

FOSFATOS DE LIZARDO (EDO. FALCON) PARTE II: FOSFATOS DE ALUMINIO. ESTUDIOS DE SOLUBILIZACION Y OBTENCION DE H_3PO_3

Julián SUAREZ G. DE C., Sergio MIRANDA C.,
Amilcar DIAZ M. y Alberto MORENO T.
Escuela de Ingeniería Química
Universidad de Los Andes
Mérida, Venezuela

RESUMEN

El yacimiento de Lizardo está considerado para explotarse de manera de suplantar a los de Riecito con Fosforitas para la industria de abonos. Un gran interés por las Tesis de Grado que se resumen en este trabajo <1><2>, así como en el anterior <3> se ha producido. En este trabajo se presentan los resultados de los estudios de solubilidad de los Fosfatos de Aluminio puros, sin agregados, en función del tratamiento térmico previo, así como la de los superfosfatos simples obtenidos con tratamiento con H_2SO_4 . Finalmente se presentan los resultados del estudio de obtención del H_3PO_4 y su purificación.

ABSTRACT

Lizardo's Phosphates-Part II: Aluminium Phosphates-Solubilization of P_2O_5 and attainment of H_3PO_4 : Lizardo's ores have been considered to replace Riecito's ones as a source of phosphorites for fertilizer industry. A big interest for the Degree Thesis resumed in the present work <1><2>, so as for the preview <3> has been produced.

In this article are presented and discussed the pure aluminium phosphates solubilities studies with and without previous thermal treatment. Also is done on the simples superphosphates obtained with sulfuric acid attack.

Finally the results of the H_3PO_4 humid recovery process and his purification are given.

INTRODUCCION

El interés despertado en el país para la explotación de sus yacimientos fosfáticos y lograr una independencia en las importaciones de abonos de este tipo, ha movilizado al Estado y a la empresa privada a la busca de yacimientos de localización adecuada, de reservas medidas y contenidos en P_2O_5 interesantes. En una reciente publicación <4> del Ministerio de Energía y Minas

se hace un estudio global de los recursos fosfáticos del País, recomendando en sus conclusiones Lizardo, como reemplazo de Riecito, a mediano plazo, mientras se prosiguen las investigaciones geológicas mineras en el resto del país.

En el trabajo anterior <3> se habló de la localización del yacimiento en el Edo. Falcón. Hayándose en las cercanías de Riecito, la infraestructura de ingeniería necesaria para su explotación es de fácil acceso. La roca fosfática es de origen sedimentario y se presenta en capas, entre las cuales se intercalan calizas fosilíferas, dolomitas, arcillas arenolimosas y lutitas, con lo que el espesor total del horizonte varía entre 30 y 50 metros. La secuencia estratigráfica, partiendo desde la base hacia el tope, es la siguiente: dolomitas muy puras, calizas infraadyacentes, fosfatos con las mencionadas intercalaciones y calizas supraadyacentes <4>. En cuanto a los fosfatos, se han identificado los de calcio, que corresponden a la variedad mineralógica denominada colofanita (apatita de cristales microscópicos) cuya mineralurgia se ha estudiado <3> y los de aluminio, que se clasifican como crandallitas ($\text{CaAl}(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2$) que cristalizan en el sistema trigonal y presentan colores amarillento grisáceo, dureza 5 y peso específico 2,78.

Los recursos explotables de Fosfato Cálcico se ubican en 13.5 millones de toneladas con un 20,41% promedio en P_2O_5 y los de aluminio en 1.5 toneladas con una ley promedio de 13,73. Los datos sobre composición promedio de los Fosfatos de Aluminio, se entregan en la Tabla N° 1 <5>. Las muestras fueron entregadas por los técnicos del Ministerio de Energía y Minas en las dependencias existentes en Lizardo y eran provenientes de la región donde afloraba el Fosfato de Aluminio.

PREPARACION MECANICA

El mineral fue triturado y después llevado a molienda gruesa en un molino de discos Braun UA 61268. Un kilogramo de molido y cuarteado se llevó a un clasificador vibrador, con tamices de distintas aperturas en el cual se dejó por espacio de una hora bajo agitación constante. Terminada la operación se pesaron las

distintas fracciones, cuarteándose cada una de ellas antes de tomar la muestra (1 g) para realizar el análisis de su contenido en P_2O_5 . Los resultados se encuentran en la Tabla N° 2.

A un segundo kg de el mineral molido y cuarteado se le procedió a hacer una molienda fina en el molino de discos y procediendo en la forma anterior, se clasificó por tamizado, se le cuarteó e hicieron los análisis correspondientes reunidos en la Tabla N° 3. Los análisis se realizaron gravimétricamente por precipitación con Molibdato de Amonio <6><7>.

EXPERIMENTAL

Estudios de Solubilidad

Se dividieron en dos partes:

- i) Influencia de la temperatura sobre el material pero sin agregados.
- ii) Influencia de las concentraciones del H_2SO_4 , de las relaciones másicas mineral: ácido, de la temperatura y la granulometría, en la solubilidad de los superfosfatos simples.

i) Material sin Agregados

10 g de mineral molido a 100 mallas se colocaron en una cápsula de porcelana y se introdujeron en una mufla por espacio de 24 horas, después de lo cual se sacaron, se dejaron enfriar y se cuarteó el mineral tomándose un gramo del mismo para su test de solubilidad. Esto se realizó en el rango de temperaturas de 200 a 800°C. Además se efectuaron los análisis térmico diferencial (D.T.A.) y termogravimétrico <1>. Los resultados se recogen en la Figura 1.

ii) Estudio de las condiciones óptimas en el proceso de obtención de un superfosfato simple <1>.

20 g de mineral molido a 100 mallas se colocaron en un vaso precipitado de 250 ml, agregándose la cantidad de ácido sulfúrico (de las distintas concentraciones) de acuerdo con la relación ácido: roca a estudiar. Se agitó de manera de favorecer la reacción y se dejó reposar por espacio de una hora. El vaso con

la mezcla se pesó y luego se introdujo en una estufa a 120°C por espacio de 10 horas, para obtener un producto seco. Pasado ese tiempo se pesó nuevamente, anotándose la pérdida de peso atribuibles al agua, compuestos de fluor y al CO_2 que pueden desprenderse. El compuesto seco fué cuarteado, y tomando 1 g de él se procedió al test de solubilidad determinándose el P_2O_5 soluble en H_2O , en Citrato de Amonio y el remanente insoluble según técnicas estandarizadas <8>.

Para el estudio de la temperatura se eligieron la pareja de relaciones, roca: ácido y concentración de ácido sulfúrico óptimas a temperatura ordinaria. Se usó un baño termostatado HAAKE KT33 en el cual se precalentaron el mineral y el ácido (grado técnico) a la temperatura elegida. Una vez equilibrados se realizó la mezcla siguiendo el procedimiento descrito en el párrafo anterior.

Finalmente, se trató roca molida a -100 (alrededor de 200 mallas) y a un valor mayor de 100, de manera de establecer la variación que sufriría el porcentaje de P_2O_5 solubilizado en función de la granulometría de la roca. Los resultados de todas estas experiencias se muestran en las Figuras 2 a 6.

Obtención y Purificación del H_3PO_4 <2>

Un vaso precipitado de 250 ml y un agitador de velocidad regulable Heidolph de paletas sencillas se usaron como reactor agitado. El reactor, se sumergió en un baño HAAKE KT33 termostatado, después de habersele agregado 100 g del mineral correspondiente a 120 mallas. Se dejó que el baño subiese a la temperatura preestablecida, haciendo que el H_2SO_4 a agregar se calentase en otro vaso en el baño de manera, que una vez lograda la temperatura elegida se pudiese agregar éste sobre el mineral lentamente con agitación suave, para luego llevarla hasta 400 r.p.m. Las muestras se tomaron con una cuchara de vidrio adhoc a intervalos de tiempo definidos.

El contenido de la cuchara se vació en un vaso precipitado con una cantidad conocida de agua, para frenar la reacción, luego se pesó esta solución y por diferencia se obtuvo el peso de la

muestra. La mezcla se centrifugó y se filtró, analizándose el H_3PO_4 por el método del Molibdato <6>. De esta forma se analizaron las influencias de: la relación ácido a roca, la concentración de ácido y la temperatura. Las cinéticas y los valores de equilibrio se reúnen en las Figuras 7 a 9.

Para el estudio de la purificación del ácido fosfórico se realizó una experiencia de obtención del mismo con los valores óptimos que se lograron en las experiencias previas. El análisis de la solución obtenida fue H_3PO_4 94,86%, Al 4,33% Fe 0,81%. Con ella se preparó una solución al 50% en H_3PO_4 . A 50 g de H_3PO_4 al 50% se le agregaron 21,43 g de Butanol, se colocaron en un embudo de decantación y se agitaron por espacio de 10 minutos a una frecuencia fija, se dejó decantar recogiendo la fase acuosa que se analizó para obtener las concentraciones de H_3PO_4 , Al y Fe. De la misma manera se operó con ciclohexanol. Los resultados se reúnen en las Tablas 4 y 5.

DISCUSION DE RESULTADOS

Estudios de Solubilidad

Los resultados experimentales de los test de solubilidad, sin agregados, después de los tratamientos térmicos se pueden ver en el rango 20°C a 800°C en la Figura N° 1.

A medida que la temperatura aumenta, la solubilidad decrece, tanto en H_2O como en citrato de amonio, en forma exponencial. El alto porcentaje de P_2O_5 soluble a temperaturas ordinarias indicaría que el P_2O_5 soluble se encontraría en las formas de $Ca(H_2PO_4)_2$ y $CaHPO_4$ solubles en H_2O y citratos respectivamente, quedando el resto (41.55%) en forma de $AlPO_4$ insoluble. El tratamiento térmico favorecería la conversión de los fosfatos de calcio en fosfatos de aluminio insolubles, esto ocurriría rápidamente en el rango 20-200°C. Sobre esa temperatura lo único que podría observarse es la estabilidad de la fracción soluble en citrato y la desaparición total de la fracción acuosoluble. El análisis térmico diferencial (DTA) así como el termogravimétrico no mostraron ningún cambio de fase detectable <1> lo que se hubiese esperado en especial por los cambios de estructura --> .

Superfosfatos Simples

Si se observan en conjunto las Figuras 2 a 6 se puede ver que los óptimos se ubican en la relación ácido: roca de 1:1 a temperatura ordinaria, independiente de la concentración (Fig. 2). Por debajo de la relación 1:1 la solubilidad es menor que en el mineral sin tratar. La Figura 3 muestra que el aumento de la concentración de sulfúrico sólo logra deprimir la concentración en citratos. El efecto total se puede ver en la Figura 4. En ella se evidencia que un aumento de concentración deprime la cantidad de P_2O_5 soluble total lo que prueba que el H_2SO_4 favorece la conversión del $CaHPO_4$ en $AlPO_4$. A la relación ácido:roca de 1:1.4 se presenta un mínimo muy marcado a 50% de concentración de H_2SO_4 volviendo a subir al aumentar la concentración de este de 60 a 70% lo que se explicaría por la formación de H_3PO_4 lo que es apreciable en la textura del producto que después del ataque con H_2SO_4 sobre el 50% se presenta como una masa untuosa e higroscópica imposible de manejar.

La influencia de la temperatura en el ataque es negativa en el rango 20 a 40°C subiendo después hasta los 70°C sin mejorar los valores del ataque a temperatura ambiente (Fig. 5).

Las fracciones granulométricas superiores e inferiores a 100 mallas en la molienda fina fueron estudiadas con los óptimos del tratamiento sobre la fracción de 100 mallas (Fig. 6). Se puede apreciar que para ambas fracciones las solubilidades son menores. La explicación de este fenómeno no es simple. Se podría colegir que a fracciones gruesas se presentan problemas difusionales y que a granulometrías finas la liberación de Al_2O_3 favorecería la formación del $AlPO_4$ insoluble.

Obtención del H_3PO_4

La Figura 7 reúne los valores a 70°C y concentración constante de H_2SO_4 de 70% de el proceso de obtención de H_3PO_4 en función de la relación ácido:roca y del tiempo. Se puede ver que son necesarios 90 minutos para llegar al equilibrio y que el aumento de la relación deprime fuertemente los valores de equilibrio lo que demuestra la formación del $AlPO_4$. Con relación 1:1 es posible recuperar el 90% como H_3PO_4 con 1.6:1 sólo un 56%.

Al mantener la relación 1:1 y variar la concentración, Figura 8, se puede apreciar que la cantidad de H_2SO_4 no alcanza para liberar el P_2O_5 si se está por debajo del 70%. Con 50% sólo es recuperable un 80% y con H_2SO_4 al 30% el P_2O_5 recuperable no pasa del 35%.

El efecto de la temperatura se manifiesta en la Figura 9 al bajar a 50°C desde 70°, se baja la recuperación de 90% a 54%, a 20°C ésta desciende sólo un 10%. Lo que demuestra la enorme importancia que el proceso difusional juega en el proceso global de obtención del H_3PO_4 .

Purificación

Las Tablas 4 y 5 nos muestran los resultados de purificación del H_3PO_4 con Butanol y Ciclohexanol en una etapa. Siendo los dos prácticamente equivalentes en su selectividad hacia el aluminio se muestra el butanol más indiferente hacia el hierro (13.6% contra 15.8%) que el ciclohexanol. Una segunda etapa de extracción con Butanol rebajaría los valores originales de 29.3 g/l de Aluminio y 5.3 g/l de hierro a 2.75 y 0.09 g/l respectivamente contra 620 g/l de H_3PO_4 lo que significa porcentajes aceptables desde el punto de vista de un ácido industrial.

CONCLUSIONES

1. El mineral tal como se presenta en el yacimiento, molido a 100 mallas puede facilitar casi un 59% de su contenido en P_2O_5 (soluble en H_2O + soluble en Citrato).
2. El tratamiento térmico deprime, sobre 300°C, casi completamente la solubilidad del P_2O_5 contenido por lo cual este tratamiento no es recomendable para el uso directo del mineral como fertilizante.
3. Si se desea obtener un superfosfato simple con el máximo de solubilidad las condiciones óptimas del tratamiento son:

- relación ácido:roca = 1.4 en peso
- concentración H_2SO_4 = 30%
- temperatura = 20°C
- granulometría = 100 mallas

correspondientes a una solubilidad máxima de 97%.

4. Las condiciones óptimas para la obtención de H_3PO_4 (90%) por vía húmeda son las siguientes:

- relación ácido:roca = 1.0 en peso
- concentración H_2SO_4 = 70%
- temperatura = 70°C
- granulometría = 120 mallas

5. El Butanol normal es un extractor adecuado y selectivo para la purificación del H_3PO_4 , aunque su selectividad no sea óptima para el Aluminio.

REFERENCIAS

- <1> DIAZ M, A.; "Estudios de solubilidad de los Fosfatos de Aluminio de Lizardo", Tesis Ing. Química, ULA (1977)
- <2> MORENO, A.; "Obtención de Acido Fosfórico a partir de los Fosfatos de Lizardo Edo. Falcón", Tesis Ing. Química ULA (1977)
- <3> SUAREZ, J., PAZ F., MIRANDA S.; "Fosfatos de Lizardo (Edo. Falcón) Parte I. Fosfatos Tricálcicos", Ciencia e Ingeniería Vol. 17 N° 2 223-228 ULA Mérida, (1985)
- <4> ARELLANO N.; "Recursos Fosfáticos de Venezuela" Ministerio de Energía y Minas. Dirección de Minas. Caracas Octubre (1986)
- <5> MINISTERIO ENERGIA Y MINAS; Archivo, Lizardo Edo. Falcón (1977)
- <6> PUCHE; "Métodos de Análisis Químico", Ministerio de Energía y Minas, Caracas (1972)
- <7> CHARLOT; "Methodes de la Chimie Analytique. Analyse quantitative Minerale" Masson et Cic. Ed. París (1966)
- <8> ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST; "Methods of Analysis", 111-125, Washington (1970)

TABLA N°1

Superficie	397.664	m ²
Espesor promedio	6,22	m
Volumen	2.475.442	m ³
Tonelaje	4.455.796	Ton.

Impurezas (%)			
P ₂ O ₅	13,94	CaO	6,75
F	0,21	HgO	0,26
SiO ₂	43,13	CO ₂	0,35
Fe ₂ O ₃	7,18	H ₂ O	1,53
Al ₂ O ₃	16,24		
pérdidas al rojo	9,74		

TABLA N°3

Análisis de la molinada fina

Mallas ASTM	gr	PP ₂ O ₅
40	305,2	13,70
60	202,8	14,77
80	114,8	14,50
100	56,3	15,55
-100	322,5	14,87
Total	14,43	

TABLA N°5

Extracción con ciclohexanol

Substancia	(gr/l) ac. inicial	(gr/l) org. final	% extracción
H ₃ PO ₄	619,8	619,8	100
Al	28,3	8,9	31,5
Fe	5,3	0,82	15,5

TABLA N° 2

Análisis del reparto del P₂O₅ en la molinada gruesa

Mallas ASTM	gr	% P ₂ O ₅
10	718,2	12,52
20	104,9	21,40
30	24,3	21,00
40	6,0	20,92
50	4,2	16,49
60	6,6	25,08
80	15,0	23,91
100	0,5	15,02
120	15,2	19,33
-120	43,2	7,74
Total	14,43	

TABLA N°4

Extracción con butanol normal

Substancia	(gr/l) ac. inicial	(gr/l) org. final	% extracción
H ₃ PO ₄	619,8	619,8	100
Al	28,3	9,0	31,8
Fe	5,3	0,72	13,6

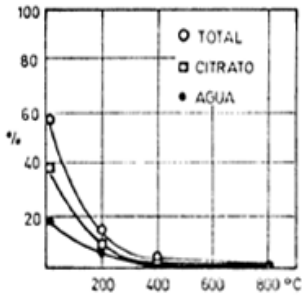


Fig 1. - Efecto del calentamiento previo del mineral en la solubilidad

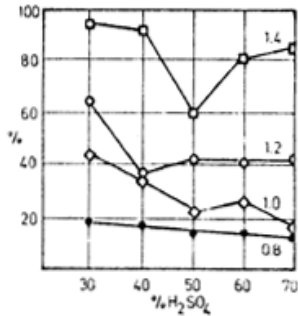


Fig 2. - Solubilidad en agua a 20°C

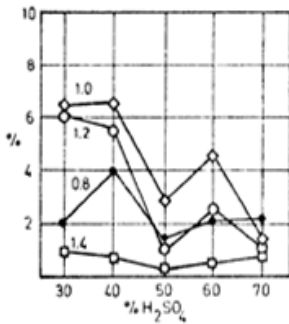


Fig 3. - Solubilidad en citrato de amonio a 20°C

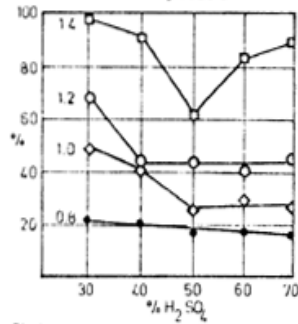


Fig 4. - Solubilidad total a 20°C

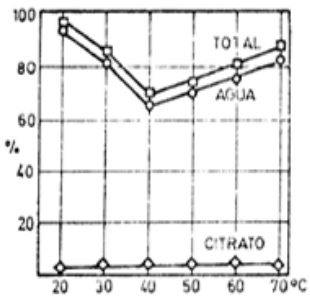


Fig 5. - Solubilidad Efecto de la temperatura de ataque

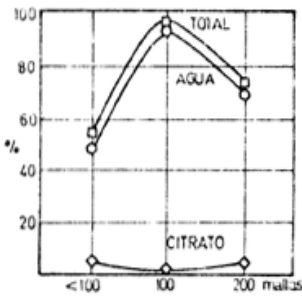


Fig 6. - Solubilidad Efecto de la granulometría

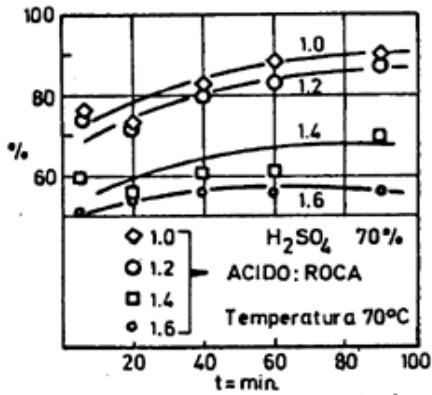


Fig. 7. - Obtención de H_3PO_4 . Efecto de la relación ácido:roca

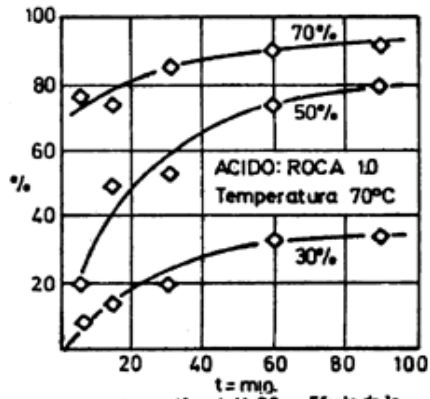


Fig. 8. - Obtención de H_3PO_4 . Efecto de la concentración del H_2SO_4

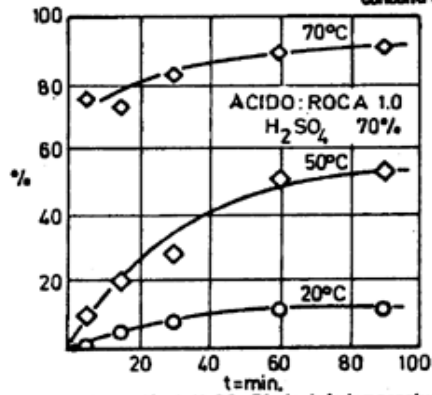


Fig. 9. - Obtención de H_3PO_4 . Efecto de la temperatura