

## DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE TERMOFOSFATO POTÁSSICO

Roberto Guardani (1)  
Efraim Cekinski (1)  
Sônia C.C. Pereira (1)  
Paulo Y. Shimabukuro (2)  
Hiran Rodrigues de Souza (2)  
João B. Ferreira Neto (3)

## RESUMO

São apresentados os principais resultados obtidos no desenvolvimento de processo de produção de "termofosfato potássico", um fertilizante fosfatado produzido por fusão em forno elétrico de mistura de rocha fosfatada, uma fonte de magnésio (serpentinito, por exemplo) e uma rocha potássica constituída por alúmino-silicatos de potássio. O produto, que tem bom comportamento agrônômico, é uma alternativa aparentemente viável para as condições brasileiras.

## ABSTRACT

This paper presents the main results concerning the experimental studies in the development of a process for the production of "potassium thermophosphate", which is a phosphate fertilizer produced by fusing in an electric furnace a mixture of phosphate rock, a magnesium source (serpentine rock for instance) and a potassic rock consisting of potassium alúmino-silicates.

The product has good agronomic characteristics and can be an attractive option under Brazilian conditions.

- 
- (1) Pesquisadores do Centro de Estudos de Fertilizantes do IPT  
(2) Pesquisadores da Divisão de Tratamento de Minérios do IPT  
(3) Pesquisador da Divisão de Metalúrgia do IPT

## 1. INTRODUÇÃO

Para o suprimento de insumos para a agricultura no Brasil, a produção de fertilizantes fosfatados tem representado um dos maiores desafios devido a problemas ligados tanto à tecnologia de produção quanto à eficiência agrônômica. Alguns dos problemas tendem, inclusive, a crescer em importância, uma vez que há uma perspectiva de aumento na produção de fertilizantes nos próximos anos, aliada à necessidade da indústria ter que processar matérias-primas com teores crescentes de contaminantes.

Embora atualmente a produção de fertilizantes do tipo termofosfato tenha participação restrita no mercado brasileiro (menos de 2% do total de  $P_2O_5$  produzido no País), este produto tem algumas vantagens, as quais deverão cada vez mais ser levadas em consideração, visando superar os desafios dos próximos anos. Tais vantagens estão associadas à maior tolerância do processo em relação à qualidade das matérias-primas, à utilização de insumos disponíveis no País e a alta eficiência agrônômica do produto.

A idéia de incorporar potássio ao termofosfato magnésiano fundido foi estudada em função de dois fatores:

- a) características adequadas da produção de termofosfato magnésiano fundido;
- b) disponibilidade de rochas do tipo feldspatoide, contendo teores entre 11 e 13% de  $K_2O$ , em vários locais do Brasil.

Os estudos visando a produção de termofosfato potássico iniciaram-se no IPT em 1980, com o desenvolvimento do processo em escala de laboratório (Guardani e Valarelli, 1981). A fase seguinte compreendeu a execução de várias campanhas de testes em escala piloto, realizadas em 1983, 1984 e 1987. Mais recentemente, os estudos básicos em labo

ratório foram retomados de forma mais aprofundada, com o estudo da influência de uma série de componentes sobre as características do produto (Pereira, 1987).

Este trabalho apresenta um resumo dos principais resultados obtidos no desenvolvimento do processo até a escala piloto, o qual resultou na capacitação, por parte do IPT, em transferir tecnologia básica referente à produção de termofosfato magnesiano fundido (com ou sem potássio).

## 2. PRODUÇÃO DE TERMOFOSFATO MAGNESIANO FUNDIDO

Este tipo de fertilizante fosfatado é produzido através da fusão, a temperaturas da ordem de 1400 ~1500°C, de uma mistura de rocha fosfática, com outras matérias-primas capazes de fornecer  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MgO}$  ao sistema. Normalmente estes materiais podem ser escórias resultantes da produção de ferro-níquel ou rochas magnesianas como serpentinitos. O material fundido deve sofrer um resfriamento rápido, para evitar a cristalização de fluorapatita ( $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ), com a consequente queda na solubilidade do fósforo no produto. Este resfriamento é feito pelo choque térmico com jatos de água, resultando num material vítreo, o qual é secado e moído, constituindo-se no produto final, que contém cerca de 18% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 17% de  $\text{MgO}$ , 27% de  $\text{CaO}$  e 25% de  $\text{SiO}_2$ , sendo esses componentes quase totalmente solúveis na solução do solo, embora o produto seja insolúvel em água. O fator a ser considerado no preparo da mistura para fusão é o balanço dos componentes químicos, de modo a se garantir a obtenção de um vidro solúvel no solo (Guardani, 1982). Este balanço é expresso como o quociente entre o número de moles de oxigênio (NO) e o número de íons formadores das cadeias poliméricas, normais nos vidros (FC).

No caso do termofosfato magnesiano fundido, temos os seguintes com

ponentes como formadores de cadeia:  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  e  $B_2O_3$ . Os seguintes componentes são modificadores de cadeia:  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $Na_2O$  e  $K_2O$ . Valores do quociente NO/FC maiores que 3,5 indicam a presença de íons  $RO_4$  livres no vidro, enquanto que valores de NO/FC próximos de 3 indicam a existência de cadeias poliméricas longas. É possível obter-se termofosfato fundido com alta solubilidade quanto NO/FC situa-se em torno do valor 3,5. Valores maiores que este tornam alta a tendência à cristalização de apatita durante o resfriamento do material fundido. Por outro lado, valores menores resultam em vidro estável, com baixa solubilidade no solo.

Na produção de termofosfato magnésiano fundido, é utilizada também como critério a relação molar  $MgO/SiO_2$ , a qual deve situar-se em torno de 1, sendo, os desvios para cima ou para baixo deste valor de referência responsáveis pela maior ou menor tendência à cristalização, e pela maior ou menor solubilidade do vidro.

### 3. PRODUÇÃO DE TERMOFOSFATO POTÁSSICO EM LABORATÓRIO

A adição de potássio a um vidro do tipo descrito, através do uso de uma rocha do tipo feldspatoide, implica no fornecimento de  $SiO_2$  ao sistema por uma fonte alternativa àquelas usadas na produção de termofosfato magnésiano fundido.

Os estudos em escala de laboratório foram efetuados com rocha potássica proveniente do município de Poços de Caldas (MG), sendo constituída por minerais resultantes de transformações hidrotermais de minerais feldspatoídes (Valarelli e Guardani, 1981).

Além desta rocha potássica, foi utilizada, em testes mais recentes (Pereira, 1987), uma outra, conhecida por "verdete", do município de Cedro do Abasté (MG), uma ardósia do Grupo Bambuí, constituída essencialmente por illita-glaucônita.

A relação das matérias-primas utilizadas nos testes em laboratórios encontra-se na Tabela 1.

O desenvolvimento em laboratório compreendeu testes em forno elétrico, em cadinhos de carbono com capacidade para 100 g de amostra. Foi estudado o efeito das seguintes variáveis:

- teor de  $P_2O_5$  (entre 16 e 20%)
- teor de  $K_2O$  (até 5%)
- relação NO/FC (entre 2,6 e 3,0)
- relação molar  $\frac{MgO+CaO^*}{SiO_2}$  (entre 0,2 e 0,8)  
( $CaO^*$  representa o  $CaO$  adicionado através do uso de dolomito no preparo de amostra).

As seguintes medições foram efetuadas:

- temperaturas associadas à fusão das misturas (amolecimento e fluidificação);
- solubilidade do  $P_2O_5$  em solução de ácido cítrico, segundo o método oficial adotado no Brasil para avaliação de disponibilidade de fósforo em termofosfatos;
- solubilidade do  $K_2O$  em solução de ácido cítrico, nas mesmas condições anteriores, embora não exista, ainda para o potássio, um método oficial;
- presença de material cristalizado nos produtos, através de difração de raios-X.

A Tabela 2 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos, com relação à solubilidade dos produtos. Os seguintes aspectos devem, também, ser mencionados:

- a) O uso de rochas contendo alumino-silicatos de potássio na produção de termofosfato implica em altos de teores de  $Al_2O_3$  nos produtos (6 a 8%, enquanto o normal é cerca de 1%). Isto facilita a

ocorrência de reações de redução de fósforo, através da formação de  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  durante a fusão, em contato com o carbono do cadinho ou do revestimento de carbono no forno elétrico. Vale mencionar, também, que a experiência existente permite afirmar que o revestimento industrial mais resistente ao material aqui tratado é o carbono.

- b) O uso de dolomito, necessário para ajuste do parâmetro  $\text{NO/FC}$ , faz com que os produtos contenham teores relativamente altos de  $\text{CaO}$ , o que, além de facilitar as reações mencionadas em a), facilita também a cristalização de fluorapatita,  $\text{Ca}_5\text{F}((\text{PO}_4)_3)$ , durante o resfriamento do produto, diminuindo, assim, sua solubilidade.

Essas duas restrições foram consideradas no planejamento dos testes em escala piloto.

#### 4. TESTES EM ESCALA PILOTO

Os testes em escala piloto foram realizados em forno elétrico a arço direto, trifásico, com eletrodos de grafite e 420 kVA de potência. Foram utilizadas as seguintes matérias-primas: concentrado fosfático, rocha potássica de Poços de Caldas e serpentinito. Eliminou-se o uso de dolomito e limitou-se o teor de  $\text{K}_2\text{O}$  a 3% para evitar altos teores de  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos produtos.

Nos testes em escala piloto, um dos objetivos foi a operação do forno com o banho de material fundido coberto pela carga sólida, alimentada continuamente ao forno, pois esta prática representa economia de energia. Para isso, entretanto, a mistura de matérias-primas deve estar com granulometria tal, que permita a passagem de gases liberados na fusão. Estudos prévios realizados pelo IPT indicaram como satisfatória uma distribuição granulométrica entre 5 e 50 mm.

Foi necessário, então estudar processos de aglomeração do concentrado fosfático, pois este material apresenta-se na forma de pó fino, com partículas menores que 0,2 mm. As demais matérias-primas são listadas e classificadas na faixa granulométrica desejada.

#### 4.1 - Estudos de Aglomeração do Concentrado Fosfático

Uma vez que este representa um passo importante no sentido de viabilizar o uso de matéria-prima com granulometria fina na produção de termofosfato fundido, o IPT vem desenvolvendo estudos de aglomeração por diferentes processos: pelotização, briquetagem (seguidas ou não de calcinação) e sinterização. Tem sido testados diferentes ligantes com potencial de uso na indústria e o material aglomerado tem sido testado com relação a sua resistência ao manuseio no processo. Informações detalhadas sobre esses estudos podem ser encontradas em Nucci e Paula, 1988.

Até o presente, porém, a sinterização é a alternativa que tem produzido melhores resultados do ponto de vista técnico, sem deixar de ser viável economicamente.

Nos testes aqui relatados, foi utilizado concentrado fosfático com 36% de  $P_2O_5$ , granulado com pequenas quantidades de bentonita (1 a 2%) e sinterizada com carvão vegetal, seguindo-se a britagem e classificação do material aglomerado, com reciclo dos finos. Através do ajuste da velocidade dos gases e do teor de carvão vegetal, foi possível obter o reciclo de apenas 15% do material processado.

#### 4.2 - Testes de Fusão

O forno elétrico para os testes de fusão foi revestido internamente com pasta de carbono (diâmetro interno de 1 m). A carcaça era res

friada externamente por chuveiramento de água e não foi utilizada abóbada para fechamento superior do forno.

O resfriamento do produto ("quenching") foi feito por jatos de água provenientes de um bocal envolvente, desenvolvido no IPT, o qual permitiu a combinação dos efeitos térmico e mecânico, com a obtenção de produtos com tamanho de partícula menor que 1 mm.

As seguintes medições foram efetuadas:

- temperatura em vários pontos da parede do forno, por meio de termopares embutidos em profundidades conhecidas;
- temperatura de vazamento do produto, com pirômetro ótico;
- temperatura do "banho" de material fundido, (quando o forno era operado com banho descoberto) com pirômetro ótico;
- altura do banho, a partir do fundo do forno (pela introdução periódica de uma barra de ferro graduada);
- potência consumida pelo forno;
- voltagens e correntes nos três eletrodos;
- vazão de água para resfriamento do produto;
- vazão de água para resfriamento externo do forno;
- vazão de alimentação de mistura de matérias-primas;
- vazão média de produto (por pesagem posterior e divisão pelo tempo de vazamento);
- consumo médio de eletrodos (por pesagem posterior e divisão pelo tempo de operação).

Os testes foram divididos em duas fases: preliminar e de medição.

#### 4.2.1 - Fase Preliminar



As primeiras experiências no forno elétrico escala piloto visaram a identificação e controle de problemas técnicos que pudessem surgir nessa escala de estudos. Foram realizadas cerca de 10 experiências, com misturas com diferentes formulações, visando a obtenção de produtos com 18 a 20% de  $P_2O_5$  e 3 a 5% de  $K_2O$ .

Os problemas identificados nesta fase foram:

- a) Altas perdas de  $P_2O_5$  (cerca de 30% do total) e de  $K_2O$  (cerca de 40% do total);
- b) Ataque intenso às paredes de carbono do forno;
- c) Alto consumo específico dos eletrodos de grafite utilizados (maior que 10 kg por tonelada de produto, quando o consumo normal para termofosfato é de 5 a 6 kg por tonelada de produto);
- d) Grande liberação de fumos.

Por outro lado, o produto obtido apresentou-se totalmente vítreo, com a granulometria desejada e totalmente solúvel, indicando que o controle da temperatura de operação do forno, bem como das condições de vazamento foi eficiente.

Visando eliminar os problemas identificados, foram feitas novas experiências, nas quais limitou-se o teor de  $Al_2O_3$  na carga para cerca de 5%, de modo a diminuir a intensidade das reações químicas mencionadas no item 3, as quais seriam responsáveis tanto pelas perdas de  $P_2O_5$  como pelo ataque às paredes do forno e pelo consumo de eletrodos. Isto, no entanto, limitou a teor de  $K_2O$  calculado nos produtos em 3%. Com essas medidas, as perdas de  $P_2O_5$  caíram para cerca de 10% e o ataque às paredes do forno foi menor, embora ainda problemático. O consumo de eletrodos só diminuiu para valores toleráveis na última fase dos experimentos, quando operou-se com correntes de menor intensidade. As perdas de  $K_2O$  foram praticamente eliminadas através

da operação do forno com banho coberto pela carga sólida, aliada à diminuição do tempo de permanência do material no forno. Esta prática foi adotada na fase seguinte dos experimentos.

#### 4.2.2 - Fase de Medições

Nesta etapa dos testes operou-se com uma única composição de carga, visando a produção de termofosfato potássico com 18% de  $P_2O_5$  e 3% de  $K_2O$ .

Os primeiros testes, com duração aproximada de 6 horas cada, tiveram como objetivo a avaliação das perdas energéticas na escala de produção estudada. Para tanto, o procedimento adotado foi o seguinte:

- a) Partida do forno e alimentação de carga até formar volume suficiente de material fundido para atingir a altura desejada acima da bica de vazamento (esta permanecia fechada).
- b) Estabilização das condições no banho, com controle de temperatura e registro das temperaturas em vários pontos da parede do forno.
- c) Medição de consumo energético durante um dado intervalo de tempo, (da ordem de 2 horas) com condições de banho estabilizadas.

Em alguns testes, após a etapa c) iniciou-se a alimentação de material sólido a uma vazão previamente determinada, tentando-se equilibrar a potência fornecida ao forno de modo a permitir a formação de uma fina crosta de material parcialmente fundido sobre o banho. O objetivo destes testes foi comparar as condições anteriores com aquelas, nas quais a energia consumida pelo forno é equivalente às perdas, mais o necessário para aquecer e fundir a carga, atingindo a temperatura de operação.

A grande dificuldade foi o controle do vazamento, uma vez que as

baixas vazões utilizadas (da ordem de 0,1 kg/s) causavam entupimento da bica, pela solidificação do produto. Os valores finais encontrados indicam que as perdas de energia representam entre 60 e 70% do total consumido na operação de fusão.

Nos testes seguintes passou-se a operar com o banho coberto por uma camada de material sólido com cerca de 40 cm de espessura, fazendo-se alimentação contínua de matéria-prima sólida. Fase às dificuldades mencionadas relativas ao vazamento contínuo, este passou a ser feito de forma intermitente, a partir do momento em que o nível do banho atingia 30 cm acima da bica. A duração dos vazamentos era de cerca de 30 minutos.

A cobertura do banho com material sólido resultou na diminuição das perdas para cerca de 30% do total consumido na operação de fusão.

A última fase dos testes em escala piloto consistiu de várias campanhas com operação semi-contínua, isto é, alimentação contínua de matérias-primas e vazamento intermitente de produto, da forma descrita acima. A Tabela 3 apresenta os coeficientes técnicos obtidos.

##### 5. CONSIDERAÇÕES SOBRE A VIABILIDADE DO PROCESSO

Uma série de vantagens podem ser creditadas ao termofosfato potássico, a maioria das quais é válida para os termofosfatos em geral:

- a) tolera o uso de rochas fosfáticas menos puras e mais abundantes que aquelas atualmente utilizadas na produção de fertilizantes;
- b) independe da importação de insumos;
- c) o produto é altamente eficiente agronomicamente e contém os seguintes macro-nutrientes: P, K, Ca e Mg.

A desvantagem do processo reside no alto consumo energético, representando cerca de 30 a 40% dos custos totais de produção. Assim, a

aplicação comercial dessa tecnologia está condicionada à disponibi-  
 lidade de energia elétrica a custos compatíveis com o preço de ven-  
 da do produto. A Tabela 4 apresenta uma estimativa do investimento  
 e custo anual de produção para unidades industriais de termofosfato  
 fundido, (Cekinski et alii, 1987) para duas capacidades, 1 t/h e  
 4 t/h, e 4 casos diferentes:

Caso 1: Unidade que consome energia elétrica de uma rede de 13,2 kV  
 e rocha fosfatada já com granulometria adequada, sem neces-  
 sidade, portanto, de sinterização desta.

Caso 2: Unidade igual ao caso 1, mas com sinterização de concentra-  
 do fosfático.

Caso 3: Sem sinterização, mas consumindo energia de rede com 138 kV,  
 contemplando uma estação rebaixadora de tensão.

Caso 4: Com sinterização e com estação rebaixadora de tensão.

A rentabilidade dos processos térmicos ainda não é, nas condições  
 atuais, atraente, quando comparada a outras rotas de produção de  
 fertilizantes fosfatados. No entanto, com a perspectiva de diminui-  
 ção na disponibilidade de rocha fosfática com alta concentração, es-  
 ta alternativa tende a ser vista com maior cuidado, passando a  
 ser uma saída viável.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CEKINSKI, E. et alii. Estudo de pré-viabilidade econômica de  
 unidade industrial para produção de termofosfato magnesiano  
 fundido. B.Fertilizantes, 9(2): 2-6, jul./dez. 1987.
2. GUARDANI, R. Estudo do efeito da composição química, temperatu-  
 ra de processamento e velocidade de solidificação sobre a es-  
 trutura e solubilidade do termofosfato magnesiano fundido.  
 São Paulo, EPUSP, 1982. 79 p. (Dissertação de Mestrado).
3. GUARDANI, R. & VALARELLI, J.V. Processo de produção de termofos-

fato potássico, 10 p. 1981. (BRASIL - P.I. 8.108.511).

4. NUCCI, O. & PAULA, E.C. Aglomeração de concentrados de rocha fosfática por processos de baixo consumo energético. In: SIMPÓSIO, BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES, São Paulo, 27 a 29 de abril. Anais... São Paulo, IPT/CEFER, 1988. (No prelo).
5. PEREIRA, S.C.C. Caracterização tecnológica do verdete de Cedro do Abaeté (MG) na produção de termofosfato potássico fundido. São Paulo, EPUSP, 1987. 183 p. (Dissertação de Mestrado).
6. VALARELLI, J.V. & GUARDANI, R. Estudos experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizante. B. Fertilizantes, 3(3): 4-7, dez. 1981.

TABELA 1 - Composição química das matérias-primas utilizadas em testes de produção de termofosfato potássico em laboratório

Designação	Descrição	Composição Química (Componentes Principais)							
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Perda ao Fogo
CF	Concentrados fosfáticos (diferentes origens)	34 a 38	44 a 50		2,1 a 3	0,2 a 1	1 a 3,3	-	1 a 3
SE	Serpentinito	-	0,1	35 a 37	5 a 9	1 a 2	36 a 39	-	14 a 16
DL	Dolomito	-	30	18 a 21	-	-	0,6	-	45
RP	Rocha potássica (Poços de Caldas-MG)	-	1	0,2	4	21	56	12,5	4
VE	Verdete (Cedro do Abaeté-MG)	-	-	3	6	17	58	10	5

TABELA 2 - Resumo dos resultados dos estudos em laboratório

Formulação das Misturas					Variáveis (Valores Calculados)			Resultados		
CF	SE	DL	RP	VE	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% K <sub>2</sub> O	NO/PC	TF (°C) <sup>(1)</sup>	SP <sup>(2)</sup>	SK <sup>(3)</sup>
40	15	15	30	-	16	4	2,9	1.400	100	95
40	-	20	40	-	16	5	2,8	1.430	95	95
50	10	10	30	-	18	4	2,9	1.400	95	95
55	-	15	30	-	20	4	2,9	14	90	95
40	-	15	-	45	16	5	2,7	1.400	90	-
45	-	20	-	35	18	4	3,0	1.400	95	95

1) temperatura em que as amostras são fundidas (cerca de 100°C acima da temperatura em que as mesmas tornam-se fluidas;

2) solubilidade do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em ácido cítrico (método oficial);

3) solubilidade do K<sub>2</sub>O em ácido cítrico.

TABELA 3 - Coeficientes técnicos obtidos para a produção de termofosfato potássico

	Consumo por Tonelada de Produto com 18% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e 3% K <sub>2</sub> O
<b>1. Matérias-Primas</b>	
. concentrado fosfático (mínimo de 30% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), t	0,5
. rocha potássica (12% K <sub>2</sub> O), t	0,4
. serpentinito (33% MgO), t	0,3
. carvão vegetal, t	0,07
. bentonita, t	0,01
<b>2. Energia</b>	
. energia elétrica para fusão, KW.h	850
. energia elétrica para secagem, KW.h	100
. energia elétrica para outros fins (motores, etc)	150
<b>3. Outros Insumos</b>	
. eletrodos de grafite, kg	5
. água, m <sup>3</sup>	15



TABELA 4 - Investimento e custo de produção de termofosfato potássico (em 1.000 dólares)

Casos (1)	Investimento		Custo Anual de Produção	
	1 t/h	4 t/h	1 t/h	4 t/h
1	2.550	5.900	1.200	3.450
2	3.300	6.350	1.270	3.450
3	3.950	7.300	1.150	3.050
4	4.700	7.750	1.200	3.100

1) Ver texto, para explicação dos casos

Baseado em: Cekinski et alii, 1987

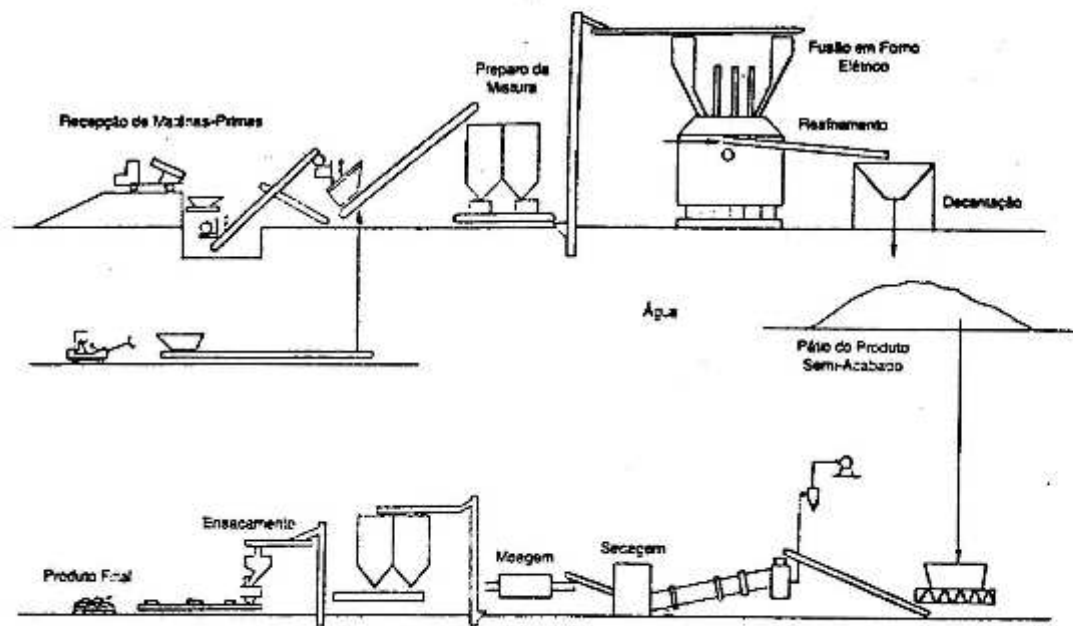


FIGURA 1 - Fluxograma simplificado do processo de produção de termofosfato fundido