

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS CONCENTRADOS DE FOSFATOS DE MARROCOS (KHOURIBGA) E DO PERU (BAYÓVAR) NOS ENSAIOS CONTÍNUOS EM MINIPLANTA PILOTO DE ÁCIDO FOSFÓRICO

Ruberlan Gomes da Silva¹

Angela Nair Avelar¹

Sérgio Leite Rodrigues²

Roberto Correa Cerqueira³

Paul Anthony Smith⁴

Wagner Deonizete Soares¹

Clara Azevedo Mendes de Castro¹

Resumo

A presença de matéria orgânica na composição dos concentrados de fosfatos requer o uso de aditivos específicos para minimizar a geração de espuma estável e evitar a redução das taxas de filtração e das recuperações de P_2O_5 no processo de produção de ácido fosfórico. A redução da quantidade de matéria orgânica no fosfato Bayóvar foi alcançada com tratamento térmico a 450°C em forno de leito fluidizado, sendo obtido dessa forma o concentrado de fosfato Bayóvar Calcinado. Buscou-se a faixa de 1.500 a 3.000 ppm de teor de carbono orgânico, faixa esta usual em fosfatos clássicos no mercado. Três amostras dos concentrados de fosfatos, Marrocos (Khouribga), Bayóvar Não Calcinado e Bayóvar Calcinado foram avaliados em testes contínuos em miniplanta piloto. O melhor desempenho foi com Bayóvar Calcinado, enquanto que o pior desempenho foi obtido com Bayóvar Não Calcinado. As recuperações de P_2O_5 foram de 93,9%, 98,1% e 96,2%, enquanto que as taxas de filtração foram de 5,9, 10,4, e 7,5 t P_2O_5 /dia/m² nos ensaios com Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos, respectivamente. Fez-se necessário o uso de antiespumante nos ensaios com Marrocos, floculante e antiespumante nos ensaios com Bayóvar Não Calcinado e não foi necessário o uso destes aditivos nos ensaios com Bayóvar Calcinado. Os resultados mostraram que as taxas de filtração e as recuperações de P_2O_5 do Bayóvar são maiores após o tratamento térmico a 450°C com redução do teor de carbono orgânico para a faixa entre 1.500 e 3.000 ppm.

Palavras-chave: Concentrado de fosfato; Matéria orgânica; Carbono orgânico; Ácido fosfórico.

PERFORMANCE OF PERUVIAN (BAYÓVAR) AND MOROCCAN (KHOURIBGA) PHOSPHATE ROCKS BY CONTINUOUS TESTS IN A PILOT PLANT

Abstract

The organic compounds present in phosphate rocks decreases the performance of industrial phosphoric acid plant such as stable foam in the reactor and reduction in filtration rates and P_2O_5 recoveries. The organic matter content in the Khouribga phosphate from Morocco ranges from 1,500 to 3,000 ppm and the reduction of organic carbon content in the Bayóvar phosphate rock was done by thermal treatment at 450°C in batch fluid bed kiln, where Calcined Bayóvar phosphate was produced. Three samples of phosphate rock were evaluated in continuous tests in pilot plant, being Non-Calcined Bayóvar, Calcined Bayóvar and Marrocos. The results indicated that Calcined Bayóvar presented the best performance, Marrocos the intermediate values and the Non-Calcined Bayóvar the worst ones. The P_2O_5 recoveries were 93.9%, 98.1% and 96.2%, while the filtration rates were 5.9, 10.4, 7.5 t P_2O_5 /dia/m² respectively with Non-Calcined

¹ Centro de Desenvolvimento Mineral da VALE, Santa Luiza, MG, Brasil. E-mail: ruberlan.silva@vale.com

² Vale Fertilizantes, Cubatão, SP, Brasil.

³ Kemworks, Lakeland, Flórida, Estados Unidos.

⁴ P Smith Associate Ltda, Araxá, MG, Brasil.



Bayóvar, Calcined Bayóvar and Marrocos. It was necessary to use anti-foam and flocculant additives with Non-Calcined Bayóvar, just anti-foam with Marrocos and no additives at all with the Calcined Bayóvar. The results show that is possible to improve the performance of Bayóvar in the production of phosphoric acid by a thermal treatment at 450°C in order to reduce the amount of organic carbon to the range of 1,500 to 3,000 ppm.

Keywords: Phosphate rock; Organic matter; Organic carbon; Phosphoric acid.

I INTRODUÇÃO

Os fosfatos de origem sedimentar não são somente os mais importantes depósitos no mundo em volume de reserva, mas também em quantidade produzida [1]. Em particular no Peru, em uma região próxima ao litoral norte no deserto de Sechura, encontra-se a mina de Bayóvar, composta de sedimentos marinhos com reservas da ordem de 280 milhões de toneladas e contendo aproximadamente 18% de P_2O_5 [2]. Consiste principalmente de oólitos (“pellets”) de fosforito (flúor-hidroxi-carbonato apatita) disseminados em uma matriz de ganga composta de silicatos minerais (feldspatos, micas e diatomita), gesso e matéria orgânica [3,4]. O minério *Run Of Mine* de Bayóvar é processado em um circuito de beneficiamento, gerando um concentrado de fosfato contendo aproximadamente 30% de P_2O_5 [2]. A apatita é o principal mineral portador de fósforo encontrado nos concentrados de fosfatos. Esses concentrados são a matéria-prima usada na produção de ácido fosfórico através da reação com ácido sulfúrico [2,4]. A presença de carbono orgânico na composição do fosfato pode afetar o desempenho das unidades industriais produtoras de ácido fosfórico, diminuindo as taxas de filtração e a recuperação do P_2O_5 , dificultando a estabilidade operacional do processo e requerendo o uso de aditivos de elevado custo, tais como antiespumante e floculante [4-9]. O teor de carbono orgânico no concentrado de fosfato Bayóvar varia entre 5.000 a 20.000 ppm [7].

Os resultados do estudo realizado por Silva et al. [7], indicaram a possibilidade de reduzir o teor de carbono orgânico para valores menores que 500 ppm através de calcinação a 800°C, porém o alto consumo de combustível tornou essa opção economicamente inviável devido ao elevado custo associado (~35 US\$/t).

Dando continuidade ao estudo, Silva et al. [8] verificou que a realização de um tratamento térmico em uma temperatura menor (450°C) reduz o teor de carbono orgânico no concentrado de Bayóvar para a faixa de 1.500 a 3.500 ppm, faixa esta usual em fosfatos clássicos no mercado, tais como o proveniente de Marrocos. Além disso, os resultados dos ensaios contínuos em miniplanta piloto de ácido fosfórico com o Bayóvar Calcinado a 450°C mostraram que não houve a necessidade do uso de aditivos, a recuperação de P_2O_5 , assim como a taxa de filtração, foram maiores, enquanto que os consumos de insumos foram menores, quando comparado com o desempenho verificado nos ensaios com Bayóvar Não Calcinado.

Esse estudo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados dos ensaios contínuos realizados em miniplanta piloto de ácido fosfórico com os três concentrados de fosfatos, Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado (450°C) e Marrocos (Khouribga).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de 100 kg de cada um dos três concentrados de fosfatos, Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos, foram homogeneizadas e separadas em alíquotas de 4 kg. Essas alíquotas foram alimentadas na moega do dosador de sólidos da miniplanta piloto de ácido fosfórico e a alimentação do concentrado de fosfato foi aproximadamente 1 kg/h. A Figura 1 mostra um esquema ilustrativo usados nos ensaios.

2.1 Análise Química e Determinação Área Superficial Específica

O teor de matéria orgânica foi determinado por oxidação com dicromato de potássio em solução sulfúrica [10]. A análise de P_2O_5 cocristalizado no fosfogesso foi realizada usando solução de NaCl 11,7 g.L⁻¹ com pH ajustado para a faixa de 3,5 a 4,0 com solução de ácido cítrico 50% p/p. O P_2O_5 cocristalizado corresponde ao teor desse elemento fixado na estrutura cristalina do fosfogesso que é formado pelas reações que acontecem no processo de produção de ácido fosfórico. Um grama do fosfogesso foi transferido para balão volumétrico de 250 mL e foi adicionado 250 mL de solução de NaCl. A polpa foi agitada por 30 minutos e posteriormente filtrada. A leitura do teor de P_2O_5 cocristalizado no filtrado ocorreu em espectrofotômetro UV-VIS a 450 nm. O teor de P_2O_5 inatacado foi calculado pela diferença entre os resultados dos teores de P_2O_5 total e dos teores de P_2O_5 cocristalizado. O P_2O_5 inatacado corresponde ao teor desse elemento que não reagiu e foi fixado na estrutura cristalina do fosfogesso.

As determinações das áreas superficiais específicas (SSA, Specific Surface Area) dos concentrados de fosfatos ocorreram no aparelho NOVA 1000e, marca Quantachrome, que utiliza o princípio da adsorção do gás nitrogênio na superfície do sólido, através da técnica B.E.T. SSA dos fosfogessos foram realizadas no PC Blaine da ZEB ZUND MESSTECHNIK. Os métodos analíticos usados para determinação dos outros elementos são descritos por detalhes por Silva et al. [7,8].

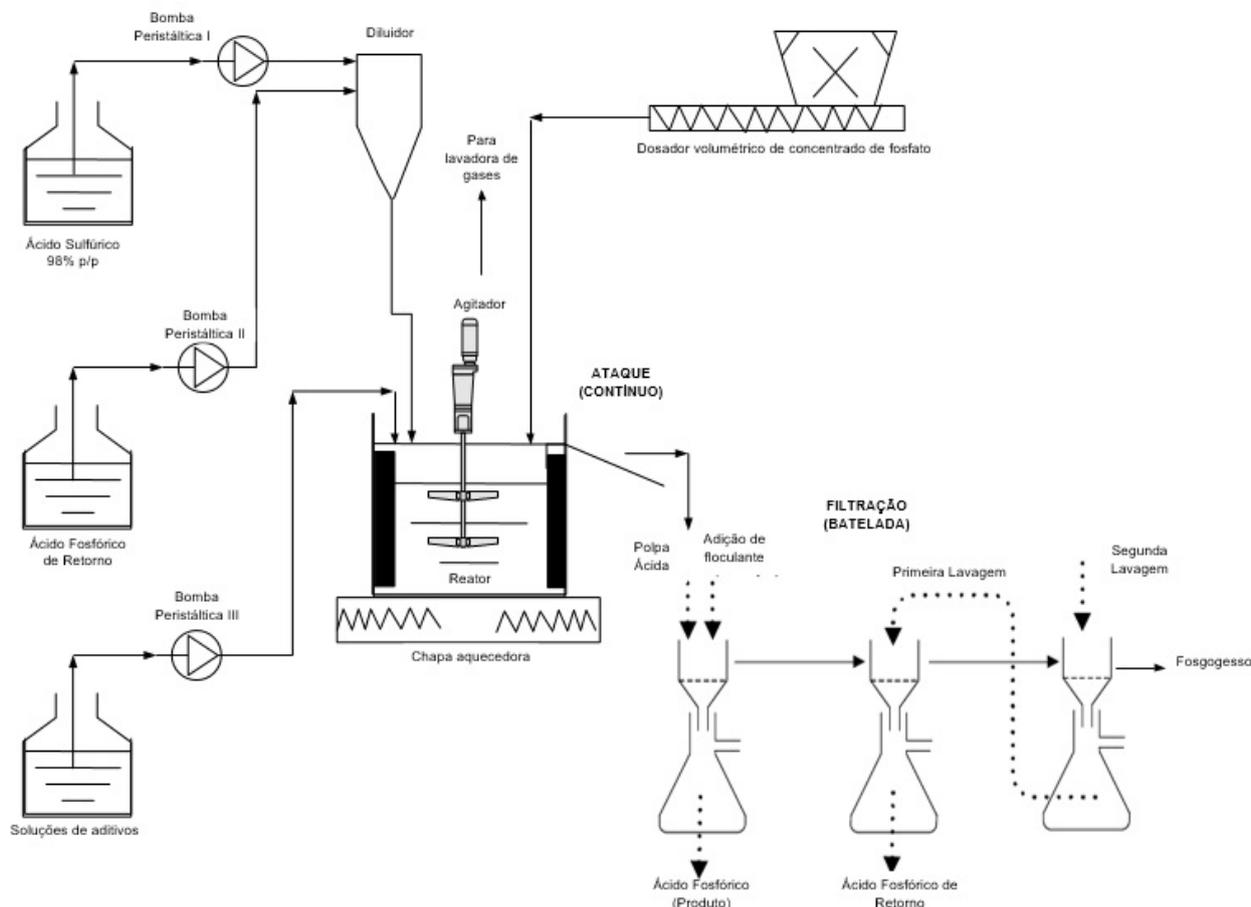


Figura 1. Esquema ilustrativo usado nos ensaios de produção de ácido fosfórico e de filtração das polpas ácidas.

2.1.1 Ensaios de filtração

Os ensaios de filtração foram realizados com funil com área seccional de $0,0096 \text{ m}^2$, com tela filtrante fornecida pela SOLAFT (Tecido Filtrante I 1363, 100% Poliéster, 5x1 Broken Twill, 1000 g/m^2 , monofilamento, $150\text{-}350 \text{ cm/ft}^2 @ 1/2'' \text{ WG}$ nominal). Os equipamentos são descritos por detalhes por Silva et al. [7,8]. Foi considerado vácuo de 400 mmHg e 500 mmHg para determinações das taxas de filtrações no filtro de correia e rotativo, respectivamente.

2.1.2 Reagentes

A amostra do concentrado de Marrocos é uma fração das 27.000 toneladas recebidas pela Vale Fertilizantes em Cajati/SP proveniente da *Office Chérifien des Phosphates* (OCP). A OCP é uma empresa pública de Marrocos e explora minas de fosfato, entre elas a de Khouribga, próximo a cidade de mesmo nome. A amostra foi identificada nesse estudo como Marrocos. Os detalhes das amostras dos concentrados de Bayóvar Não Calcinado e Calcinado são descritos por Silva et al. [7,8]. Foram usados aditivos nos ensaios contínuos na miniplanta piloto de ácido fosfórico, são eles: (i) aditivo de filtração FLONEX 912 SH fornecido pela empresa SNF do

Brasil LTDA, (ii) aditivo para complexação do flúor, caulim da empresa BRASCLAY Empresa de Mineração LTDA e (iii) aditivo antiespumante LIOVAC 1901 da MIRACEMA NUODEX Indústria Química LTDA. Foi usado ácido sulfúrico 97.5% w/w adquirido da Química Moderna.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das Amostras de Fosfatos e do Caulim

3.1.1 Análise química das matérias-primas

A Tabela 1 apresenta a composição química do concentrado de fosfato Bayóvar Não Calcinado. Observa-se que teor de carbono orgânico foi de 8.323 ppm, valor fora da faixa desejada, entre 1.500 a 3.500 ppm. A área superficial específica foi de $27 \text{ m}^2/\text{g}$. O teor de CO_2 foi de 4,8%, indicando a presença de carbonatos e/ou de francolita em sua composição. A presença de carbonatos também favorece a formação de espuma devido a liberação de CO_2 na reação desses com ácido sulfúrico. A razão mássica $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ é de 1,49. O consumo de ácido sulfúrico no processo de produção de ácido fosfórico é proporcional a razão de massa $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ [4].

A Tabela 2 mostra a composição química do concentrado de fosfato Bayóvar Calcinado. A comparação com Bayóvar Não Calcinado mostra que não ocorreram reduções nos teores de cloreto, cádmio, enxofre total, flúor e sódio. O teor de carbono orgânico total ficou entre 1.500 e 3.500 ppm. A área superficial específica foi de 19 m²/g, redução de 30% em relação ao resultado obtido com Bayóvar Não Calcinado. O teor de CO₂ foi de 4,2%, valor 12% menor que verificado no Bayóvar Não Calcinado, indicando que houve decomposição de uma pequena parte dos carbonatos, provavelmente associado ao magnésio.

A Tabela 3 apresenta a composição química do concentrado de fosfato Marrocos. Observa-se teores de flúor, P₂O₅ e CaO maiores, com razão mássica CaO/P₂O₅ maior também (1,55) e menores teores de MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, cloreto, cádmio, estrôncio, sílica, enxofre e carbono orgânico total quando comparado com Bayóvar Calcinado e Não Calcinado. A área superficial específica foi de 20 m²/g e o teor de CO₂ analisado foi 6,9%, indicando também a presença de carbonatos em sua composição.

A amostra de caulim usada nos ensaios apresentou em sua composição química: 40,8% Al₂O₃, 0,53% Fe₂O₃, 47,9% SiO₂, CaO <0,06%, MgO <0,02%, P₂O₅ <0,10% e flúor <100 ppm. A análise granulométrica do caulim mostrou que 100% das partículas estavam abaixo de 0,150 mm. Os minerais contendo sílica e alumina em suas

composições são recomendados como modificadores de hábito cristalino [10,11]. A presença de sílica solúvel auxilia na passivação do efeito corrosivo do flúor devido a complexação do flúor na forma de SiF₆⁻² [4,11].

3.1.2 Granulometria das amostras dos concentrados de fosfatos

Os tamanhos médios das partículas foram de 0,141 mm para Bayóvar Não Calcinado, 0,140 mm para Bayóvar Calcinado e 0,163 mm para Marrocos, com 42%, 41% e 52%, respectivamente, de partículas acima de 0,150 mm. Essas amostras atendem a granulometria recomendada para o fosfato alimentado na produção de ácido fosfórico, que deve conter entre 40% a 60% de partículas retidas em 0,150 mm [4].

3.1.2.1 Recuperação de P₂O₅

A quantificação das recuperações de P₂O₅ foi através do balanço de massa com os teores de P₂O₅ total dos concentrados de fosfatos e com os teores de P₂O₅ insolúveis nos respectivos fosfogessos lavados.

A Tabela 4 mostra as recuperações de P₂O₅ no ataque ou as extrações de fósforo do concentrado de fosfato por lixiviação em meio sulfúrico. Os detalhes desses cálculos

Tabela 1. Composição química do concentrado de fosfato Bayóvar Não Calcinado

P ₂ O ₅ total (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	F (%)	Cloreto (ppm)	Cd (ppm)	SrO (%)	SiO ₂ total (%)	S total (%)	Carbono orgânico (ppm)
30,18 ± 0,17	45,05 ± 0,35	0,67 ± 0,01	0,74 ± 0,01	1,20 ± 0,27	1,47 ± 0,03	0,20 ± 0,01	2,5 ± 0,1	666 ± 6	43 ± 1	0,28 ± 0,01	5,42 ± 0,31	2,11 ± 0,04	8323 ± 228

Tabela 2. Composição química do concentrado de fosfato Bayóvar Calcinado

P ₂ O ₅ total (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	F (%)	Cloreto (ppm)	Cd (ppm)	SrO (%)	SiO ₂ total (%)	S total (%)	Carbono orgânico (ppm)
30,48 ± 0,82	45,25 ± 0,55	0,66 ± 0,02	0,75 ± 0,08	1,06 ± 0,05	1,53 ± 0,22	0,19 ± 0,03	2,6 ± 0,1	691 ± 105	46 ± 3	0,27 ± 0,01	5,12 ± 0,33	2,23 ± 0,00	3452 ± 279

Tabela 3. Composição química do concentrado de fosfato Marrocos

P ₂ O ₅ total (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	F (%)	Cloreto (ppm)	Cd (ppm)	SrO (%)	SiO ₂ total (%)	S total (%)	Carbono orgânico (ppm)
32,37 ± 0,32	50,21 ± 0,27	0,55 ± 0,04	0,27 ± 0,01	0,48 ± 0,03	0,40 ± 0,02	0,07 ± 0,01	3,7 ± 0,1	242 ± 4	18 ± 1	0,11 ± 0,01	3,39 ± 0,51	0,65 ± 0,01	1734 ± 49

Tabela 4. Recuperações de P₂O₅ na etapa de lixiviação dos fosfatos Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos com ácido sulfúrico obtidos nos ensaios contínuos em miniplanta piloto

Concentrado de Fosfato	Condição de Ensaio	Perdas insolúveis no fosfogesso (% P ₂ O ₅)	Recuperações de P ₂ O ₅ nos Ataques (%)
Não Calcinado	Com caulim, antiespumante e floculante	0,94 ± 0,43	93,89 ± 2,14
Calcinado	Apenas com caulim	0,40 ± 0,05	98,09 ± 0,26
Marrocos	Apenas com antiespumante	0,80 ± 0,05	96,21 ± 0,25

foram descritos por Manar [11]. Quanto maior esses valores, mais eficiente foram as condições de extrações usadas nos ensaios contínuos. Foi usado caulim nos ensaios com Bayóvar Não Calcinado e com Bayóvar Calcinado para mitigar o efeito corrosivo do flúor. O caulim também pode influenciar positivamente na cristalização do fosfogesso [12]. As recuperações médias de P_2O_5 no ataque foram de aproximadamente 94% com concentrado de fosfato Bayóvar Não Calcinado, 98% com Bayóvar Calcinado e de 96% com Marrocos, sendo, portanto, obtida uma recuperação de P_2O_5 com Bayóvar Calcinado 4% absoluto maior em comparação com Bayóvar Não Calcinado e de 2% absoluto maior em comparação com Marrocos.

3.1.2.2 Composições dos ácidos fosfóricos e dos fosfogessos

As composições químicas dos ácidos fosfóricos e dos fosfogessos obtidos nos ensaios contínuos com Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos são apresentadas na Tabela 5 e na Tabela 6, respectivamente.

Observa-se que os teores de P_2O_5 e as densidades dos ácidos fosfóricos não apresentaram diferenças significativas e atingiram a faixa especificada para rota dihidrato, entre 25% e 29% de P_2O_5 [4]. Uma maior concentração de P_2O_5 no ácido fosfórico implica também no aumento da sua densidade e na diminuição do consumo de vapor na etapa de concentração do ácido fosfórico (48% a 54% de P_2O_5), porém impacta negativamente na estabilidade operacional do processo de produção de ácido fosfórico. O ácido fosfórico produzido com Marrocos contém maior quantidade de flúor (1,18%),

Tabela 5. Composições químicas dos ácidos fosfóricos obtidos nos ensaios com Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos

Tipo de fosfato/ Elemento analisado	Bayóvar Não Calcinado	Bayóvar Calcinado	Marrocos
% m/m			
P_2O_5 total	28,75	28,95	28,50
CaO	0,09	0,11	0,17
MgO	0,56	0,55	0,51
Fe_2O_3	0,97	0,75	0,59
Al_2O_3	0,94	0,96	0,39
SiO_2	0,03	0,04	0,56
Sulfato	3,12	1,91	2,16
F	0,37	0,41	1,18
mg.kg ⁻¹			
Cd	20	23	16
SrO	51	55	28
Cloretos	588	639	334
Carbono orgânico	804	266	472
Outras informações			
Densidade (g/cm ³)	1,334	1,345	1,333
Cd (mg/kg P_2O_5)	69	78	55
Razão mássica (P/F)	34	31	11

implicando em uma razão mássica P/F três vezes menor que Bayóvar. A razão mássica P/F é importante no uso do ácido para produção de fosfato bicálcico ou monocálcico ($CaHPO_4 \cdot xH_2O$ ou $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$).

O maior teor de sulfato no ácido fosfórico produzido com Bayóvar Não Calcinado contribuiu para a menor recuperação de P_2O_5 . Mais de 50% das perdas de P_2O_5 foram devido a cocristalização do fósforo na estrutura dos fosfogessos produzidos com Bayóvar Calcinado e Marrocos, enquanto que, no fosfogesso obtido com Bayóvar Não Calcinado, a maior parte da perda de fósforo foi devido a fósforo inatacado (81%).

As quantidades de cádmio e cloretos no ácido fosfórico produzido com Marrocos foram menores.

3.1.2.3 Distribuições dos contaminantes

As distribuições dos contaminantes Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO, SiO_2 , flúor, cádmio, cloretos, carbono orgânico, urânio, tório e SrO nos ácidos fosfóricos e nos fosfogessos produzidos com os diferentes concentrados de fosfatos são apresentados na Tabela 7.

Verificam-se quantidades maiores de ferro e de alumínio sendo direcionados para os respectivos ácidos fosfóricos produzidos com Bayóvar Não Calcinado e com Marrocos. Para o caso do ferro não houve diferença significativa entre os resultados obtidos com Bayóvar Calcinado e Marrocos, enquanto que com alumínio a quantidade direcionada para o ácido com Marrocos (87%) foi bem superior do que a obtida com Bayóvar (entre 56% e 61%). O ferro é solubilizado e forma fosfato de ferro solúvel no ácido fosfórico. Uma maior quantidade de ferro no ácido fosfórico pode impactar negativamente no atingimento da especificação química dos fertilizantes fosfato monoamônio (MAP) ou fosfato diamônio (DAP) e no desempenho operacional das respectivas unidades industriais. O MAP e o DAP são

Tabela 6. Composições químicas dos fosfogessos obtidos nos ensaios em miniplanta com Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos

Tipo de fosfato/ Elemento analisado	Bayóvar Não Calcinado	Bayóvar Calcinado	Marrocos
%			
P_2O_5 total	0,94	0,40	0,80
P_2O_5 cocristalizado	0,23	0,21	0,56
CaO	30,33	31,21	31,36
MgO	0,03	0,02	<0,02
Fe_2O_3	0,11	0,04	<0,04
Al_2O_3	0,46	0,32	<0,15
SiO_2	3,22	2,24	1,20
Outras informações			
Densidade real (g/cm ³)	2,37	2,38	2,36
SSA Blaine (cm ² /g)	3190	2090	1322
P_2O_5 cocristalizado/ P_2O_5 total (%)	19	53	70

produzidos a partir da reação química entre amônia (NH₃) e ácido fosfórico (H₃PO₄) [13, 14].

Aproximadamente 100% do magnésio alimentado nos fosfatos são direcionados para os respectivos ácidos fosfóricos. Uma maior parte da SiO₂ é direcionada para o ácido fosfórico produzido com Marrocos (19%) e apenas 1% no caso de Bayóvar Não Calcinado.

Boa parte do flúor evola do reator e pode ser coletado em um sistema de lavagem com água. Esses gases ricos em flúor, HF e/ou SiF₄, são formados através das reações entre o flúor presente na estrutura da apatita com ácido sulfúrico e da sílica reativa (principalmente silicatos) com ácido fluorídrico (HF) gerado [1, 4]. Observa-se que uma maior quantidade do flúor alimentado no fosfato de Marrocos é incorporada na composição do ácido fosfórico, o que explica a menor razão mássica P/F na composição desse ácido (ver Tabela 5).

Não há liberação dos cloretos na forma de gases, sendo esses fixados na solução de ácido fosfórico na forma de íons cloretos. O aumento da concentração de íons cloretos no ácido fosfórico poderá implicar em maiores taxas de corrosão e diminuição na vida útil dos equipamentos metálicos.

O estrôncio forma sulfato de estrôncio insolúvel, justificando as baixas distribuições desse elemento para os ácidos fosfóricos. Enquanto que a maior parte da matéria orgânica é direcionada para os respectivos fosfogessos.

3.1.2.4 Taxas de filtrações

A Tabela 8 apresenta as taxas de filtração em toneladas de P₂O₅ por dia por m² de área efetiva. Esses resultados foram calculados a partir dos ensaios de filtração a vácuo

realizados com as polpas ácidas produzidas com Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos. Foram considerados filtro de correia com ciclo efetivo de filtração de 45 s e vácuo de 400 mmHg e filtro rotativo com ciclo efetivo de 150 s e vácuo de 500 mmHg, condições geralmente verificadas nesses tipos de filtros comerciais. As melhores taxas de filtração foram obtidas nos ensaios com Bayóvar Calcinado e as menores com Bayóvar Não Calcinado. A taxa de filtração com Bayóvar Calcinado foi 76% maior que a obtida com Bayóvar Não Calcinado e 39% maior que a de Marrocos.

3.1.2.5 Parâmetros de processos obtidos nos ensaios

A Tabela 9 apresenta alguns os parâmetros de operação em cada condição com os concentrados de fosfatos Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos.

O teor de P₂O₅ no ácido fosfórico de retorno ou reciclado ao reator variou entre 14% e 18% e densidade entre 1,160 e 1,210 g/cm³ a ~40°C, faixa também verificadas em operações industriais.

O teor de sólido na polpa ácida não sofreu variação significativa e o teor de sulfato total no ácido fosfórico foi maior nos ensaios com Bayóvar Não Calcinado (3,12%). O motivo desse maior teor de sulfato com Bayóvar Não Calcinado foi à necessidade de melhorar a cristalização do fosfogesso e, conseqüentemente, aumentar a taxa de filtração, porém tendo como conseqüência a diminuição da

Tabela 7. Distribuições dos contaminantes no ácido produto e no fosfogesso dos ensaios contínuos em miniplanta com os diferentes concentrados de fosfato (%)

Tipo de fosfato/ Elemento	Ácido Fosfórico			Fosfogesso		
	Bayóvar Não Calcinado	Bayóvar Calcinado	Marrocos	Bayóvar Não Calcinado	Bayóvar Calcinado	Marrocos
Fe ₂ O ₃	89	97	100	11	3	0
Al ₂ O ₃	56	61	87	44	39	13
MgO	99	98	100	1	2	0
SiO ₂	1	1	19	99	99	81
Flúor	17	16	38	N.D.	N.D.	N.D.
Cd	62	62	100	38	38	0
Cloretos	100	N.D.	100	0	N.D.	0
Carbono orgânico	2	3	12	98	97	88
SrO	2	2	3	98	98	97

N.D.: Não disponível

Tabela 8. Taxas de filtração em filtro de correia e filtro rotativo dos ensaios contínuos em miniplanta com concentrados de fosfato Bayóvar Não Calcinado, Calcinado e Marrocos (tP₂O₅/m²/dia)

Filtro de Correia (45 s de ciclo efetivo e 400 mmHg de vácuo)			Filtro Rotativo (150 s de ciclo efetivo e 500 mmHg de vácuo)		
Bayóvar Não Calcinado	Bayóvar Calcinado	Marrocos	Bayóvar Não Calcinado	Bayóvar Calcinado	Marrocos
5,9 ± 0,4	10,4 ± 1,0	7,5 ± 0,4	3,6 ± 0,3	6,4 ± 0,6	4,6 ± 0,3

recuperação de P_2O_5 devido ao aumento da perda de P_2O_5 inatacado no fosfogesso (ver Tabela 4).

As temperaturas das polpas ácidas foram mantidas em torno de $78^\circ C$, que se encontra dentro da região da rota de processo dihidrato, rota de processo mais usada na produção de ácido fosfórico [4].

Os tempos de operação com Bayóvar Calcinado e com Marrocos foram menores, 63h e 52h, respectivamente, devido ao fato da maior facilidade em estabilizar as condições operacionais da miniplanta com esses concentrados. Nesses intervalos de tempo foram obtidos dados de processo suficientes que permitiram avaliar os ensaios. Foi necessário um tempo maior para estabilização da miniplanta no ensaio com Bayóvar Não Calcinado.

Os tempos de residências médios não apresentaram diferenças significativas, sendo de $4,2 \pm 0,2$ h com Bayóvar Não Calcinado, $3,8 \pm 0,1$ h com Bayóvar Calcinado e $3,6 \pm 0,1$ h com Marrocos. Os tempos de residência foram determinados considerando o volume útil do reator (9 litros), os fluxos mássicos e os teores de CaO nos concentrados de fosfatos, as densidades e os teores de sólidos das polpas ácidas. A maior produção de fosfogesso por tonelada de P_2O_5 produzido foi com Bayóvar Não Calcinado devido menor recuperação de P_2O_5 no ataque.

3.1.2.6 Consumos específicos de insumos

A Tabela 10 apresenta os consumos específicos do antiespumante LIOVAC 1901, floculante FLONEX 912, ácido sulfúrico (100% H_2SO_4), caulim e do respectivo concentrado de fosfato. Foi necessário o consumo dos aditivos antiespumante e floculante nos ensaios com

Bayóvar Não Calcinado e de apenas antiespumante com Marrocos. O ensaio com Bayóvar Calcinado não necessitou do consumo de antiespumante e floculante. O consumo de antiespumante com Bayóvar Não Calcinado e Marrocos foi necessário devido a formação de espuma estável que dificultava a alimentação do fosfato na parte superior do reator. O consumo de antiespumante com Marrocos foi aproximadamente 72% menor que o verificado com Bayóvar Não Calcinado.

O menor consumo específico de fosfato foi verificado nos ensaios contínuos com concentrado de fosfato Marrocos devido ao maior teor de P_2O_5 em sua composição e uma recuperação intermediária de P_2O_5 no ataque (96,21%), enquanto que o maior consumo de fosfato foi com Bayóvar Não Calcinado. O maior consumo de ácido sulfúrico foi observado no ensaio com Marrocos pelo fato da maior razão mássica CaO/ P_2O_5 em sua composição. Os consumos dos insumos foram realizados considerando recuperação de P_2O_5 de 99,0% na etapa de filtração e perda industrial de P_2O_5 de 1,5%.

3.1.2.7 Variações dos principais parâmetros de processo

Os gráficos mostrados na Figura 2a, b e c mostram as variações das recuperações de P_2O_5 no ataque ou na lixiviação do concentrado de fosfato com ácido sulfúrico, os teores de P_2O_5 insolúveis nos fosfogessos e as taxas de filtração no filtro correia, ciclo efetivo de 45 e vácuo de 400 mmHg, verificados nos ensaios contínuos realizados com o Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos.

Tabela 9. Parâmetros de operação com os concentrados de fosfato Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos

Condição de operação / Tipo de concentrado de fosfato	Bayóvar Não Calcinado	Bayóvar Calcinado	Marrocos
Tempo de operação (h)	100	63	52
Volume específico (m^3/t CaO/dia)	0,91	0,99	0,93
Tempo de residência (h)	4,2	3,8	3,6
P_2O_5 no ácido do ácido fosfórico de retorno (%)	18,17	14,65	15,15
Densidade do ácido fosfórico de retorno (g/ml $\sim 40^\circ C$)	1,207	1,170	1,163
Teor de sólidos na polpa ácida (%)	34,79	33,82	34,52
Densidade polpa ácida (g/ml $\sim 60^\circ C$)	1,556	1,551	1,555
$CaSO_4 \cdot 2H_2O / P_2O_5$ produzido (t/t)	5,2	4,8	5,2

Tabela 10. Consumos específicos nos ensaios com Bayóvar Não Calcinado, Bayóvar Calcinado e Marrocos

Consumos específicos/Tipo de concentrado de fosfato	Bayóvar Não Calcinado	Bayóvar Calcinado	Marrocos
Antiespumante 100% (kg/t concentrado de fosfato)	5,35	0	1,53
Floculante 100% (kg/ t concentrado de fosfato)	0,023	0	0
Caulim (kg/t concentrado de fosfato)	16,27	16,43	0
Ácido sulfúrico 100% (t/t P_2O_5 produzido)	2,940	2,715	3,035
Concentrado de fosfato Bayóvar (t/t P_2O_5 produzido)	3,612	3,399	3,293

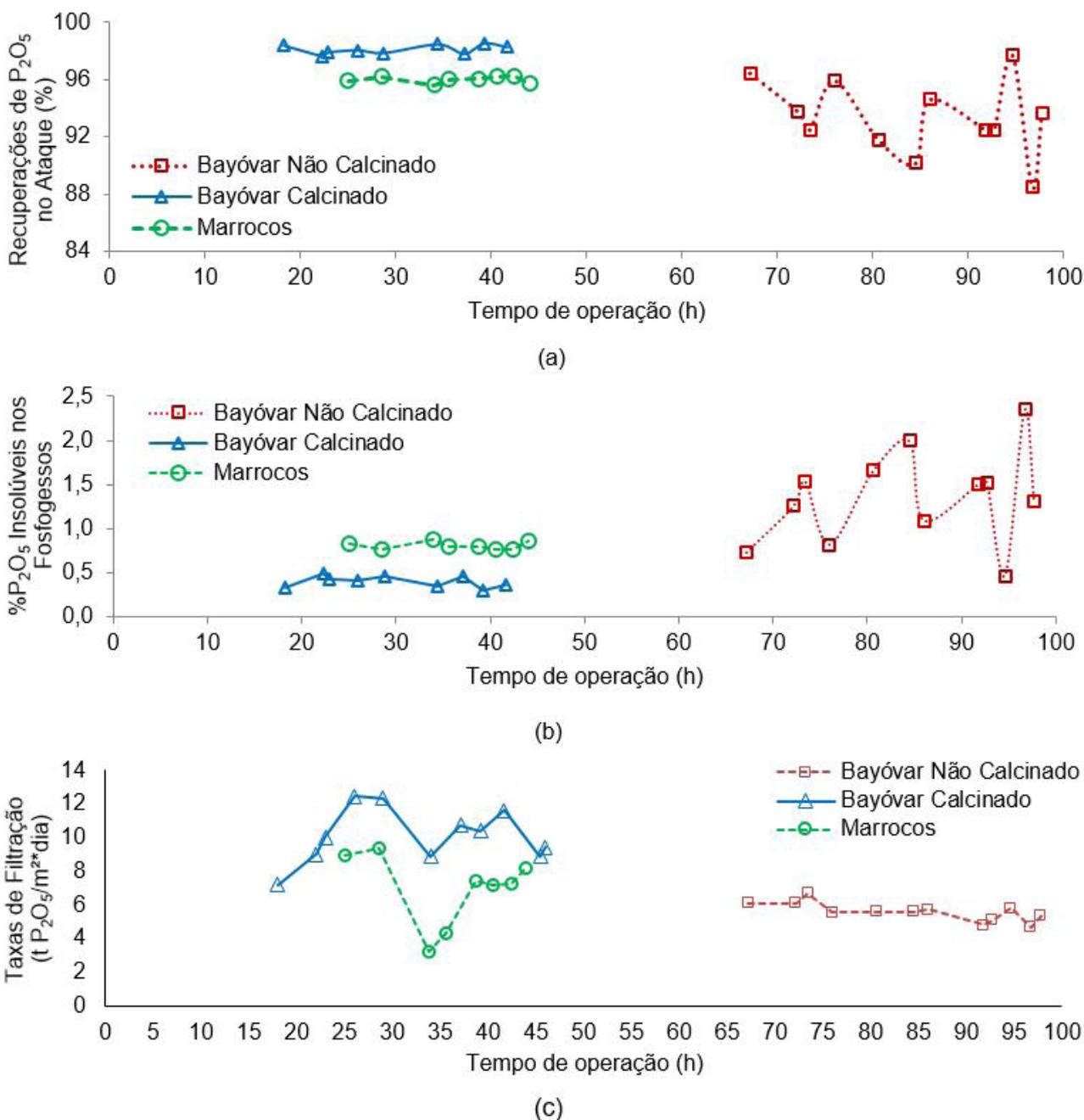


Figura 2. Recuperações de P_2O_5 no ataque (a), teores de P_2O_5 insolúveis nos fosfogessos (b) e taxas de filtração (c) em diferentes tempos de operação.

3.1.2.8 Fotos dos cristais de fosfogessos

As fotos dos cristais de fosfogessos produzidos com os concentrados de fosfatos Bayóvar Não Calcinado (3a e 3b), Bayóvar Calcinado (3c e 3d) e Marrocos (3e e 3f) são apresentados na Figura 3. Observa-se a presença de cristais de fosfogesso no formato agulha, com menores dimensões

e razões largura/comprimento nos fosfogessos produzidos com Bayóvar Não Calcinado. O tipo rômbo, de maiores razões largura/comprimento, é observado nos fosfogessos obtidos com Bayóvar Calcinado, enquanto cristais tipo clusters, com crescimento em várias direções, nos fosfogessos com Marrocos. Cristais de maiores dimensões ou no formato tabular implicam em maiores altas taxas de filtração [4].

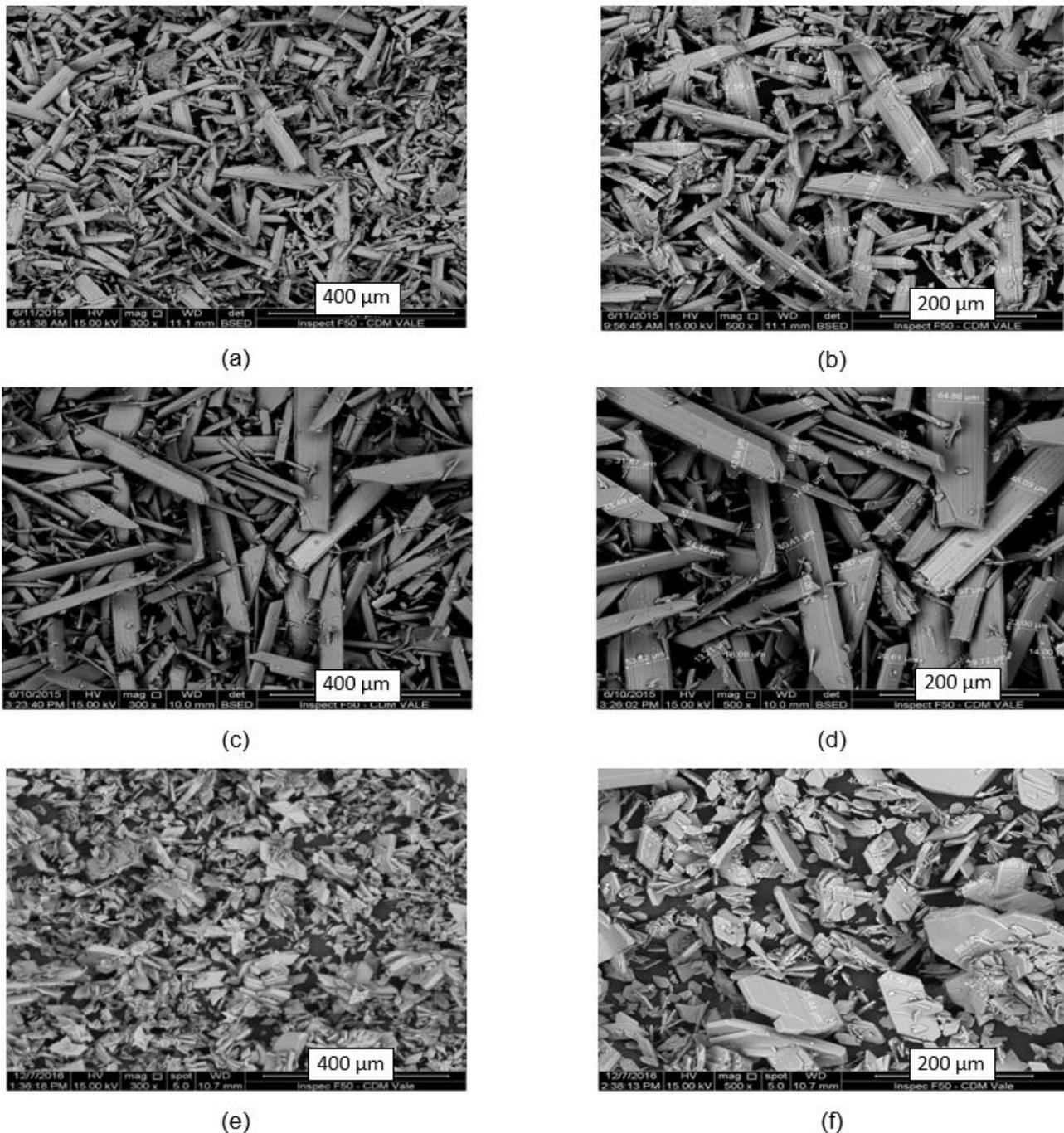


Figura 3. Fotos dos cristais dos fosfogessos obtidos nos ensaios pilotos com concentrado de fosfato Bayóvar Não Calcinado (a) e (b), Bayóvar Calcinado (c) e (d) e com Marrocos (e) e (f).

3 CONCLUSÕES

Para um mesmo volume específico ($\sim 1,50 \text{ t P}_2\text{O}_5/\text{m}^3/\text{dia}$), o concentrado de fosfato Bayóvar Calcinado apresentou melhor recuperação de P_2O_5 e maior taxa de filtração no processo de produção de ácido fosfórico. A menor recuperação de P_2O_5 e a menor taxa de filtração foram

obtidas nos ensaios com concentrado de fosfato Bayóvar Não Calcinado. A comparação dos resultados obtidos nos ensaios contínuos com Bayóvar Calcinado com os de Marrocos mostra que a recuperação de P_2O_5 com Bayóvar Calcinado foi 1,9% maior em valores absolutos (98,1% versus 96,2%), a taxa de filtração foi 39% maior (10,4 versus 7,5 $\text{t P}_2\text{O}_5/\text{dia}/\text{m}^2$) e a produção específica de fosfogesso

foi menor (~4,8 versus 5,2 CaSO₄·2H₂O/t P₂O₅ produzido). As concentrações de P₂O₅ nos ácidos produtos foram próximas, em torno de 28,5%. Apenas os concentrados de fosfatos Bayóvar Não Calcinado e de Marrocos requereram a adição de aditivo antiespumante.

Os consumos de antiespumante LIOVAC 1910 foram respectivamente de 5,4 kg e de 1,5 kg por t de concentrado de fosfato Bayóvar Não Calcinado e Marrocos. Foi consumido 23 g de floculante por tonelada de concentrado de fosfato Bayóvar Não Calcinado. Foi mais fácil estabilizar os parâmetros de processo nos ensaios realizados com Bayóvar Calcinado e Marrocos. O menor consumo específico de concentrado de fosfato (3,293 t/t P₂O₅ produzido) e o maior consumo de ácido sulfúrico (3,035 t / t P₂O₅ produzido) foram verificados nos ensaios com Marrocos. Esses consumos foram respectivamente de 3,399 e 2,715 t/t P₂O₅ produzido nos

ensaios com Bayóvar Calcinado e de 3,612 e 2,940 t/t P₂O₅ produzido com Bayóvar Não Calcinado.

Devido aos melhores resultados obtidos com Bayóvar Calcinado, recomenda-se a realização de ensaios contínuos de calcinação a 450°C com Bayóvar Não Calcinado com o objetivo de obter parâmetros de processo, definir o melhor tipo de calcinador e estimar o custo operacional e de capital, além da realização de ensaios contínuos em Unidade Industrial com o Bayóvar Calcinado para validação dos resultados obtidos em escala piloto.

Agradecimentos

Os autores agradecem a VALE e a VALE FERTILIZANTES, especialmente a Patrice Mazzoni e Keila Gonçalves, por permitirem a publicação desse estudo.

REFERÊNCIAS

- 1 Santos ID, Rodrigues SL, Siqueira JO, Monte MBM, Dutra AJB. Effect of partial oxidation of organic matter on cadmium leaching from phosphate. *Minerals Engineering*. 2016;99:67-75.
- 2 Balduino RO, Martins M, Rodrigues MVT, Leal LS Fo. Influence of temperature, water quality and collector type on flotation performance of a peruvian phosphate ore. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2013;7:351-355.
- 3 Abdel-Zaher MA. Physical and thermal treatment of phosphate ores - an overview. *International Journal of Mineral Processing*. 2008;85:59-84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2007.09.001>.
- 4 Becker P. Phosphate and phosphoric acid, Marcel Dekker, INC., New York, EUA, 585p. 1983.
- 5 Boumrijel I, Amor HB, Chtara C. Effect of calcinated and activated perlite on improving efficiency of dehydrate process for phosphoric acid. *International Journal of Mineral Processing*. 2013;125:112-117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2013.10.005>
- 6 Mair A, Florence A. Thermal treatment of rock. Patent 4.702.896. Tennessee Valley Authority. Muscle Shoals, Ala 1986.
- 7 Silva RG, Avelar A, Brito J, Smith PA, Soares WG. Redução do teor de carbono orgânico no concentrado de fosfato Bayóvar para produção de ácido fosfórico. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2016. In press. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1018>.
- 8 Silva RG, Rodrigues SL, Correa R, Smith PA, Soares WG, Avelar AN. Adequação do teor de carbono orgânico total no concentrado de fosfato Bayóvar por calcinação em baixa temperatura e avaliação do desempenho na produção de ácido fosfórico em testes contínuos em planta piloto. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2017;14(4):332-339. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1226>
- 9 Zeineb O, Hedi BA, Jeday MR, Ckeker C. Kinetic study of the catalytic decomposition of H₂O₂ in phosphoric acid medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015;40:1278-1282.
- 10 Wimberley J. Determination of low concentrations of organic carbon in phosphoric acid and phosphate rock. *Analytica Chimica Acta*. 1970;52:142-145.
- 11 Manar S. Increasing the filtration rate of phosphor-gypsum by using mineral additives. SYMPHOS 2015", 3rd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry. *Procedia Engineering*. 2016;138:151-163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.073>.
- 12 Theys T, Roblin B. Crystal habit modification in wet process phosphoric acid production. In: IFA Technical Conference; 2002.
- 13 Mazzilli BP, Saueia CHR. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2006;89(3):229-239.
- 14 United Nations Industrial Development Organization. International Fertilizer Development Center. Fertilizer manual. 3rd ed. Vienna: UNIDO; 1998.

Recebido em: 16 Jun. 2017

Aceito em: 16 Out. 2017