

## PROCESAMIENTO DE ROCA FOSFORICA NACIONAL PARA PRODUCCION DE SUPERFOSFATO

Bernardo Fajardo P. , Héctor Lozano V.

### RESUMEN

Las exploraciones sistemáticas en busca de Rocas Fosfóricas, en el Dpto. de Boyacá, dieron como resultado el hallazgo de un área promisoría, localizada en el sinclinal de "La Conejera". Se estiman las reservas del yacimiento en cien millones de toneladas, con un contenido promedio del 23% de pentóxido de fósforo. Para el aprovechamiento de la roca como materia prima en la producción de superfosfato, es necesario concentrarla previamente al tratamiento ácido. También se estudian las variables del proceso químico, a saber: Concentración del ácido, Grado de acidulación, Temperatura del ácido y Grado de desfluoración. Se mide el progreso de la conversión del fósforo insoluble a asimilable, en función del tiempo.

### SUMMARY

A Substantial deposit of phosphate rock has been localized in the syncline "La Conejera", Department of Boyacá. The reserves have been estimated at one hundred million ton with an average concentration of 23%  $P_2O_5$ .

This material is suitable for superphosphate manufacture but a previous concentration is necessary by means of an acidic concentration process. Influence of the acid concentration and temperature has been determined and the Kinetics of the solubilization process have been studied.

## INTRODUCCION

Se considera que las posibilidades que ofrecen las tierras colombianas para el desarrollo de la agricultura y ganadería no son muy halagüeñas, en razón de que su contenido de fósforo es bastante limitado. La necesidad de importar grandes cantidades de fosfatos para la elaboración de fertilizantes, es lo que ha contribuido a que el empleo de abonos no se haya generalizado en la medida que las circunstancias lo reclaman.

De acuerdo con los estudios realizados por Minagricultura, CEPAL, La FAC y el BID, nuestros requerimientos de pentóxido de fósforo para 1.971 oscilan entre 56.000 y 135.000 toneladas y para 1.975 entre 96.000 y 178.000 toneladas. Además los suelos colombianos necesitan por lo menos 1'200.000 toneladas de abonos compuestos para alcanzar un rendimiento satisfactorio, pero apenas hemos estado consumiendo 400.000 toneladas. Esto significa, que únicamente se está atendiendo a la tercera parte de nuestras necesidades.

Los descubrimientos hechos tienen un valor excepcional desde el punto de vista de la economía de divisas. Las importaciones de fósforo para producción de abonos, en la actualidad alcanza a 5,5 millones de dólares anuales y las importaciones de ácido fosfórico destinado a otros usos llega a ser 1,5 millones de dólares anuales. Todo esto significa, que la realización inmediata de los programas de desarrollo en el renglón de los fosfatos determinará, una sustitución de divisas equivalente a 7 millones de dólares.

El presente trabajo tiene como objetivo, el de conocer la conversión de roca fosfórica de la región "La Conejera" a superfosfatos mediante procesos de aci

dulación.

## 2. DISEÑO EXPERIMENTAL.

### A. CONCENTRACION MECANICA.

El método a seguir es básicamente moler el material a un tamaño de partícula, óptima para que la liberación de componentes, alcance un máximo valor y luego poder separar los granos de fosfato y cuarzo. Así el separado que resulte más concentrado en  $P_2O_5$ , seguirá el tratamiento ácido para la elaboración del superfosfato.

1a. TRITURACION. Tiene como fin fracturar el mineral hasta un tamaño adecuado, para luego someterlo a la molienda. Se pasó el material original y se obtuvo un producto que contenía 80% de malla + 14 y 20% de malla -14.

2a. MOLIENDA. El triturado pasó a molinos de bolas, con una velocidad de 70 RPM, la cual permaneció constante y se variaron dos condiciones a saber:

1. Carga en bolas del molino (50-42-34-26 rango)
2. Tiempo de molienda (15-30-45 minutos).

3a. CLASIFICACION POR MALLAS. Los doce productos de molienda se tamizaron en la siguiente serie de mallas: 18, 25, 35, 60, 80, 100, 150 y 200. Se trabajó primero en seco y luego se suministró una pequeña corriente de agua. Determinado el peso retenido por cada malla y el contenido de  $P_2O_5$  se evalúa el mejor producto de molienda.

### B. TRATAMIENTO ACIDO.

El separado elegido (34% de  $P_2O_5$ ) es tratado con ácido sulfúrico para la producción de superfosfato. Se usa la misma cantidad de roca (500 grs), variando las condicio-

nes siguientes:

$X_1$  - Concentración del ácido ( 50-80% ).

$X_2$  - Grado de acidulación ( 85-115% ).

$X_3$  - Temperatura del ácido (20-90°C).

$X_4$  - Grado de desfluoración.

Se cuantifica el progreso de la reacción en función del tiempo, usando como medida la conversión del fósforo insoluble a asimilable.

### 3. RESULTADOS.

Todas las tablas y gráficas obtenidas durante el presente estudio aparecen en el Trabajo de Tesis presentado por Héctor Lozano Valcarcel, para optar al título de Químico (Biblioteca del Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, 1971).

### 4. CONCLUSIONES.

Un análisis de los resultados obtenidos en el presente trabajo conduce a las siguientes conclusiones:

1. La finura del producto de molienda aumenta a medida que se introduce mayor número de bolas en el molino y también con el tiempo de molienda.

2. Para el mismo período de tiempo, la concentración del  $P_2O_5$  aumenta con la carga en bola hasta un límite, y luego decrece a medida que se aumenta la carga en bolas.

3. Se observa que el porcentaje de  $P_2O_5$  incrementa con la finura de molienda hasta un cierto límite (-60 mesh) para luego decrecer a medida que la finura aumenta. Esto puede ser debido a que el apatito como es menos duro que el cuarzo, se libera diferencialmente de él en una zona de malla (-60 a -100).

4. El mejor producto de molienda, para los fines propuestos es el encontrado por molienda -III (50 bolas y 45 minutos), y Tamiz-60. Se obtiene un producto concentrado con un 34% de  $P_2O_5$  y 9,10 de Sílice. Relacionando los datos anteriores al original en la roca (23% de  $P_2O_5$  y 33,84 de Sílice) se demuestra una concentración óptima por este método.

5. La sílice que contiene la roca no se encuentra cementando los granos de apatito, sino está en forma fácilmente liberable.

6. Las condiciones más favorables de reacción son:

Acido Sulfúrico del 65%

Grado de acidulación del 110%

Temperatura del ácido de 60°C.

Tiempo de curado, 30 días.

Trabajando bajo las condiciones anotadas, se obtienen rendimientos superiores al 95% de conversión. Lo anterior en términos de % de  $P_2O_5$  asimilable en el producto arroja un (24,2 por 0,95) 23%, siendo este resultado bastante bueno para lanzar el producto al mercado.

7. El rango de concentración del ácido sulfúrico más favorable es de 60 a 70%; valores más altos o bajos disminuyen la conversión notablemente.

Es de anotar que lo anterior se debe a que variaciones en la cantidad de fase líquida, afectan directamente, ya que el calor de reacción es mayor para los ácidos concentrados y esto tiende a reducir la fase líquida, por evaporación de agua. Cuando se usa ácido sumamente concentrado, la conversión baja notablemente, debido a la carencia de fase líquida y que las partículas de roca se cubren por sulfato de calcio, él se precipita por su poca solubilidad en ácido sulfúrico concentrado. Cuando se usa ácido sulfúrico concentrado, muy diluído, la cantidad de agua es grande y la elevación de temperatura tan pequeña, que se reduce la velocidad de reacción.

7. Las variaciones por debajo de 100% en el grado de acidulación, traen como consecuencia una disminución ligera en la conversión, y los incrementos aceleran la conversión hasta un valor límite del 98,5%.

8. Existe una temperatura (60°C) óptima de ácido; pero se debe considerar que variaciones pequeñas en la temperatura inciden muy poco en el porcentaje de conversión. Para los períodos de maduramientos largos (30 días) las conversiones a diferentes temperaturas del ácido, tienden a aproximarse a un valor común, 94% de conversión. Esto es debido a que la temperatura inicial pronto llega a disiparse.

9. Es aconsejable un tiempo de reacción no inferior a 30 días, para permitir una completa reacción. Períodos más pequeños afectan en grado alto los porcentajes de conversión.

10. Después de 30 días, el grado de desfluoración se hace asintótico al valor del 52%. Por esta vía de proceso ácido es poco el desalojamiento del flúor ya que el producto final contiene 1.13% y por este contenido se hace inoperante la utilización del producto, como suplemento alimenticio directo para la industria pe-

cuaria.

## 5. RECOMENDACIONES.

Finalmente se pueden hacer las siguientes recomendaciones:

1. La roca se debe concentrar previamente al tratamiento ácido para obtener un producto con características al Superfosfato normal.
2. El esquema de la concentración mecánica es el siguiente:
  - a) Triturar el mineral hasta un tamaño de partícula entre una y media pulgada.
  - b) El material pasará luego a una trituradora de cono hasta obtener partículas menores de media pulgada.
  - c) Mediante análisis granulométrico, se debe controlar que el material triturado pase el 20% sobre malla 14 y el 80% quede retenido sobre este tamiz.
  - d) El material anterior sirve de alimento al molino tipo GEAR-London, sometiéndose a una carga de 50 bolas y 45 minutos de molienda.
  - e) Separar el producto de molienda en la siguiente serie de mallas: 35, 60, 80, 100, 150, 200. Si se quiere aumentar el porcentaje de recuperación se puede colectar en una sola fracción los tamaños 60, -80, -100, para lo cual sólo se debe utilizar el siguiente juego de mallas 60 - 150, y recoger la fracción -60 + 150, y seguir con ésta el tratamiento ácido.
3. El diagrama de flujo completo para la planta se muestra en la figura No. 25. Para reducir en costo la produc

ción se puede incluir una planta de donde se produzca  $H_2SO_4$  y trabaje en serie con la de Superfosfato.

4. Vale la pena investigar cómo influye una previa calcinación en la roca en la molienda, y por consiguiente en la concentración del  $P_2O_5$ . Se prevé que al calcinar, los óvulos de foraminíferos que contienen carbonatos en su interior, sufren alguna fragmentación, obteniéndose una mayor concentración por descomposición de los carbonatos.

5. Completar el presente trabajo con ensayos de invernadero, como también con el diseño del equipo a escala piloto. Los datos hallados pueden permitir avanzar rápidamente en los estudios anteriores.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Memorias del Ministro de Minas y Petróleos al Congreso de 1967. Imprenta Nacional de Colombia, septiembre de 1967.
2. Memorias del Ministerio de Minas y Petróleos al Congreso de 1968. Imprenta Nacional de Colombia, septiembre 1968.
3. Memorias del Ministerio de Minas y Petróleos al Congreso de 1969. Imprenta Nacional de Colombia, septiembre 1969.
4. Memorias del Ministerio de Minas y Petróleos al Congreso de 1970. Imprenta Nacional de Colombia, septiembre 1970.
5. Informe de labores realizadas en 1970 por el Instituto Nacional de Investigaciones Geológico-Mineras Imprenta Nacional, diciembre 1970.



6. Ministerio de Agricultura y Ganadería. Informe de la División de Recursos Naturales. Labores realizadas en el año de 1970. Imprenta Nacional, diciembre 1970.
7. Instituto de Fomento Industrial. Informe No.10 (1967).
8. Instituto de Fomento Industrial. Informe No.12 (1968).
9. ARANA, B. "Economía Política". Editorial Antares 1 Ed. (1971).
10. Servicio Geológico Nacional. "Boletín Geológico", Nos. 1-3- Vol.-XV. Bogotá, Colombia (1967).
11. CATHCART y ZAMBRANO F. Geological Survey Bulletin No.1272A pags. A-3-10. - Washington, (1969).
12. KASAKOV, A. V. URSS: Sci.Inst., Fertilizers and Insecto-fungicides Trans. No.-142. pags. 95-113 ( Publicado en Inglés para el XVII congreso internacional de Geología ).
13. BATEMAN, A.M. " The formation of mineral deposits" John Wiley Co., 3Ed, Cap.V (1951).
14. DEER, H y ZUSSMAN K. "Rock forming Minerals". Vol. V (1961).
15. HENDRICKS, S. B. et. al. Indus.and Engineering Chemistry, 23, 1413-1418 (1931)
16. NARAY, J y SZABO L. Krist, 75, 723 (1930)
17. NEHMEL, Z. Krist 75, 320 (1930)
18. HILL, J. et.al. Indus.and Engin Chem, 22, 1.394 (1930).
19. JACOB, L. "Phosphorus Digest", p. 7 (Abril 1931).

20. INGEOMINAS, Informe No. 1. 570.
21. TAGGART Arthur F. "Handbook of universal dressing; ore and industrial minerals" New York, Wiley, p (40-50). (1950).
22. GAUDIN A.M. "Principles of mineral dressing". New York. McGraw-Hill Book Comp. p(120-130). (1960).
23. ALLIS CHALMERS. "Grinding Mills" Vol 34(19) (1969).
24. RICHARDS and Locke. "Textbook of ore dressing". McGraw Hill Book Company p (80-120). (1964).
25. DANA-HURLBUT. "Manual de Mineralogía". Gustavo Gili S.A. Barcelona (1968). p(140-160).
26. DENVER CO. "Grinding Mills". Bulletin No. B2-B34-A (1969).
27. DENVER CO. "Laboratory Equipment". Bulletin No. LG3-B15 (1970).
28. DENVER CO. "Forced feed Jaw Crushers". Bulletin No. G12-B20 (1971).
29. KLOCKMANN F. RAMDOHR. "Engineering and Mining Journal". Vol. 42 (14) (1966).
30. STEKE, J.L. "Engineering and Mining Journal". Vol. (42) 28 (1966).
31. SPETER, M. Superphosphate, 40, 75-78, 89-94 (1969).
32. RASING, R.W.L. American, Fert. 52, 18-20 (1969).

33. WAGGAMAN, W.H. "Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers". 4Ed, Capítulos I-VI. New York, Reinhold Publishing Corp. (1962).
34. SAUCHELLI, V. "Normal Superphosphate: Chemistry and Technology". In Sauchelli, V., ed. The Chemistry and Technology of fertilizers pp20 -166 Reinhold Publishing Corp. New York (1969).
35. WAGGAMAN, W.H. y SAUCHELLI, V. "Superphosphate, its manufacture and properties". In Wagman, V.H. ed. Phosphoric Acid; Phosphates and Phosphatic fertilizers. 4Ed. pp. 80-289. Reinhold Publishing Corp., New York. (1959).
36. NUNN, R.K. y DEE, T.P. Jour, Sci. Food and Agr, 5, 257-265 (1954).
37. PARRISH, P y OLGIVIE A. "Calcium Superphosphate and compound fertilisers; Their chemistry and manufacture". 2ed. 279. pp Hutchinson's Scientific and Technical Publications, London. 1966.
38. HATFIELD, J.D. "Superphosphate: its History, Chemistry, and Manufacture" T.V.A. p. 117, Cap-V (1964).
39. National Bureau of Standards. Selected values of Chemical thermodynamics properties. US. Dept. Com. Cir 500, 1182 pp (1962).
40. TALMI, A. et.al. Indus and Engin Chem 51, 675-676 (1959).
41. TAPEROVA, A.A. Zhur, Prikl, Khim 13, 643-651 (1960)
42. KELLEY, K.K. US, Bur, Mines, Bull 371, 78 pp (1964).

43. EGAN, E.P. et al. Amer, Chem, Soc. Jour 79, 2696-2697 (1956).
44. VOGT, E.G. Amer, Inst, Chem, Engin, trans. 43, 39-40 (1947).
45. HATFIELD, J.D. et al. Indus, and Engin Chem, 51, 677-683 (1959)
46. DAHLGREN, S.E. Agr. and Food Chem, Jour 8, 411-412 (1960)
47. National Research Council. Internatl. Critical Tables 10ed. Vol. 7 p235. McGraw Hill Book Co, Inc, N. Y. (1960).
48. MARSHALL et al. Indus and Engin Chem, 32, 1631-1636 (1940).
49. YAMADA, T. et al. Sekko to Sekkai 42, 19-23 (1959)
50. KELLEY, K.K. et al. US, Bur, Mines, Tech paper 625, 73 pp (1961).
51. FOX, E.J. y HILL, W.L. Agr, and Food Chem Jour 7, 478-483 (1959).
52. FOX, E.J. y JACKSON, W.A. Farm Chem, 122 (11) 60-66 (1959).
53. DOLOMENIE, H. Internatl Superphosphate Mfrs. Assoc, Tech, Meetings, Aarhus, Denmark, Sep 19-22, Paper LE-610 (d) (4), 11pp (1955).
54. SHOELD, M. et al. Ind and Eng. Chem, 41, 1334-1337 (1949).
55. POZIN, M.E. et al. Jour Appl. Chem (USSR) 31,

693-701 (1958).

56. CHEPELEVETSKIL, M. L. y BRUTSKUS, E. B. State Scientific Technical Publishing House of Chemical Literature, Moscow (1968).
57. PHILLIPS, A. B. et al. Agr. and Food Chem. Jour 8, 310-315 (1960).
58. BRIDGER, G. L. , y KAPUSTA. E. C. Chem. 44, 1540-1546 (1952)
59. A. O. A. C. Official Methods of Analysis. pl0, Washington 1970.
60. Rock Florida phosphates Assoc. Official Methods of Analysis 1969. Florida.
61. MONDRAGON, A. "Análisis de Roca Fosfórica". LABORATORIO QUIMICO Y PROCESAMIENTO. Ingeominas; Abril/1970.