

REDUÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO NO CONCENTRADO DE FOSFATO BAYÓVAR PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO*

Ruberlan Gomes da Silva¹
Angela Nair Avelar¹
João de Brito²
Paul Anthony Smith³
Wagner Deonizete Soares¹

Resumo

Os concentrados de fosfato são largamente utilizados industrialmente na produção de ácido fosfórico e de fertilizantes fosfatados. Esses concentrados apresentam teores de P_2O_5 total entre 29% a 38% e podem conter impurezas que podem afetar o desempenho dos processos industriais e a qualidade dos produtos. Entre tais impurezas, se destaca o carbono orgânico, presente principalmente nos fosfatos de origem sedimentar, que provoca a redução das taxas de filtração e a formação de espuma estável no reator. Em algumas unidades industriais são usados aditivos específicos para diminuir a geração de espuma no reator e para sedimentar a matéria orgânica suspensa, implicando em aumento nos custos de produção. Os ensaios de calcinação realizados em forno rotativo e de leito fluidizado indicaram reduções significativas dos teores de carbono orgânico, sendo mais eficiente o forno de leito fluidizado. Foi verificado aumento de 9% nos teores de P_2O_5 e de outras impurezas, tais como, cloretos, fluoretos, cádmio, sódio, estrôncio, sílica e magnésio, nos concentrados de fosfato calcinados devido à perda de massa ocorrida pela redução dos teores de carbonatos. Os teores de enxofre na forma de sulfetos reduziram em torno de 90%, sem que ocorresse a redução nos teores de enxofre total. As áreas superficiais específicas, determinadas pela técnica B.E.T., reduziram bastante nos concentrados de fosfatos calcinados (31 m²/g na amostra não calcinada para em torno de 5 m²/g na amostra calcinada). O estudo engloba a definição, em escala de batelada, da melhor condição de calcinação (<500 ppm de carbono orgânico) do concentrado de fosfato Bayóvar e comparação dos principais parâmetros de processo de produção de ácido fosfórico por meio dos ensaios contínuos em miniplanta piloto.

Palavras-chave: Concentrado de fosfato; Calcinação; Carbono orgânico; Rocha fosfática; Bayóvar; Ácido fosfórico.

REDUCTION OF ORGANIC CARBON IN THE PHOSPHATE ROCK TO PRODUCTION OF PHOSPHORIC ACID

Abstract

The phosphate rock is largely utilized in the manufacture of wet-process phosphoric acid and phosphate fertilizers. The total P_2O_5 contents in the phosphate rock vary between 29% w/w to 38% w/w and contain impurities that can affect the performance of industrial plants and the quality of products. It has long been known that the residual organic matter in such sedimentary phosphate rock may cause stable foaming and reduction of filtration rate during such phosphoric acid manufacture. In some industrial plants are used some additives to destabilize the foaming and to improve the filtration rate, but these additives increase the cost production. The batch tests carried out in rotary and bed fluidized kilns show significant reduction of the organic carbon content in the calcinated phosphate rock, being more efficient the bed fluidized kiln. The P_2O_5 and impurities, such as, chlorides, fluorines, cadmium, sodium, strontium, silica and magnesium mass contents increase 9% in the calcinated Bayóvar phosphate rock due to the mass loss or reduction of carbonate content. The sulfur,

* Uma versão deste trabalho foi apresentada no Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, XXVI, Poços de Caldas, MG, Brasil, 18 a 22 de outubro de 2015.

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

² Vale Fertilizantes, Cajati, SP, Brasil.

³ P Smith Associate Ltda, Araxá, MG, Brasil.



expressed as sulfides mass content, decreases about 90% and the total sulfur mass content not vary, indicating that the sulfides were oxidized by the air. The specific surface area, measured by B.E.T. technic, or SSA BET, decrease significantly in the calcinated phosphate rock (from 31 m²/g in the not calcinated sample to 5 m²/g in calcinated). The study shows the definition of best calcination process parameters to calcine the Bayóvar phosphate rock, in batch rotary and bed fluidized kilns, in order to reduce the organic carbon (less 500 ppm) and compare the main wet-phosphoric process parameters measured during operation with not calcinated and calcinated Bayóvar phosphate rock in a continuous mini pilot plant.

Keywords: Phosphate rock calcination; Calcination; Organic carbon; Phosphate rock; Bayóvar; Phosphoric acid.

I INTRODUÇÃO

O depósito de Bayóvar foi descoberto em 1955 durante investigações para as indústrias petrolíferas. Está localizado no deserto de Sechura, na Província de Sechura, Departamento de Piura, a aproximadamente 120 km do sul da cidade de Piura, a 40 km do porto de Bayóvar e a 1000 km ao norte da capital do país, Lima. O projeto Bayóvar é considerado um recurso de classe mundial com produção estimada de 3,9 milhões de toneladas por ano de concentrado de fosfato com 29-30% de P₂O₅ e é constituído por sete camadas principais separadas por 6 intercamadas. Os concentrados de fosfato são largamente utilizados industrialmente na produção de ácido fosfórico e de fertilizantes fosfatados, sendo essenciais para o setor agropecuário [1]. A presença de carbono orgânico no concentrado de fosfato Bayóvar (entre 0,4% a 1,2%), quando usado na produção de ácido fosfórico e sem adição de aditivos específicos, reduz a taxa de filtração e a capacidade de produção das unidades industriais [2,3], além de implicar em coloração escura dos fertilizantes produzidos a partir do ácido fosfórico e do subproduto do processo, fosfogesso (CaSO₄·2H₂O, rota dihidrato). Para uma mesma área de filtração, o custo de produção é reduzido com o aumento da taxa de filtração [4]. O fosfogesso é depositado em pilhas e pode ser usado na fabricação de cimento ou como corretivo de solo. Os objetivos desse estudo foram avaliar, em escala de laboratório, as melhores condições de calcinação e tipo de forno mais adequado para redução do teor de carbono orgânico para abaixo de 500 ppm, acompanhar as tendências dos teores de cádmio, flúor, sódio e cloro no concentrado de fosfato Bayóvar calcinado e comparar o desempenho dos concentrados de fosfatos Bayóvar não calcinado e calcinado na produção de ácido fosfórico através dos ensaios contínuos em miniplanta piloto.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra do concentrado de fosfato Bayóvar foi inicialmente homogeneizada e quarteada em alíquotas de 4 kg. Os ensaios nos fornos foram realizados em batelada, cada uma com 400 gramas de amostra. Foram usados aproximadamente 100 kg de cada amostra nos ensaios contínuos na miniplanta piloto de ácido fosfórico, com duração total de aproximadamente 100 horas (~1 kg/h de

concentrado de fosfato). Os ensaios contínuos em miniplanta piloto foram realizados com concentrado de fosfato não calcinado em três condições, (i) sem adição de Caulim e com adição do LAS (Linear Alquilbenzeno Sulfonado), (ii) com adição de Caulim e com adição do LAS e (iii) sem adição do Caulim e sem adição do LAS, e com duração total de 94 horas, enquanto que com concentrado de fosfato calcinado foram testadas quatro condições, (i) sem adição de Caulim e com adição de LAS, (ii) sem adição de caulim e com adição de metade da dosagem do LAS inicial, (iii) com adição de Caulim e com adição da metade do LAS inicial e (iv) sem adição de Caulim e sem adição do LAS e com duração total de 106 horas.

2.1 Métodos Analíticos

As análises químicas dos teores de P₂O₅, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, Cd e SrO foram obtidos pelo equipamento analítico ICP-OES (Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado), sendo a abertura das amostras por fusão com carbonato e metaborato de sódio para determinação de P₂O₅, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, e SiO₂ e tratamento prévio com ácido nítrico para Cd e SrO. Os teores de cloretos foram determinados por titulação com nitrato de prata, sulfato por precipitação com BaCl₂, enxofre total por combustão direta e leitura em infravermelho LECO, Na₂O e K₂O leitura também no ICP-OES e solubilização das amostras com ácido nítrico e ácido fluorídrico, carbono orgânico por oxidação com dicromato de potássio em solução sulfúrica [5] e flúor por eletrodo de íons específicos. As composições mineralógicas das amostras foram determinadas por difração de raios X, microscópio eletrônico de varredura (MEV) e QEMSCAN, onde foram avaliadas a composição modal e suas associações mineralógicas. A determinação da área superficial específica (SSA BET) foi realizada 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. Os teores de CO₂ foi medido pela solubilização da amostra em ácido clorídrico e medição do volume de gás desprendido.

2.2 Equipamentos

Os ensaios de calcinação foram realizados no forno rotativo da ANALÓGICA Instrumentação e Controle com retorta de mulita, diâmetro interno de 60 mm, rotação

máxima de 5 rpm, sem *lifts* internos e sem injeção de ar e no forno de leito fluidizado FORTLAB Indústria de Fornos Elétricos LTDA. Os ensaios contínuos em miniplanta piloto de ácido fosfórico foram executados em um reator fabricado em aço 304 L, monocuba com volume útil de 9 litros e com volume específico de 1,5 m³/t P₂O₅/dia, teor de sulfato total no ácido produzido entre 1,4% a 1,8%, 32% a 34% de sólidos e 24,0% a 27,0% de P₂O₅ no ácido produzido. A dosagem volumétrica de sólidos foi realizada pelo equipamento da BRABENDER modelo DSR28 com precisão de ±3%. Foram usadas bombas peristálticas da MASTERFLEX e da WATSON MARLOW para dosagens dos reagentes líquidos, com precisões de ±4%. Os ensaios de filtração foram realizados com funil com área seccional de 0,0096 m² com

tela filtrante fornecida pela Albany International (Filtration Media Style I 363).

2.3 Reagentes

A amostra de concentrado de fosfato Bayóvar usada no estudo foi produzida na Unidade Industrial da Vale no Peru a partir do beneficiamento dos minérios extraídos das camadas 1 a 7, sendo 2 partes em massa do minério extraídos das camadas 1 a 5 e de 1 parte em massa do minério extraído das camadas 6 e 7. A Figura 1 e a Figura 2 mostram respectivamente as representações das sete camadas de minério e o diagrama de blocos do beneficiamento do minério ROM [6].

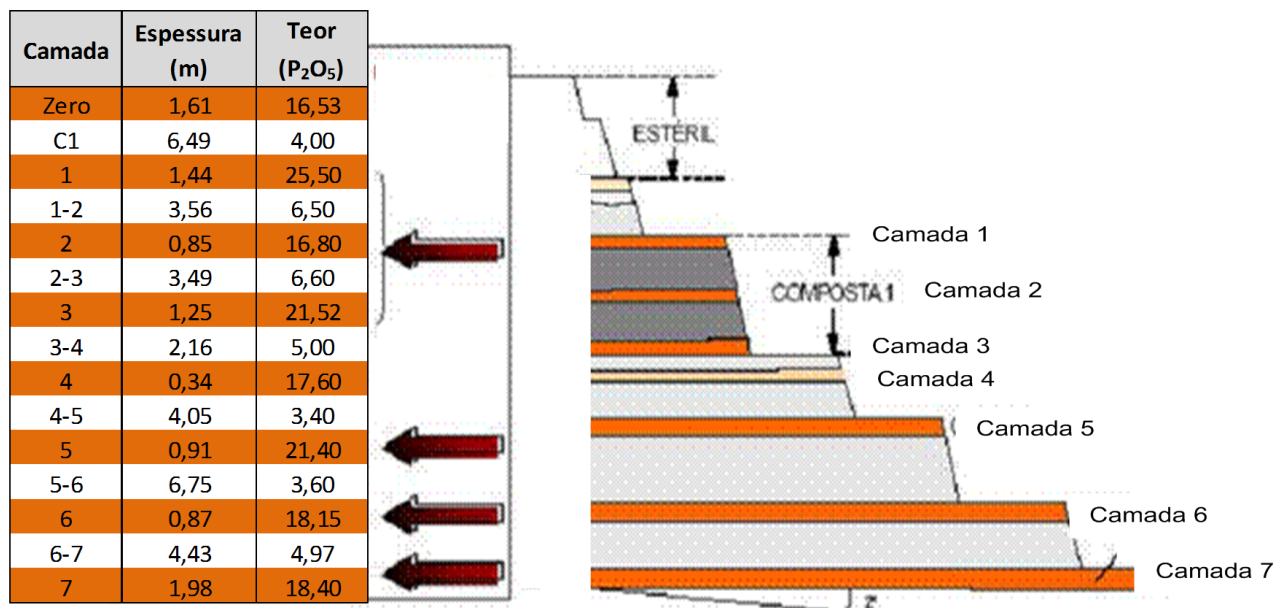


Figura 1. Representação das sete camadas de minério Bayóvar.

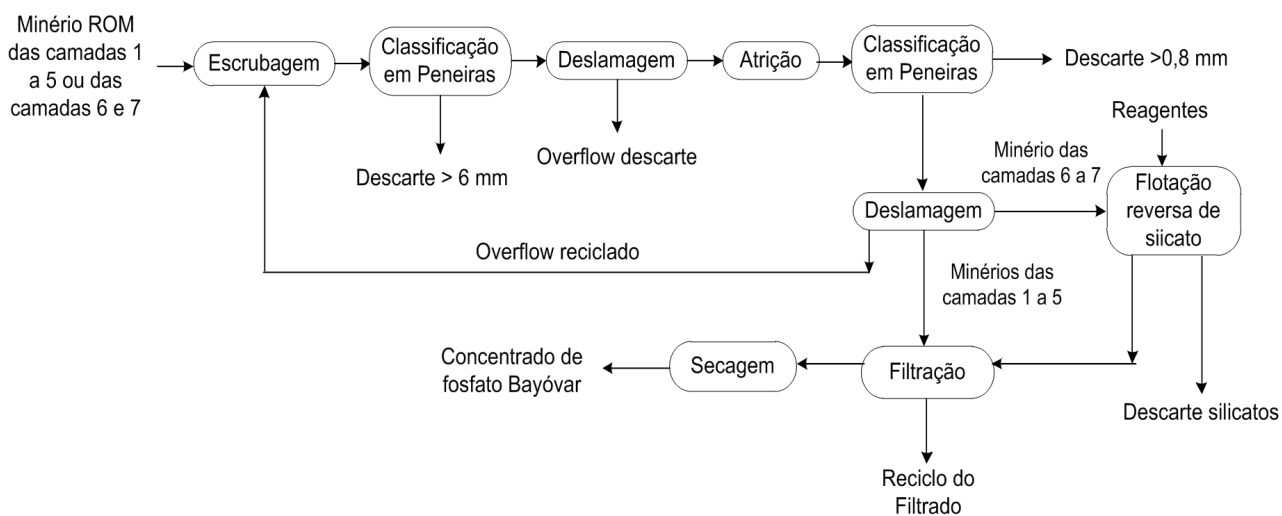


Figura 2. Beneficiamento do minério ROM de fosfato de Bayóvar.

Foram usados aditivos nos ensaios contínuos na miniplanta piloto de ácido fosfórico: (i) aditivo auxiliar de cristalização do fosfogesso, Linear Alquilbenzeno Sulfonado (LAS), fornecido pela empresa TEBRÁS Tensoativos do Brasil Ltda, (ii) aditivo antiespumante Struktol fornecido pela empresa STRUKTOL Company of America, (iii) aditivo para complexação do flúor, Caulim e (iv) aditivo de filtração Liofert 454 da Liofert 454 da MIRACEMA NUODEX.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações das amostras e dos produtos e os resultados obtidos nos ensaios de calcinação nos fornos e na miniplanta piloto de ácido fosfórico são apresentados a seguir.

3.1 Caracterização das Amostras

A Tabela I mostra que o teor de P_2O_5 total na amostra do concentrado de fosfato Bayóvar foi de 28,85%, com razão CaO/P_2O_5 de 1,53, altos teores de Al_2O_3 (1,60%), de Na_2O (1,56%) e de enxofre total (2,18%), sendo que 1,48% do enxofre estima-se que esteja na forma de sulfetos. O teor de enxofre na forma de sulfetos foi calculado através de balanço de massa entre o teor de enxofre total e o teor de enxofre na forma de sulfatos. O teor de carbono orgânico foi de 4886 ppm e a área superficial específica, medida pela técnica B.E.T., foi de 31,3 m^2/g . O teor de CO_2 analisado foi de 5,93%.

A composição mineralógica do concentrado de fosfato Bayóvar indicou que o mineral apatita (93,0%) é a fase predominante e os contaminantes estão na forma de silicatos (3,1% de feldspato e mica), quartzo (2,0%),

óxido de ferro (0,3%), dolomita (0,1%) e outros minerais (1,5%). A apatita ocorre na forma de pellets (Figuras 3a-c) e contém menos de 2% de impurezas, que são fragmentos de diatomáceas, espículas de esponjas, vidro vulcânico, grãos de quartzo muito finos, matéria orgânica e mica [7]. Além dessas impurezas, foram observados sulfetos na forma de pirita e sulfeto de zinco e cádmio.

A Figura 3 apresenta fotos obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observa-se elevada presença de fósseis, com alto percentual associado a matéria orgânica, indicando uma deposição sedimentar em condições redutoras. A presença de fosfato na forma de pellets (oolitos, Figura 3a) sugere que a matéria orgânica foi depositada originalmente próxima à interface água-sedimento, e foi concentrada por atividades biogênicas. A Figura 3b mostra um pellet de apatita (Apa) e um de quartzo (Qz), enquanto que na Figura 3c é possível verificar a presença de pirita (Py).

A amostra de Caulim usada, nos ensaios contínuos em miniplanta piloto de ácido fosfórico, para melhorar as condições de cristalização do fosfogesso e diminuir o efeito corrosivo do flúor apresentou a seguinte composição química: 40,8% Al_2O_3 , 0,53% Fe_2O_3 , 47,9% SiO_2 , <0,06% CaO , <0,02% MgO , <0,10% P_2O_5 e <100 ppm de flúor. Os minerais contendo sílica e slumina em suas composições são recomendados como modificadores de hábitos cristalinos [8]. A presença de sílica solúvel auxilia na passivação do efeito corrosivo do flúor [2].

3.2 Ensaios de Calcinação

A Figura 4 apresenta uma comparação dos teores de carbono orgânico nos concentrado de fosfatos calcinados obtidos em forno rotativo e em forno de leito fluidizado (15 L/min de ar a 25°C). Observa-se que a eficiência de

Tabela I. Composição química do concentrado de fosfato Bayóvar não calcinado (base seca)

P_2O_5 total (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	Na_2O (%)	K ₂ O (%)	F (%)	Cloreto (ppm)	Cd (ppm)	SrO (%)	SiO_2 total (%)	S total (%)	Carbono orgânico (ppm)
28,85	44,15	0,56	0,68	1,60	1,56	0,22	2,77	617	39	0,27	6,4	2,18	4886

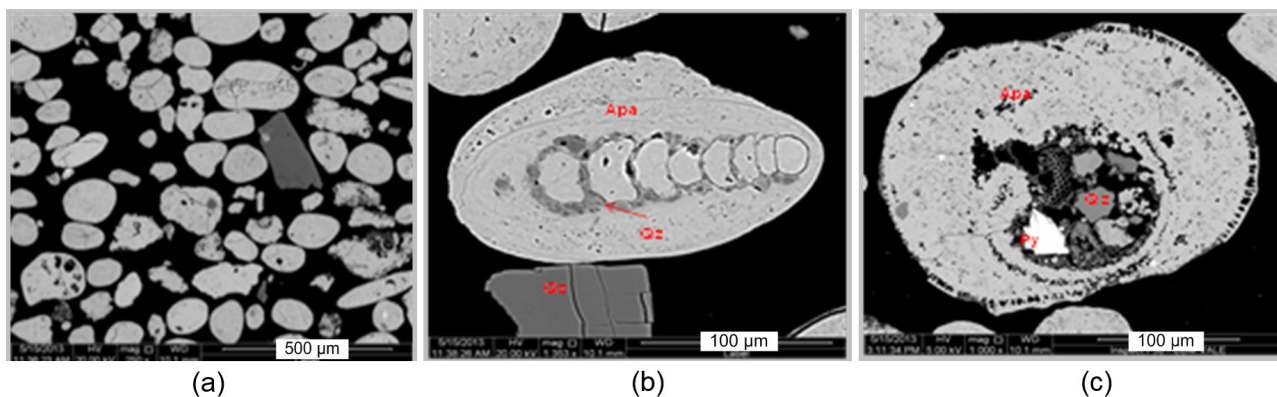


Figura 3. Fotos do MEV da amostra de concentrado de fosfato Bayóvar (não calcinada): Apa: apatita, Qz: Quartzo e Py: Pirita.

remoção de carbono orgânico foi maior em forno de leito fluidizado, sendo atingido teores de carbono orgânico entre 300 e 500 ppm na amostra calcinada por 60 minutos a 800°C, enquanto que, na mesma condição de calcinação no forno rotativo, o teor foi bem maior (3250 ppm). O maior contato ar/ sólido é a razão pela maior remoção de carbono orgânico nos ensaios no forno de leito fluidizado. A temperatura de calcinação de 800°C e o forno de leito fluidizado foram escolhidos por permitir a obtenção de um calcinado com teor de carbono orgânico abaixo de 500 ppm.

Os ensaios de otimização do tempo de calcinação mostraram (Figura 5) que com apenas 15 minutos de calcinação a 800°C em forno de leito fluidizado (15 L/min de ar a 25°C) foi obtido um calcinado com 300 ppm de carbono orgânico e redução significativa da área superficial específica. Baseado nesses resultados, foi usada essa condição de calcinação para a produção de 100 kg de concentrado de fosfato Bayóvar com teores de carbono orgânico inferiores a

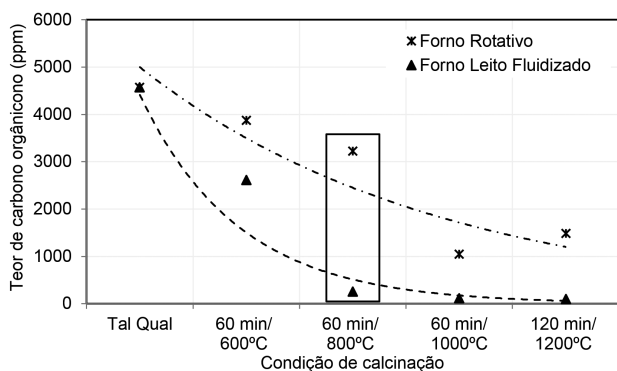


Figura 4. Comparação: teores de carbono orgânico nos calcinados obtidos nos ensaios exploratórios em forno rotativo e em forno de leito fluidizado.

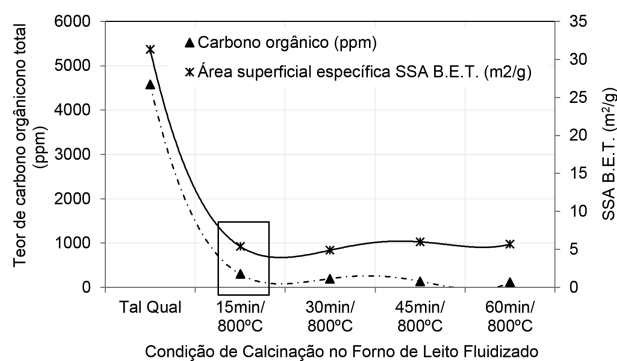


Figura 5. Teores de carbono orgânico e área superficial específica (SSA B.E.T.) nos concentrados de fosfatos - Ensaios de otimização em forno de leito fluidizado.

500 ppm para ser usado nos ensaios contínuos na miniplanta piloto de ácido fosfórico.

A Tabela 2 mostra a composição química do concentrado de fosfato Bayóvar calcinado e usado nos ensaios contínuos em miniplanta piloto. Não ocorreram reduções nos teores de cloreto, cádmio e enxofre total. O enxofre na forma de sulfato aumentou consideravelmente (de 1,48% para 1,72%) devido oxidação dos sulfetos a sulfatos e não houve reduções nos teores de flúor, sódio e de estrôncio. A redução do teor de enxofre na forma de sulfeto (de 1,48% para 0,51%) será benéfica devido a não liberação de gases de odor forte e corrosivos contendo ácido sulfídrico (H₂S) nos processos de produção de fertilizantes e de ácido fosfórico. O teor de carbono orgânico reduziu para 163 ppm, valor inferior aos 500 ppm desejado. A área superficial específica do calcinado foi de 5,4 m²/g, com redução de 83% em relação à amostra não calcinada. O teor de CO₂ foi de 1,74%, valor 70% menor que o valor encontrado na amostra não calcinada (5,93%), indicando que houve decomposição de parte dos carbonatos.

As densidades aparentes, as densidades reais (via picnômetro) e os tamanhos médios das partículas dos concentrados de fosfatos Bayóvar não calcinado e calcinado foram respectivamente de 1,61 e 1,56 g/cm³, 2,88 e 3,00 g/cm³ e 0,143 e 0,129 mm.

3.3 Ensaios Contínuos em Miniplanta Piloto de Ácido Fosfórico

A granulometria das amostras dos concentrados de fosfatos usados nos ensaios apresentaram tamanho médio de 0,12 mm (d₅₀) e máximo de 0,30 mm.

A Tabela 3 mostra os rendimentos de P₂O₅ no ataque (extrações de fósforo) obtidos nos ensaios contínuos com amostras dos concentrados de fosfatos Bayovar não calcinado e calcinado em várias condições. A adição dos aditivos Caulim e LAS não influenciaram no rendimento de P₂O₅ nos ensaios com não calcinado e diminuíram os mesmos nos ensaios com calcinado. Os rendimentos médios de P₂O₅ foram obtidos sem adição dos aditivos Caulim e LAS, sendo de aproximadamente 97,8% com não calcinado e de 96,5% com calcinado. O Caulim foi usado para passar o efeito corrosivo do flúor através da reação da sílica reativa presente na composição do mesmo com os íons fluoretos (F⁻) ou hexafluorsilicato (SiF₆⁻²) presente na polpa ácida (ácido fosfórico + fosfogesso), enquanto que o LAS foi usado com objetivo de melhorar a cristalização dos cristais de fosfogesso e reduzir a viscosidade da polpa ácida, aumentando as taxas de filtração. O Caulim também por influenciar na cristalização do fosfogesso [8].

Tabela 2. Composição química do concentrado de fosfato calcinado 800°C

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)
31,53	48,41	0,61	0,73	1,70	1,55	0,21	3,11	698	43	0,30	6,8	2,23	163

A Tabela 4 apresenta a distribuição dos contaminantes Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , Flúor, Cádmiu, Cloretos, Carbono orgânico e SrO nos ácidos fosfórico e nos fosfogessos. Observa-se que em média 99% do ferro (Fe_2O_3), 100% do magnésio (MgO), 3% do estrôncio (SrO) e 16% do flúor (F) são direcionados para os ácidos fosfóricos. São verificadas diferenças nas distribuições de alumínio (Al_2O_3) e de sílica (SiO_2), indicando que 44% do alumínio são direcionados para o ácido fosfórico produzido com concentrado de fosfato não calcinado e 54%, no caso do concentrado de fosfato calcinado. Em torno de 44% do cádmio (Cd) vão para o ácido fosfórico produzido com não calcinado, enquanto que

78%, no caso do calcinado. Em torno de 83% do carbono orgânico são direcionados para o fosfogesso no caso do não calcinado. Apenas 1% da sílica vai para o ácido fosfórico produzido com não calcinado, enquanto que 13%, no caso do calcinado. O ferro é solubilizado e forma fosfato de ferro solúvel, o estrôncio forma sulfato de estrôncio insolúvel e a sílica na forma de quartzo tem cinética de reação lenta.

A Tabela 5 mostra as taxas de filtração em toneladas de P_2O_5 por dia por m^2 de área efetiva do filtro submetida a vácuo. Foram considerados filtro de correia com ciclo efetivo de filtração de 45 segundos e vácuo de 400 mmHg e filtro rotativo com ciclo efetivo de 150 segundos e vácuo

Tabela 3. Rendimentos de ataque com não calcinado e calcinado 800°C

Concentrado de Fosfato Bayóvar	Condição de Ensaio	Perdas Insolúveis no fosfogesso (% P_2O_5)	Rendimentos de P_2O_5 nos Ataques (%)
Não Calcinado	Sem Caulim e Com LAS	0,45 ± 0,04	97,81 ± 0,20
	Com Caulim e Com LAS	0,45 ± 0,13	97,80 ± 0,63
	Sem Caulim e Sem LAS	0,47 ± 0,07	97,74 ± 0,36
	Média	0,45 ± 0,01	97,79 ± 0,05
Calcinado	-	-	-
	Sem Caulim e Com LAS	0,90 ± 0,12	95,67 ± 0,57
	Sem Caulim e com 1/2 do LAS inicial	1,06 ± 0,02	94,94 ± 0,17
	Com Caulim e com 1/2 do LAS inicial	1,01 ± 0,11	95,17 ± 0,51
	Sem Caulim e Sem LAS	0,73 ± 0,14	96,53 ± 0,68
	Média	0,88 ± 0,03	95,58 ± 0,12

Tabela 4. Distribuição dos contaminantes no ácido produto e no fosfogesso

	Bayóvar Não Calcinado		Bayóvar Calcinado 800°C	
	Ácido Produto	Fosfogesso	Ácido Produto	Fosfogesso
Fe_2O_3	98%	2%	99%	1%
Al_2O_3	44%	56%	54%	46%
MgO	100%	0%	100%	0%
SiO_2	1%	99%	13%	87%
Flúor	18%	-	14%	-
Cd	44%	56%	78%	26%
Cloretos	100%	-	96%	-
Carbono orgânico	17%	83%	-	-
SrO	3%	97%	3%	97%

Tabela 5. Taxas de filtração em filtro de correia e filtro rotativo ($\text{t P}_2\text{O}_5/\text{m}^2/\text{dia}$)

	Filtro de Correia (45 segundos de ciclo efetivo e 400 mmHg de vácuo)		Filtro Rotativo (150 segundos de ciclo efetivo e 500 mmHg de vácuo)	
	Não Calcinado	Calcinado 800°C	Não Calcinado	Calcinado 800°C
Sem adição de Caulim e Com adição de LAS	9,4 ± 0,8	5,4 ± 0,4	5,8 ± 0,5	3,3 ± 0,2
Sem adição de Caulim e Sem adição de LAS	6,9 ± 0,6	7,0 ± 0,8	4,2 ± 0,4	4,3 ± 0,5
Com adição de Caulim e Com adição de LAS	8,0 ± 0,3	3,9 ± 0,5	4,9 ± 0,2	2,4 ± 0,5

de 500 mmHg, condições essas geralmente verificadas em filtros comerciais. As melhores taxas de filtração foram obtidas sem adição de Caulim e com adição de LAS durante a operação com não calcinado e sem adição de Caulim e sem adição de LAS com calcinado.

A Figura 6 mostra fotos dos cristais de fosfogessos produzidos com concentrado de fosfato não calcinado (sem adição de Caulim e com adição de LAS) e com calcinado (sem adição de Caulim e sem adição de LAS). Observa-se a presença de cristais de fosfogesso no formato agulha, sendo os de menores dimensões obtidos com calcinado.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros médios de operação em cada condição com o concentrado de fosfato Bayóvar não calcinado e calcinado. Observa-se que os teores de P_2O_5 e as densidades dos ácidos fosfóricos produzidos com calcinado foram maiores (27,4% e $1,317 \text{ g/cm}^3$ a 40°C). O teor de P_2O_5 no ácido de retorno foi de 16,0% e densidade de $1,185 \text{ g/cm}^3$ a $\sim 40^\circ\text{C}$. Os teores de sólidos e as densidades das polpas ácidas foram maiores nos ensaios com calcinado ($\sim 34,1\%$ e $1,551 \text{ g/cm}^3$ a $\sim 40^\circ\text{C}$), enquanto que com não calcinado foram $\sim 31,6\%$ e $1,516 \text{ g/cm}^3$ a $\sim 60^\circ\text{C}$. O teor médio de sulfato total no ácido fosfórico obtido com calcinado foi menor (1,6%), quando comparado com o obtido com não calcinado (1,8%). As temperaturas das polpas ácidas foram mantidas em torno de 77°C .

A Figura 7 mostra as fotos dos fosfogessos e dos ácidos fosfóricos produzidos com concentrado de fosfato não calcinado (Figura 7a) e com concentrado de fosfato calcinado (Figura 7b). Observam-se colorações esverdeada do ácido fosfórico e esbranquiçada do fosfogesso produzidos com calcinado e colorações escuras nos obtidos com não calcinado. As colorações escuras são devido a presença de carbono orgânico nas composições.

A Tabela 7 apresenta os consumos específicos dos aditivos LAS, antiespumante STRUKTOL, ácido sulfúrico, Caulim e concentrado de fosfato. As melhores condições encontradas durante a operação com não calcinado foram sem adição de Caulim e com adição LAS, com consumos específicos de 358 g de LAS, 13 kg de STRUKTOL, 69 g de floculante 454 Liofert por tonelada de concentrado de fosfato. O consumo de ácido sulfúrico 100% e de concentrado de fosfato não calcinado foram respectivamente de 2,682 e 3,542 por tonelada de P_2O_5 produzido. As melhores condições verificadas com calcinado foram sem adição de Caulim e sem adição de LAS e com consumos específicos de 2,649 toneladas de ácido sulfúrico 100% e 3,239 toneladas de concentrado de fosfato calcinado por tonelada de P_2O_5 produzido.

O balanço de massa e energia para a etapa de calcinação a 800°C indicou um aumento no custo de

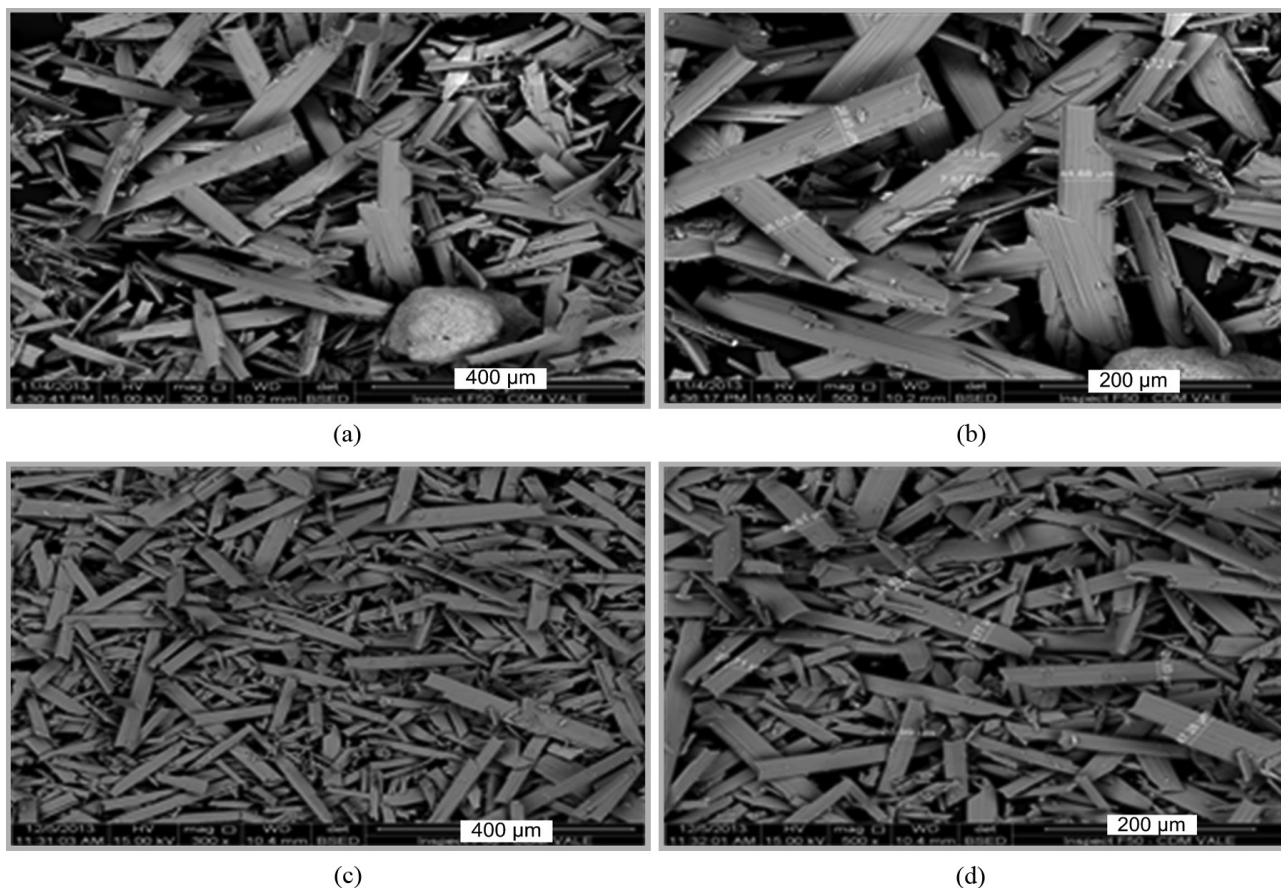
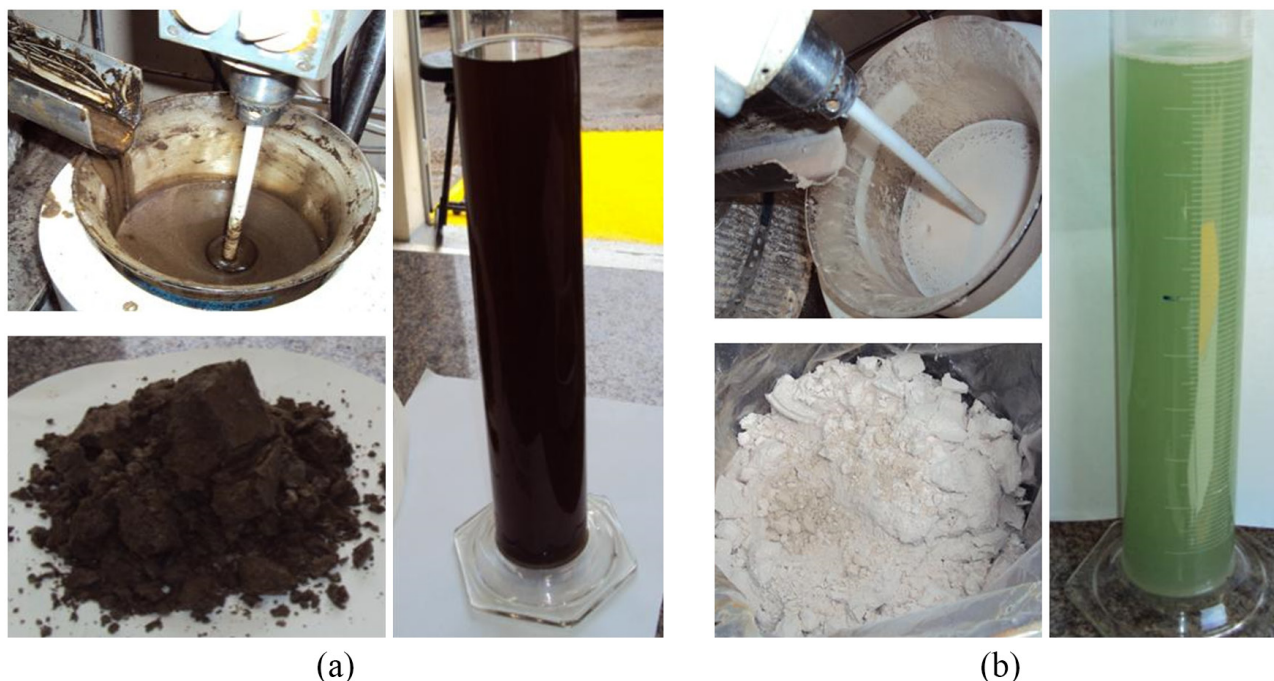


Figura 6. Fotos dos cristais dos fosfogessos (a) e (b) com Não Calcinado e (c) e (d) com Calcinado.



(a)

(b)

Figura 7. Fotos fosfogessos e ácidos fosfóricos produzidos com não calcinado (a) e com calcinado (b).

Tabela 6. Parâmetros de operação com o concentrado de fosfato não calcinado e calcinado

Condição de operação	Não Calcinado			Calcinado 800°C		
	Sem Caulim e com LAS	Com Caulim e com LAS	Sem Caulim e Sem LAS	Sem Caulim e com LAS	Com Caulim e com LAS	Sem Caulim e sem LAS
Horas total de operação (acumulada)	52	75	93	31	72	106
Rendimento de ataque (%)	97,81	97,80	97,74	95,67	95,17	96,53
P ₂ O ₅ no ácido produto (%)	23,91	24,38	24,18	28,20	27,68	26,37
P ₂ O ₅ no ácido de retorno (%)	15,94	17,19	17,00	13,60	17,55	16,13
Densidade ácido retorno (g/ml ~40°C)	1,187	1,197	1,197	1,197	1,198	1,186
Densidade ácido produto (g/ml ~40°C)	1,284	1,292	1,293	1,316	1,320	1,315
Teor de sólidos na polpa ácida (%)	30,69	30,61	33,53	33,51	35,23	33,66
Densidade polpa ácida (g/ml ~60°C)	1,500	1,506	1,544	1,542	1,554	1,557
Sulfato total no ácido produto (%)	2,05	1,62	1,66	1,54	1,68	1,51
Temperatura da polpa ácida (°C)	77,2	77,9	77,1	77,0	77,1	77,1

 Concentração do ácido sulfúrico: 98% p/p e Volume específico (tempo residência) de 1,50 m³/t P₂O₅/dia.

Tabela 7. Consumos específicos com concentrado de fosfato Bayóvar não calcinado e calcinado

	Não calcinado			Calcinado 800°C		
	Sem Caulim e Com LAS	Com Caulim e Com LAS	Sem Caulim e Sem LAS	Sem Caulim e Com LAS	Com Caulim e Com LAS	Sem Caulim e Sem LAS
LAS 100% (g/t concentrado de fosfato)	358	334	0	351	227	0
STRUKTOL 100% (kg/t concentrado de fosfato)	13	8	12	0	0	0
Floculante 100% (kg/ t concentrado de fosfato)	0,069	0,068	0,062	0	0	0
Caulim (kg/t concentrado de fosfato)	0	10	0	0	10	0
Ácido sulfúrico 100% (t / t P ₂ O ₅ produzido)	2,682	2,670	2,606	2,704	2,659	2,649
Concentrado de fosfato (t / t P ₂ O ₅ produzido)	3,542	3,544	3,547	3,288	3,259	3,239

produção aproximadamente 32 US\$/t, com aumento no consumo de energia térmica de 0,46 para 0,70 MMBTU/t. Esse aumento de custo não seria absorvido pelos clientes. Um estudo de calcinação mais branda, em menor temperatura (300 a 500°C), deverá ser avaliado com objetivo de reduzir o teor de carbono orgânico para a faixa de 2000 a 4000 ppm, valores geralmente verificados nos principais concentrados de fosfatos comerciais (Marrocos e Flórida/EUA).

4 CONCLUSÕES

A melhor condição de calcinação do concentrado de fosfato Bayóvar, que permitiu reduzir o teor de carbono orgânico para abaixo de 500 ppm, foi obtida em forno de leito fluidizado, temperatura de 800°C, tempo de residência de 15 minutos e vazão de ar de fluidização de 15 L/min (25°C). Os ensaios contínuos em miniplanta piloto de ácido

fosfórico mostraram que o uso do concentrado de fosfato Bayóvar calcinado não requer o uso de aditivos (LAS, Caulim, antiespumante e floculante), proporciona recuperações de P_2O_5 1,28% menores e taxas de filtração 26% menores quando comparado com o uso do concentrado de fosfato Bayóvar não calcinado. O aumento do custo de calcinação não compensa a redução dos custos pela não utilização dos aditivos no processo de produção de ácido fosfórico. Um tratamento térmico mais branda para remoção apenas da fração mais leve dos orgânicos deve ser avaliada.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 Abdel-Zaher MA. Physical and thermal treatment of phosphate ores: an overview. *International Journal of Mineral Processing*. 2008;85:59-84.
- 2 Becker P. Phosphate and phosphoric acid. Nova Iorque: Marcel Dekker; 1983. 585 p.
- 3 Mair A, Florence A. Thermal treatment of rock. Patent Number 4.702.896. Muscle Shoals: Tennessee Valley Authority; 1986.
- 4 Boumijel 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.
- 5 Wimberley J. Determination of low concentrations of organic carbon in phosphoric acid and phosphate rock. *Analytica Chimica Acta*. 1970;52:142-145.
- 6 Balduino RO, Martins M, Rodrigues MVT, Leal LS Fo. Influência da temperatura, qualidade da água tipo de coletor no desempenho da flotação de um minério de fosfato peruano. In: *Anais do XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*; 2013; Goiânia.
- 7 McClellan GH. Geology of the phosphate deposits at Sechura, Peru. In: Notholt AJG, Sheldon RP, Davidson DF, editors. *Phosphate deposits of the world: phosphate rock resources*. Cambridge: Cambridge University Press; 1989. p. 123-130. vol. 2.
- 8 Theys T, Roblin B. Crystal habit modification in wet process phosphoric acid production. In: *IFA Technical Conference*; 2002 September 24-27, Chennai, India.

Recebido em: 3 Nov. 2015

Aceito em: 29 Abr. 2016