton/año con un costo superior a los 20 millones de bolívares (1).

El proceso de fabricación de fosfatos sódicos consiste en la neutralización del ácido fosfórico con hidróxido o carbonato de sodio para obtener mono, di o trifosfato de sodio.

En la fabricación de fertilizantes, la roca fosfórica es atacada con ácido sulfúrico para pasar el fosfato tricálcico a ácido fosfórico. La lixiviación de la masa reaccionante da una solución de ácido fosfórico, fosfatos solubles y ácido sulfúrico residual; la neutralización de ésta solución da fosfatos sódicos en solución que pueden ser cristalizados por evaporación y/o enfriamiento.

En trabajos anteriores (2,3) se ha estudiado la solubilización del P_2O_5 de las fosforitas de Lobatera, localidad del Estado Táchira, con ácido sulfúrico.

Otro recurso natural de la zona son las aguas de la Laguna de Urao, ubicada en la localidad de Lagunillas, Estado Mérida, cuyas aguas profundas están saturadas de carbonato de sodio(4)

Siguiendo un programa de investigaciones tendiente a buscar posibilidades de industrialización de los recursos naturales de la región, en éste trabajo se estudia la fabricación de fosfatos sódicos empleando como materias primas fosforitas de Lobatera y aguas de la Laguna de Urao.

II.— ANTECEDENTES.

II.1.— *Solubilización del P_2O_5 de la Fosforita de Lobatera.*

En trabajos anteriores (2) empleando fosforita de 22,34 % de P_2O_5 y 45,3 % de CaO molida a 0,25 mm de diámetro, se ha encontrado que:

- El P_2O_5 solubilizado crece continuamente al pasar de 30 a 70° C.
- Pasados los 45 minutos de reacción, la mezcla reaccionante comienza a adquirir propiedades de consistencia que impiden su fluidez y dificultan filtrado y lavado.
- Cuando la concentración del H_2SO_4 pasa de 60 a 70 % el P_2O_5 solubilizado aumenta, al seguir aumentando la concentración se tiene una disminución de la solubilidad.
- El valor óptimo de la relación H_2SO_4 70 % a fosforita, a 70° C, se ubica cerca de 1,2, relación que corresponde aproximadamente a la estequiometría H_2SO_4 a $Ca_3(PO_4)_2$.

II.2.— *Fosfatos Sódicos (5,6,7).*

Es estudio fisicoquímico de la neutralización del ácido ortofosfórico, H_3PO_4 , con una base sódica muestra la existencia en solución de 3 sales:

- Fosfato monosódico, NaH_2PO_4
- Fosfato Disódico, Na_2HPO_4
- Fosfato Trisódico, Na_3PO_4

El NaH_2PO_4 se obtiene por neutralización del H_3PO_4 con NaOH o Na_2CO_3 hasta pH 4,0.

El Na_2HPO_4 se obtiene por neutralización del H_3PO_4 con NaOH o Na_2CO_3 hasta pH 8,5.

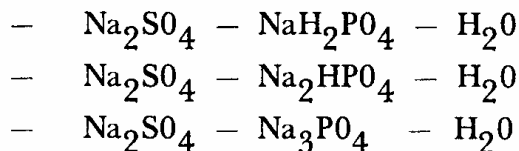
El Na_3PO_4 se obtiene por neutralización del H_3PO_4 con NaOH hasta pH 11,5.

Los fosfatos sódicos cristalizan en forma hidratada de acuerdo a temperaturas (figuras 1,2,3)

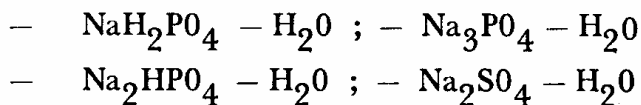
II.3.— *Sistemas Sulfato de Sodio—Fosfatos Sódicos—Agua.*

Al lixiviar la fósforita atacada con H_2SO_4 , junto al ácido fosfórico y los fosfatos solubles se extrae H_2SO_4 residual y/o sulfatos solubles. Esta solución neutralizada con hidróxido o carbonato de sodio, en una primera aproximación, puede ser considerada como un sistema de 3 componentes: sulfato de sodio—fosfato de sodio—agua.

En la revisión bibliográfica no se encontraron los diagramas de equilibrio de fases de los sistemas.



Pero se indica que no se forman sales dobles (7). En base a ésta información, el equilibrio de fases de los sistemas (4,5,6):



y la determinación experimental de los puntos de saturación en sulfato de sodio y cada uno de los fosfatos de sodio a 20, 50 y 80°C, se trazaron los diagramas de fases de las figuras 1,2 y 3.

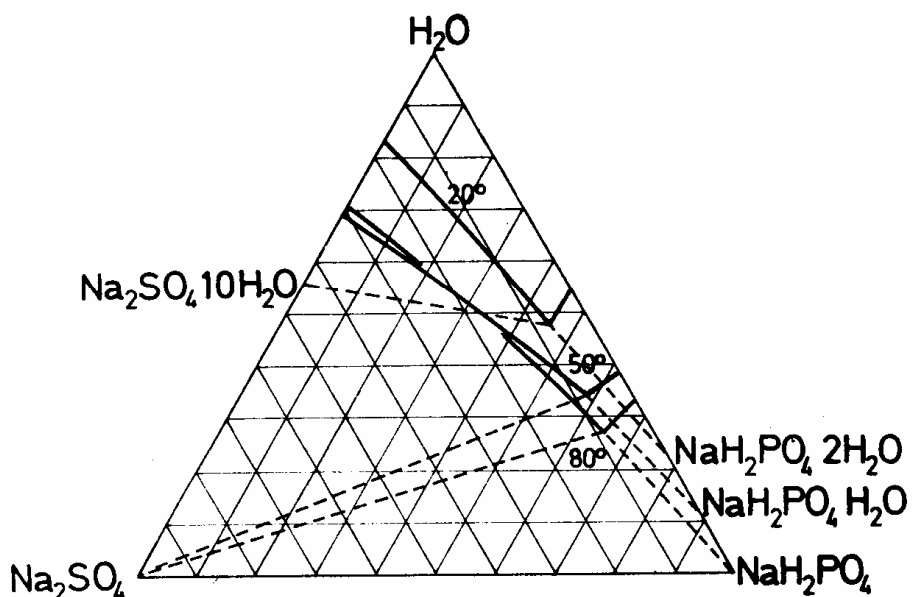


FIG 1.- SISTEMA Na_2SO_4 - NaH_2PO_4 - H_2O

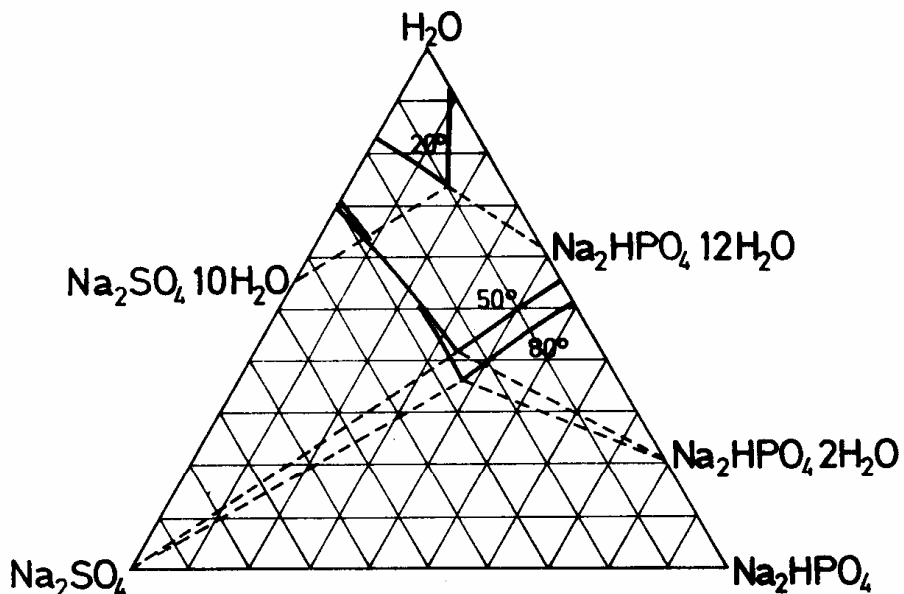


FIG. 2-SISTEMA Na_2SO_4 - Na_2HPO_4 - H_2O

III.— ANALISIS DE LA CRISTALIZACION DE FOSFATOS.

Como referencia se considera el sistema: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, el razonamiento es válido igualmente para los otros sistemas considerados. (Fig. 4).

A 20°C , si P representa la composición inicial de la solución de sulfato y fosfato de sodio, al evaporar agua en forma isotérmica, en Q se tiene una solución saturada en $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Si se continúa eliminando agua entre Q y S se tiene una solución saturada en $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ cuya composición evoluciona de Q a E y cristales de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Finalmente, en S la solución se satura también en $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y entre S y T se tiene solución saturada en $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y cristales de ambos hidratos. En T se tiene solamente en cristales de ambos hidratos, posteriormente al eliminar más agua se llega a Y donde los cristales son anhidros.

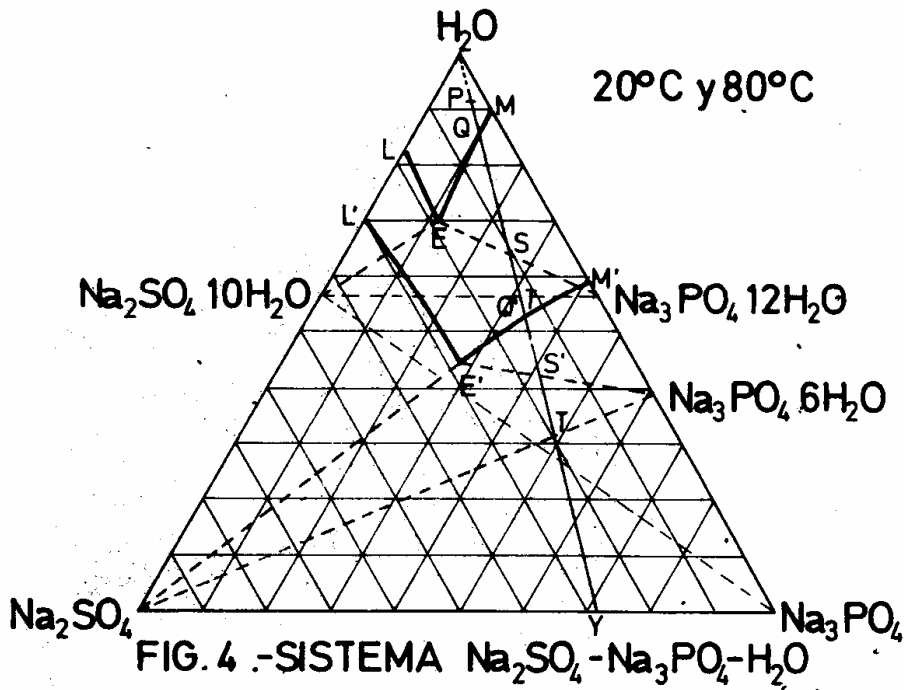
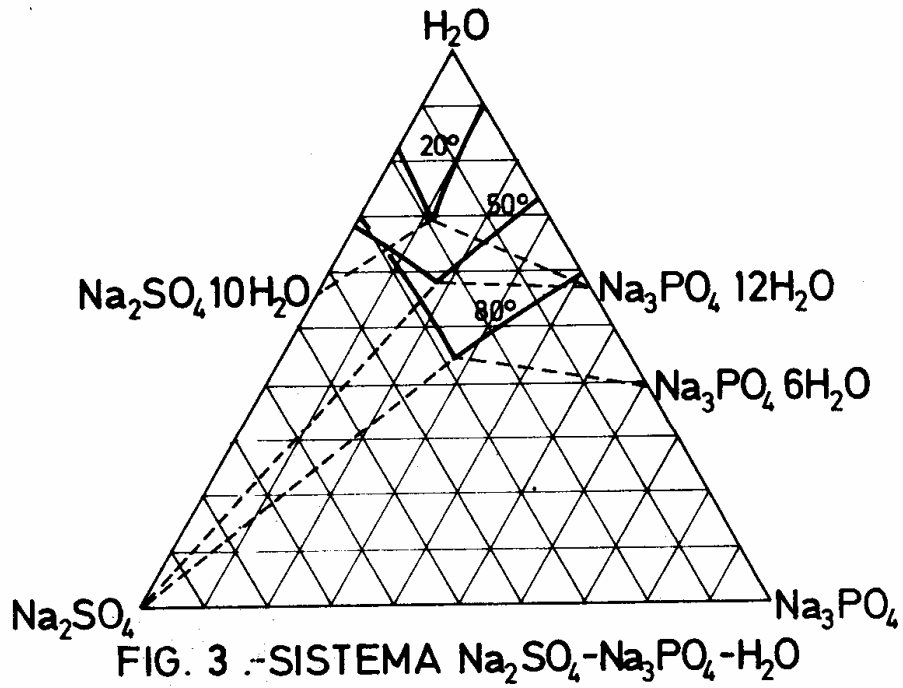
El razonamiento es el mismo para 80°C con la diferencia que se tiene $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Una evaporación isotérmica a 20°C solo se podrá efectuar de una manera efectiva bajo presión reducida. Es más práctico, evaporar a una temperatura mayor, por ejemplo a 80°C , y posteriormente enfriar.

A 80°C , entre P y Q' se tiene solución, pero al enfriar a 20°C se tiene las fases que corresponden al equilibrio a esta temperatura.

En cada punto de la evolución del sistema se determina la composición por lectura sobre los lados del triangulo y la relación entre las fases presentes aplicando la regla de las palancas.

La máxima cantidad de fosfato de sodio puro cristalizado se tiene al llegar a S. En S, la relación $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a solución saturada E crece cuando el contenido de sulfato de la



solución inicial disminuye y se hace cero cuando la prolongación de la unión del vértice agua y el punto P pasa por E o a la izquierda de E.

En resumen, para obtener una alta recuperación de fosfato sódico por cristalización, se debe tratar de disminuir al máximo el sulfato de la solución.

De la comparación de la curva de saturación ME, fig. 1, 2 y 3 se deduce que el contenido de sulfato afectará la cristalización de fosfatos puros en orden decreciente con el número de átomos de sodio.

IV.— ESTUDIO EXPERIMENTAL.

IV.1.— *Procedimiento.*

Diagramas de fases sulfato de sodio— fosfatos de sodio—agua.

Los puntos de saturación en sulfato y fosfato se determinan mezclando agua con exceso de las sales sobre los posibles puntos de saturación. La mezcla se calienta en un baño termostático a temperatura superior a la de determinación y se agita por 2 horas. Se cambia la muestra a un segundo baño termostático a la temperatura de determinación del equilibrio, se agita por 6 horas, se detiene la agitación, se deja decantar y se sacan muestras de la solución. Cada determinación de composición se hace por triplicado.

Solubilización de fosfato cálcico. A la fosforita molienda bajo 100 mallas A.S.T.M. se le agrega el ácido sulfúrico agitando con un agitador de hélice, se deja reaccionar hasta que la masa comienza a adquirir consistencia, se agrega agua adicional para tener una masa más fluida, se filtra y se lava con agua. En la solución se determina fosfato y sulfato totales.

Cristalización de fosfatos. La solución obtenida por solubilización de fosforita es neutralizada con aguas de la Laguna de Urao para pasar el ácido fosfórico a NaH_2PO_4 y a Na_2HPO_4 . Para pasar a Na_3PO_4 la neutralización se termina con NaOH . Si durante la neutralización precipitan sales, se agrega agua para solubilizarlas, el pH se controla continuamente. En las soluciones resultantes se determinan fosfato y sulfato

Las soluciones se concentran evaporando a baño maría con agitación, se enfrían a la temperatura ambiente y se separan los cristales por filtración. Se analizan fosfato y sulfato en los cristales.

IV.2.— *Materias Primas.*

Fosforita de Lobatera.

P_2O_5	22,34
CaO	45,3
SiO_2	12,9
CO_2	12,4
Al_2O_3	2,2
F	2,3
Fe_2O_3	0,2
MgO	0,9
K	0,2
Na	0,15

- Cloruro: por titulación con AgNO_3 usando cromato de potasio como indicador.

IV.4.— *Condiciones de Experimentación.*

Diagramas de fases sulfato-fosfato-agua. Determinación de los puntos de doble saturación.

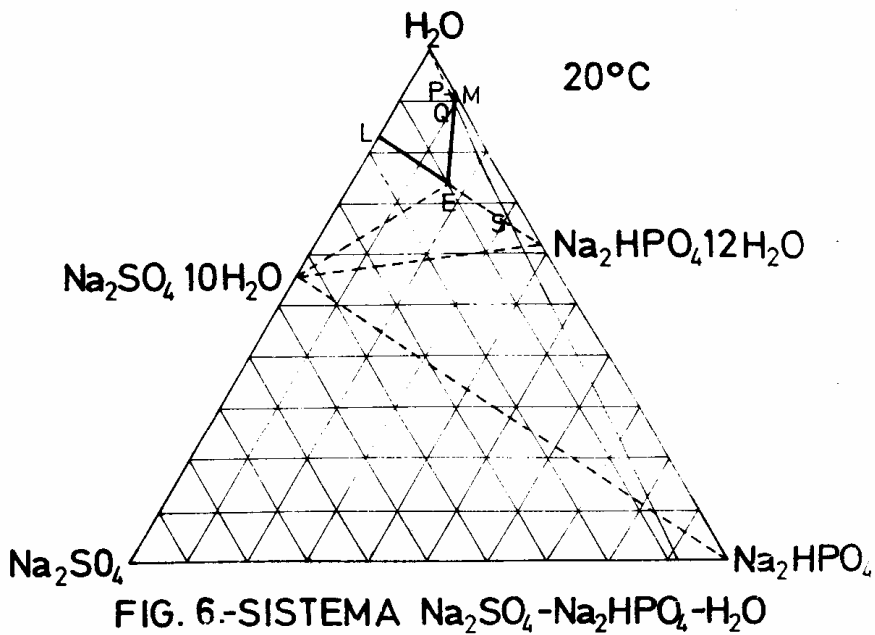
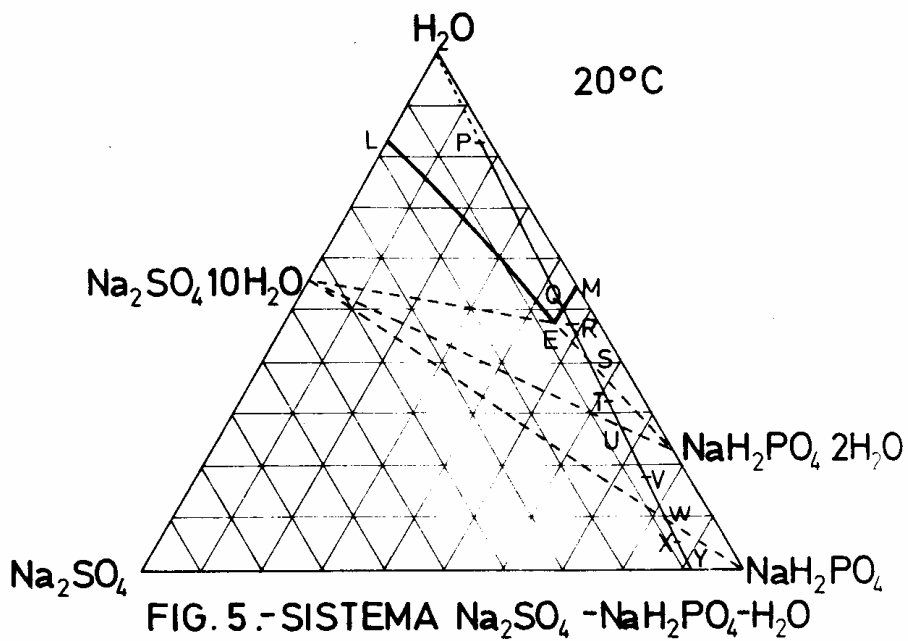
Temperatura °C	Sistemas
20	$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
50	$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
80	$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Solubilización del fosfato cálcico. Fosforita a -100 mallas A.S.T.M., temperatura reacción 70°C, tiempo 2 horas.

Concentración H_2SO_4 % peso	Peso H_2SO_4 gr	Peso fosforita. gr
40	1096	800
50	1096	800
70	960	800

Cristalización de fosfatos. Evaporación entre 90 y 100°C y cristalización por enfriamiento a 20°C. "P" representa la composición inicial de las soluciones.

- NaH_2PO_4 (figura 5) : evaporación de P a S.



Na_2HPO_4 (figura 6) : evaporación P a S
 Na_3PO_4 (figura 7) : evaporación de P a S.

IV.5.— Resultados.

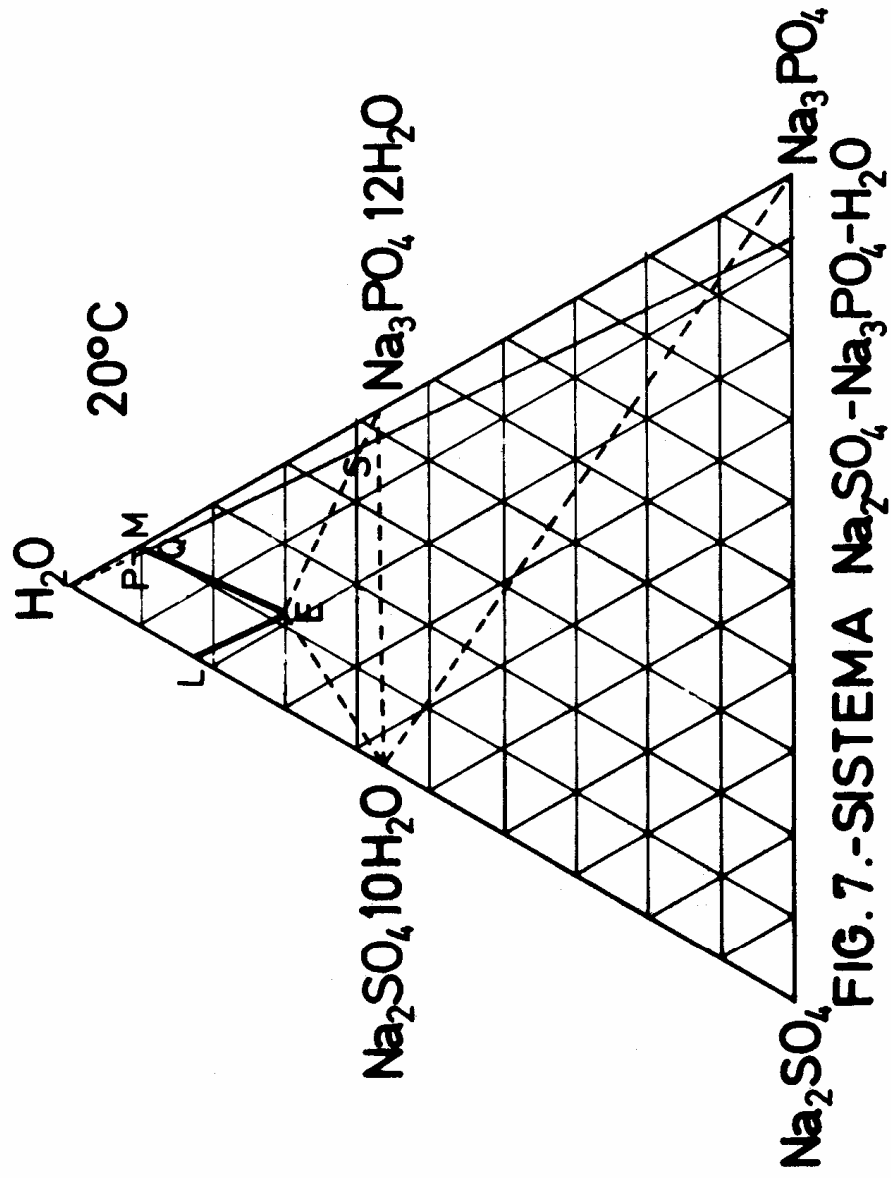
IV.5.1.— Diagrama de fases sulfato-fosfato-agua-valores promedios (figuras 1, 2 y 3).

Sistema	Punto doble saturación % en peso		
	20°C	50°C	80°C
	Na_2SO_4 fosfato	Na_2SO_4 fosfato	Na_2SO_4 fosfato
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,54 46,19	7,27 57,20	7,89 63,86
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10,04 17,01	25,80 35,06	27,51 37,77
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19,94 10,85	22,81 18,01	26,03 27,99

* fosfato = NaH_2PO_4 ; Na_2HPO_4 ; Na_3PO_4 de acuerdo a sistema

V.5.2.—Solubilización del fosfato cálcico. Composición de las soluciones neutralizadas hasta pH 4,5 con aguas de la Laguna de Urao.

Concentración H_2SO_4	NaH_2PO_4	Na_2SO_4
%	%	%
40	17,53	1,20
50	14,86	6,05
70	15,02	6,26



V.5.: 3.—Cristalización de fosfatos.

— Fosfato monosódico NaH_2PO_4 . (figura 5)

— Composición inicial solución "p" :

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 = 17,53 \text{ } \%$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1,20 \text{ } \%$$

— Peso solución "p" : 500 gr

— Agua evaporada: valores teóricos calculados de figura 5:

Punto	H_2O evaporada, grs		Precipitado grs	
	teóricos	exp.	teóricos	exp.
P	0	0	0	0
R	309	302	20,0	18,3
S	338	321	52,5	81,6

(*) expresado como $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(**) precipitado húmedo

— Peso precipitado secado a 120°C : 48,7 gr.

— Composición precipitado, seco:

- $\%$ NaH_2PO_4 : 91,6
 $\%$ Na_2SO_4 : 2,3
 - $\%$ NaH_2PO_4 recuperado: 51,2
 - Fosfatos disódico Na_2HPO_4 (figura 6)
 - Composición solución "P" $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 8,2 \%$
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,69 \%$
 - Peso solución "P" : 496 gr
 - Agua evaporada, valores teóricos calculados de figura 6:

Punto	H_2O evaporada teóricos	grs exp.	Precipitado teórico(*)	grs exp. (**)
P	0	0	0	0
Q	36,0	—	—	—
S	301,0	295,2	91,5	116,4

* expresado como $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

** precipitado húmedo

-- Peso precipitado secado a 120°C : 38,6 gr

- Composición precipitado seco: $\%$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 =$

93,6 $\%$

$\%$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 =$

1,8 $\%$

$\%$ Na_2HPO_4 recuperado : 94,3

Fosfato trisódico Na_3PO_4 (figura 7)

Composición solución "P" : $\text{Na}_3\text{PO}_4 = 8,4$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,72$

Peso solución "P" : 502 gr.

— Agua evaporada, valores teóricos calculados de figura 7.

Punto	H ₂ O evaporada teórico	gr. exp.	precipitado teórico(*)	gr exp. (**)
P	0	—	0	0
Q	80,5	—	—	—
S	389,5	356	91,0	107,2

(*) expresado como Na₃PO₄ · 12H₂O

(**) precipitado húmedo

—	Peso precipitado secado a 120°C	:- 42,7 gr
—	Composición precipitado seco:	Na ₃ PO ₄ =
		93,6 %
		Na ₂ SO ₄ =
		1,8 %
—	% Na ₃ PO ₃ recuperado :	97,6 %

VI.— DISCUSION Y CONCLUSIONES.

Solubilización del P₂O₅. Las condiciones óptimas determinadas en un trabajo anterior (2) dejan un porcentaje alto de sulfato en solución haciendo imposible la cristalización de fosfatos de sodio puro. Al bajar la concentración del H₂SO₄ y/o la relación ácido a roca fosfórica se obtienen soluciones con menos sulfato pero disminuye el P₂O₅ solubilizado. Estos resultados descartan la posibilidad de emplear soluciones de lixiviación de rocas procesadas en plantas de superfosfatos para fabricar fosfatos sódicos.

Cristalización de fosfatos sódicos.

— La cristalización por evaporación seguida de enfriamiento a la temperatura ambiente produce una mezcla de hidratos. La cristalización a la temperatura de evaporación de-

be permitir obtener un fosfato con grado de hidratación bien determinado

- De los resultados experimentales y del estudio de los diagramas de fases se ve que para una concentración dada de sulfato en la solución, el porcentaje de recuperación de fosfato en forma pura aumenta al pasar del monosódico al trisódico.
- Debido a la disminución de la solubilidad de los fosfatos sódicos con los hidrogenos reemplazados, el Na_3PO_4 presenta más facilidades de lavados y debe conducir a un producto de mayor pureza.
- Un producto entre 90 y 95 % de fosfato sódico puede ser empleado como aditivo de detergentes pero no es apto como complemento en alimentación de animales.

VII.— RESUMEN DE CONCLUSIONES.

- La solubilización del P_2O_5 debe efectuarse con deficiencia de H_2SO_4
- El proceso estudiado permite obtener fosfatos sódicos de calidad aceptable.

BIBLIOGRAFIA

- (1) MINISTERIO DE FOMENTO: Boletín de Comercio Exterior, Caracas, Venezuela.
- (2) HURTADO RAMON C. "Acido fosfórico a partir de fosforita de Lobatera". Tesis de Grado, ULA, Ing. Química, Mérida, Venezuela (1975).
- (3) URBANEJA GLADYS. "Fabricación de abonos fosfatados a partir de fosforitas de Lobatera"., Tesis de Grado, ULA, Ing. Química Mérida, Venezuela, (1976).
- (4) VARGAS M. LADISLAO. "Estudio sobre la posibilidad de explotar y procesar industrialmente el Na_2CO_3 de la Laguna de Urao". Revista CORPOANDES, (1970).
- (5) PASCAL P; "Traité de Chimie Minérale" VI (1), 592, Masson et Co, Edit. París (1934)
- (6) KIRK-OTHMER. "Enciclopedia de Química Industrial". T. 8; 455; Ed. U.T.E.H.A., Madrid (1961)
- (7) BRASTED SNEED. "Comprehensive Inorganic Chemistry". VI, 141; Ed. D. Van Nostrand Co. N.Y. (1965)
- (8) MARKIN A.Y. Uch. Zap. Yorosla osk. GOS. Ped. Inst. 32, 291-6 (1959)