

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL-CETEM
MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA
CONVÊNIO DNPM/CPRM

Redução de gipsita com
carvão vegetal

CT

13

Contribuição Técnica ao VII encontro
nacional de tratamento de minérios e
hidrometalurgia - Recife - PE - 26/28 nov 80

REDUÇÃO DE GIPSITA COM CARVÃO VEGETAL*

Ivan Ondino de C. Masson**

SUMÁRIO

O presente trabalho é parte de um amplo projeto em desenvolvimento no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM e objetiva o aproveitamento das imensas jazidas de gipsita existentes na região nordeste, principalmente no Estado de Pernambuco.

Em escala de bancada executou-se testes em forno rotativo visando verificar-se o comportamento do carvão vegetal e do monóxido de carbono, quando utilizados como agentes redutores. Estudou-se também o efeito da adição de hematita como agente ativador da reação de redução.

Para um tempo de residência de 30 minutos, 94% de conversão foi obtido a 850°C, utilizando-se hematita e carvão vegetal; a 900°C, conversões de praticamente 100% foram obtidas usando-se apenas carvão vegetal.

* Contribuição técnica ao VII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Recife-PE - 26/28 Nov. 80.

** Engenheiro do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM
Convênio DNPM/CPRM.

I. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país, carente de fontes naturais de extração de enxofre, matéria prima básica para diversos setores industriais, principalmente para a produção de fertilizantes. Torna-se, portanto inadiável desenvolver esforços no sentido de definir uma tecnologia baseada na utilização de abundantes fontes alternativas, quais sejam o fosfo-gesso e a gipsita.

O fosfo-gesso, ou gesso químico, é o sub-produto dos processos de produção de ácido fosfórico por via úmida. O armazenamento deste material estéril requer a utilização de extensas áreas industriais, envolvendo despesas adicionais elevadas. As barragens de rejeitos, dependendo da sua localização devem ser criteriosamente construídas de modo a evitar que os lençóis freáticos sejam contaminados por constituintes residuais nocivos, tais como fluoretos e impregnações de ácido fosfórico livre, que acompanham o fosfo-gesso.

No caso da gipsita, as reservas medidas ultrapassam 415 milhões de toneladas, das quais 269 milhões encontram-se na região nordeste.

Dado que parte substancial das reservas estão localizadas numa região carente de outros recursos naturais e de condições climáticas adversas, fatores que dificultam to

dos os esforços empreendidos no sentido de ocupar e fixar a população local, a plena utilização da gipsita com vista à produção de substâncias mais nobres e de ótimas cotações no mercado, poderia gerar o desenvolvimento capaz de minimizar os desequilíbrios econômico e social existentes.

Para atingir aos objetivos expostos, dois processos podem ser estudados. Um primeiro destinado a produção de cimento e ácido sulfúrico e um segundo visando a obtenção de cloreto de cálcio como sub-produto e de barrilha e enxofre elementar como coprodutos.

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos na etapa de redução, ainda em desenvolvimento, e é o início de um amplo projeto subsidiado pela CPRM e em execução no CETEM. Considerou-se prioritário o aproveitamento da gipsita e com base na localização das jazidas e dificuldades de transporte, optou-se pela definição de uma tecnologia que permita a implantação de pequenas usinas visando a produção de cloreto de cálcio, carbonato de sódio e enxofre elementar de alta pureza.

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

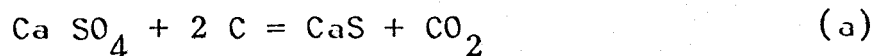
O processo proposto baseia-se em estudos preliminares desenvolvidos pelo USBM, visando a desulfatação de salmouras ⁽²⁾.

Quando aplicado à gipsita, o processo envolve a redução do sulfato de cálcio, seguida de lixiviação aquosa com injeção de H₂S do sulfeto de cálcio produzido. A lixívia contendo hidrosulfeto de cálcio é então submetida à troca-iônica visando a obtenção de hidrosulfeto de sódio ; ao regenerar a resina com cloreto de sódio, obtem-se cloreto de cálcio, o sub-produto do processo.

O hidrosulfeto de sódio é então carbonatado, aproveitando o CO₂ contido nos gases efluentes da etapa de redução. Nesta operação produz-se bicarbonato de sódio e libera-se o H₂S; bicarbonato é calcinado a carbonato enquanto o gás tem parte reciclada para a lixiviação e parte oxidada a enxofre elementar por processos convencionais.

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático, das operações unitárias envolvidas no processo. A sequência de reações globais seguintes sintetiza cada operação:

A) Redução:



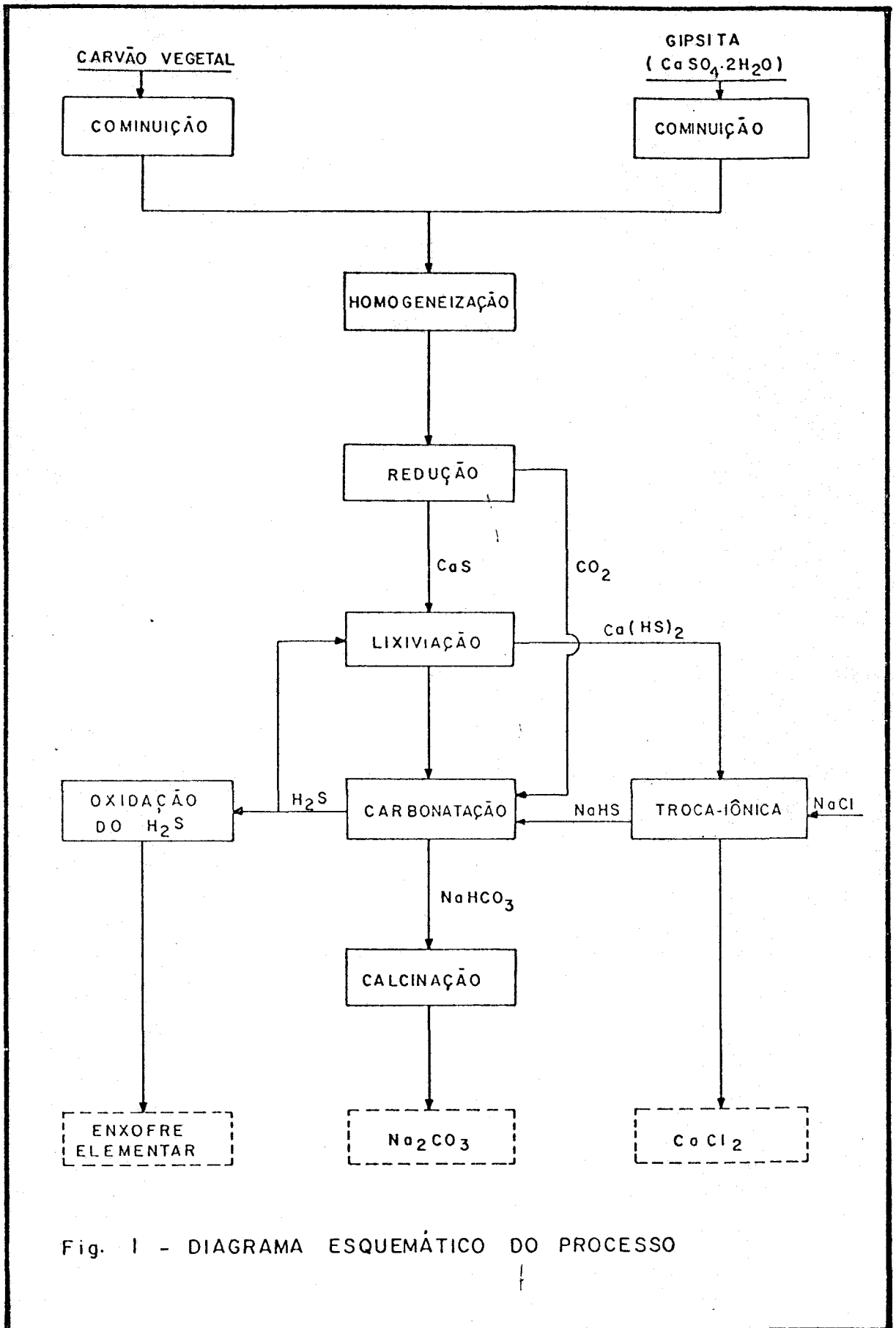
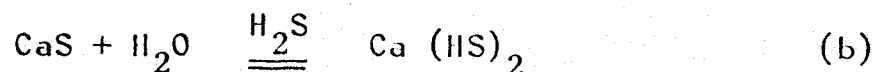
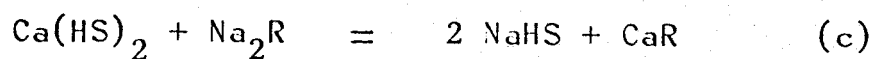


Fig. 1 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO

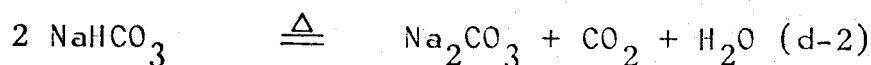
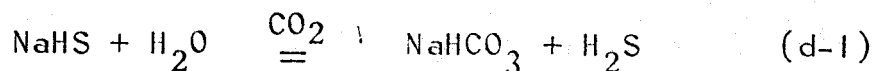
B) Lixiviação:



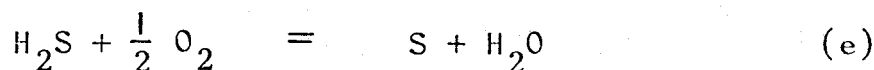
C) Troca-Iônica:



D) Carbonatação:



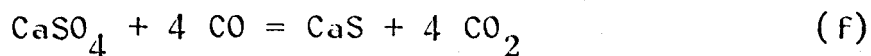
E) Oxidação do H_2S :



2.1. Aspectos Gerais de Redução

A etapa de redução com carvão vegetal, representada pela reação global (a), é precedida pela gaseificação do redutor. Tem sido mostrado (3, 4) que a velocidade da reação é função da temperatura, concentração do agente redutor, granulometria do sulfato de cálcio e relação de concentração, redutor/sulfato; em altas temperaturas a reação é controlada pela taxa de difusão do gás.

A reação (a) ocorre em duas etapas:



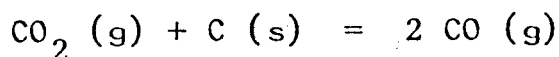
Conseqüentemente o CaSO_4 é reduzido pelo CO e não diretamente pelo carbono sólido, sendo o fornecimento do redutor controlado pela reação (g).

Considerando-se que a reação (g) é mais lenta que a reação (f), as concentrações dos gases existentes na atmosfera do reator deverão ser próximas das correspondentes à reação (g).

Assim, para que a reação (f) ocorra no sentido da redução, torna-se necessário que P_{CO} no reator seja superior a P_{CO} de equilíbrio desta reação. Dado que tal pressão de CO deverá ser fornecida pela reação (g), desenvolveu-se, com base em valores de ΔG° tabelados⁽⁵⁾ expressões que permitissem calcular a temperatura em que a reação (f) seria termodinamicamente viável.

As seguintes equações foram estabelecidas, em função da temperatura e da pressão total:

Para a reação (g):

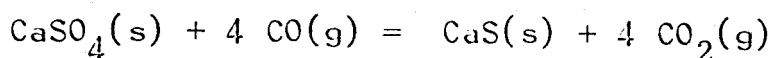


$$P_{\text{co}} = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4AP}}{2}$$

onde:

$$A = \exp \left(20,75 - \frac{20339,38}{T} \right) \quad (1)$$

Para a reação (f):



$$P_{\text{co}} = P \left[\exp \left(\frac{6152,32}{T} - 0,48 \right) + 1 \right]^{-1} \quad (2)$$

Para uma pressão total $P = 1$, tem-se que a reação (f) se verificará, no sentido da redução, a partir de 150°C , uma vez que nesta temperatura P_{co} de equilíbrio dado pela equação (1) é superior a P_{co} de equilíbrio fornecida pela equação (2).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A gipsita e o carvão vegetal utilizados nos experimentos foram provenientes do Estado de Pernambuco; as amostras de gipsita coletadas nos municípios de Ouricuri e Ipubi e o carvão vegetal, obtido a partir de vegetação regional, adquirido no município de São José do Belmonte.

Os estudos de caracterização química e mine

ralógica das amostras de gipsita indicaram constituir-se predominantemente de gipsita e traços de anidrita e quartzo ; quimicamente o minério compõe-se de 79,98% CaSO_4 , 0,25% SiO_2 , 0,17% CO_2 , 19,61% H_2O total.

Análises elementares do carvão vegetal indicaram 66,53% de carbono fixo, 1,70% de cinzas, 26,33% de matéria volátil e 0,13% de enxofre.

A hematita utilizada foi um concentrado de itabirito, com granulometria inferior a 65 malhas, obtido por separação magnética em alta intensidade e contendo 96% de Fe_2O_3 . O monóxido de carbono empregado foi de teor comercial - 98% de CO.

A preparação das amostras de gipsita e do carvão vegetal envolveram etapas de britagem, moagem e homogeneização. A granulometria final da gipsita foi inferior a 100 malhas e do carvão vegetal 65 malhas.

Todos os testes foram realizados em forno rotativo com reator de quartzo.

Nos testes envolvendo misturas de gipsita e carvão vegetal, foram testadas amostras com composições carvão/gipsita correspondentes à estequiométrica e a 20% de carvão em excesso. Para realização dos testes os componentes foram misturados na composição de interesse, homogenei

zados e uma alíquota de 100 g introduzida no reator. A concentração de hematita na amostra foi calculada em relação ao peso de CaSO_4 presente.

No caso de testes com monóxido de carbono, 60 g de gipsita foram empregadas; a vazão de monóxido de carbono testada foi a correspondente à estequiométrica e foi controlada por meio de um rotâmetro.

Cada teste teve a duração de 30 minutos e a temperatura foi estudada na faixa entre 700 e 900°C.

As alimentações e os produtos obtidos foram analisados, para sulfato e sulfeto, pelo método gravimétrico de precipitação com cloreto de bário⁽⁶⁾.

Os resultados obtidos estão expressos em termos de porcentagem de conversão de sulfato a sulfeto de cálcio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I e a Figura II apresentam os resultados obtidos ao se utilizar os diferentes tipos de redutores.

Observa-se na Figura II que acima de 700°C o carvão vegetal promove uma conversão significativamente mais

TEMPERATURA (°C)	TIPO DE REDUTOR	COMPOSIÇÃO DE CARGA *	CONVERSÃO (%)
900	CO	Est.	60,0
900	Carvão	Est.	99,6
900	Carvão	20% Exc.	99,9
850	CO	Est.	58,7
850	Carvão	Est.	91,1
850	Carvão	20% Exc.	66,4
800	CO	Est.	28,0
800	Carvão	Est.	49,6
800	Carvão	20% Exc.	60,8
700	CO	Est.	5,0
700	Carvão	Est.	2,7
700	Carvão	20% Exc.	3,9

* Est. = Estequiométrico

*Exc. = Excesso

Tabela I - Resultados dos testes de redução como monóxido de carbono e carvão vegetal.

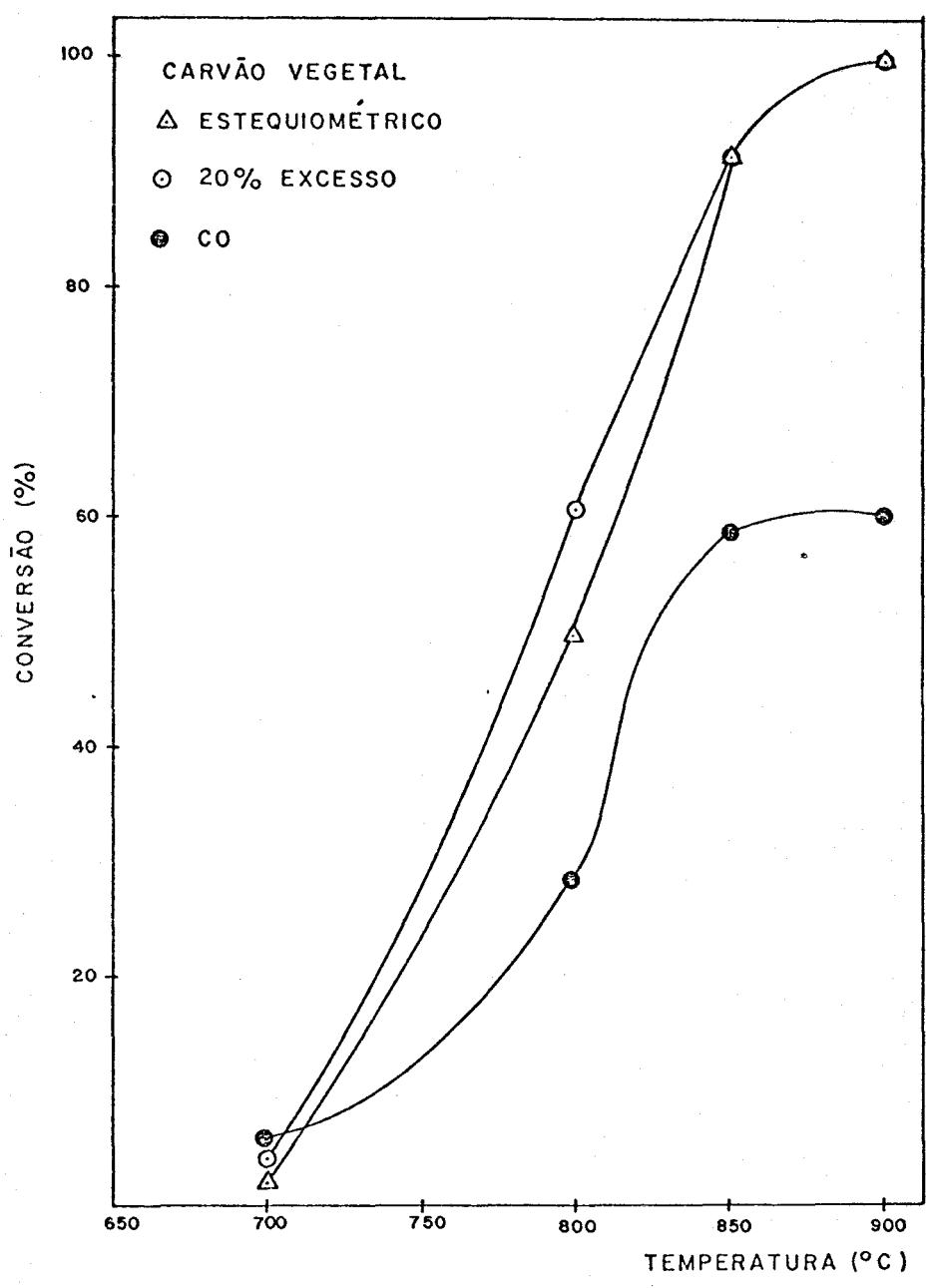


FIGURA II : CONVERSÃO (%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO E DO TIPO DE AGENTE REDUTOR.

efetiva que o monóxido de carbono; a 900°C foi obtido 60% de conversão com CO, contra cerca de 99% com carvão vegetal.

Acima de 850°C a composição da amostra praticamente não afeta a conversão. A 850°C e 900°C obteve-se, respectivamente, em torno de 90% e 99% de conversão para carga contendo carvão em diferentes composições. Ao utilizar este tipo de redutor a conversão resultante é insignificante a 700°C, se eleva rapidamente entre 700°C e 850°C e é praticamente completa a 900°C.

De modo a se verificar a relação molar entre o sulfato de cálcio e o carbono, envolvida na redução, analisou-se o carbono residual contido nos produtos que apresentaram conversões completas;

Determinou-se que a reação de redução envolvendo carvão vegetal se processa próximo da estequiometria mostrada pela reação (a), ou seja: 1 mol de CaSO_4 para 2 moles de carbono.

No que se refere a utilização do monóxido de carbono, os baixos resultados obtidos são provavelmente devido ao tipo de reator horizontal utilizado, onde o contato gás-sólido é efetivo apenas numa pequena área superficial. No caso do carvão vegetal, cujas partículas já se encontram em íntimo contato com as de sulfato, o monóxido de carbono oriundo da gaseificação encontra em suas vizinhanças partículas de CaSO_4 nas quais se difunde.

A adição de hematita à gipsita tem sido proposta como uma forma de favorecer a cinética e diminuir a temperatura de redução necessária para a obtenção de altas conversões⁽⁷⁾. Com este objetivo foram realizados testes envolvendo a adição de 10% de hematita às alimentações.

A Tabela II permite comparar os resultados obtidos ao se adicionar hematita aos sistemas gipsita - CO e gipsita - 20% carvão em excesso. As Figuras III e IV mostram graficamente estes resultados.

TEMPERATURA (°C)	CONVERSÃO (%)			
	Carvão	Carvão + Fe ₂ O ₃	CO	CO + Fe ₂ O ₃
900	99,9	100,0	60,0	78,7
850	90,4	94,4	58,7	76,6
800	60,8	67,8	28,0	37,7
750	-	-	9,7	11,9
700	3,9	22,3	5,0	3,9

Tabela II - Efeito da adição de 10% de hematita na redução da gipsita com CO e com 20% em excesso de carvão vegetal.

Da Figura III, observa-se que a adição da hematita afeta positivamente a conversão e o incremento resultante diminui quando a temperatura aumenta. A 700°C a conversão é elevada de 4 para 22%, enquanto que a 900°C mantém-se inalterada em torno de 100%.

Em termos práticos, o acréscimo de 4% na conversão obtido a 850°C (de 90 para 94%) é um resultado considerável, dado que a conversão mantém-se elevada numa temperatura mais baixa.

A Figura IV, ao contrário da III, mostra que a variação na conversão torna-se mais positiva à medida que a temperatura de redução aumenta. É desprezível a 700°C e passa de 60 para 78% a 900°C.

Estes testes tiveram natureza exploratória e objetivaram somente verificar o efeito da hematita sobre a redução do sulfato de cálcio. O mecanismo desta reação envolvendo hematita como ativador ainda não foi estabelecido. Experiências exploratórias de Zadick⁽⁷⁾ indicaram tratar-se de um mecanismo envolvendo a formação de intermediários gasos ativos, promovido pela hematita e muito eficientes no desenvolvimento da redução.

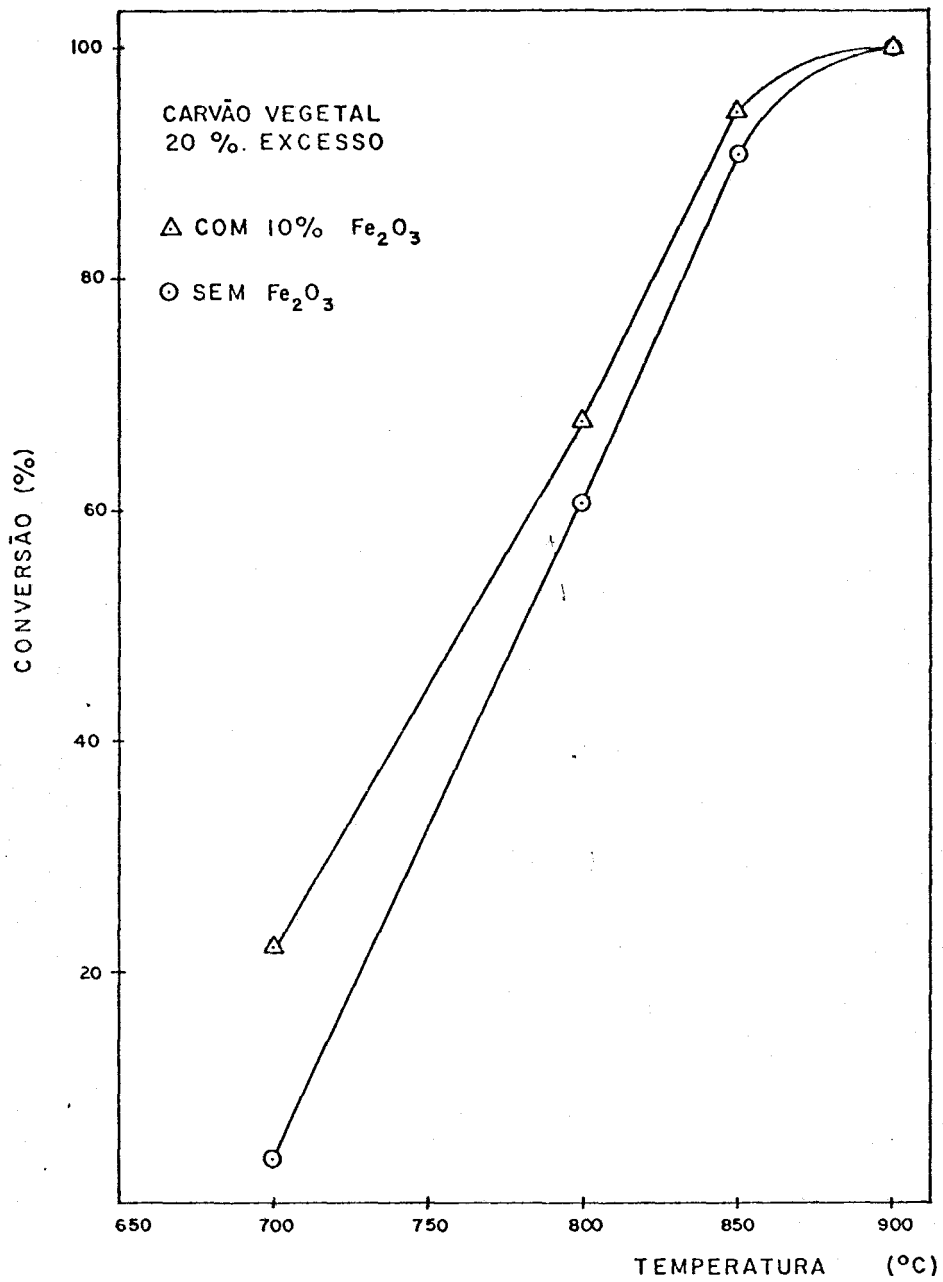


FIGURA III : CONVERSÃO (%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO COM CARVÃO VEGETAL. EFEITO DA ADIÇÃO DE HEMATITA.

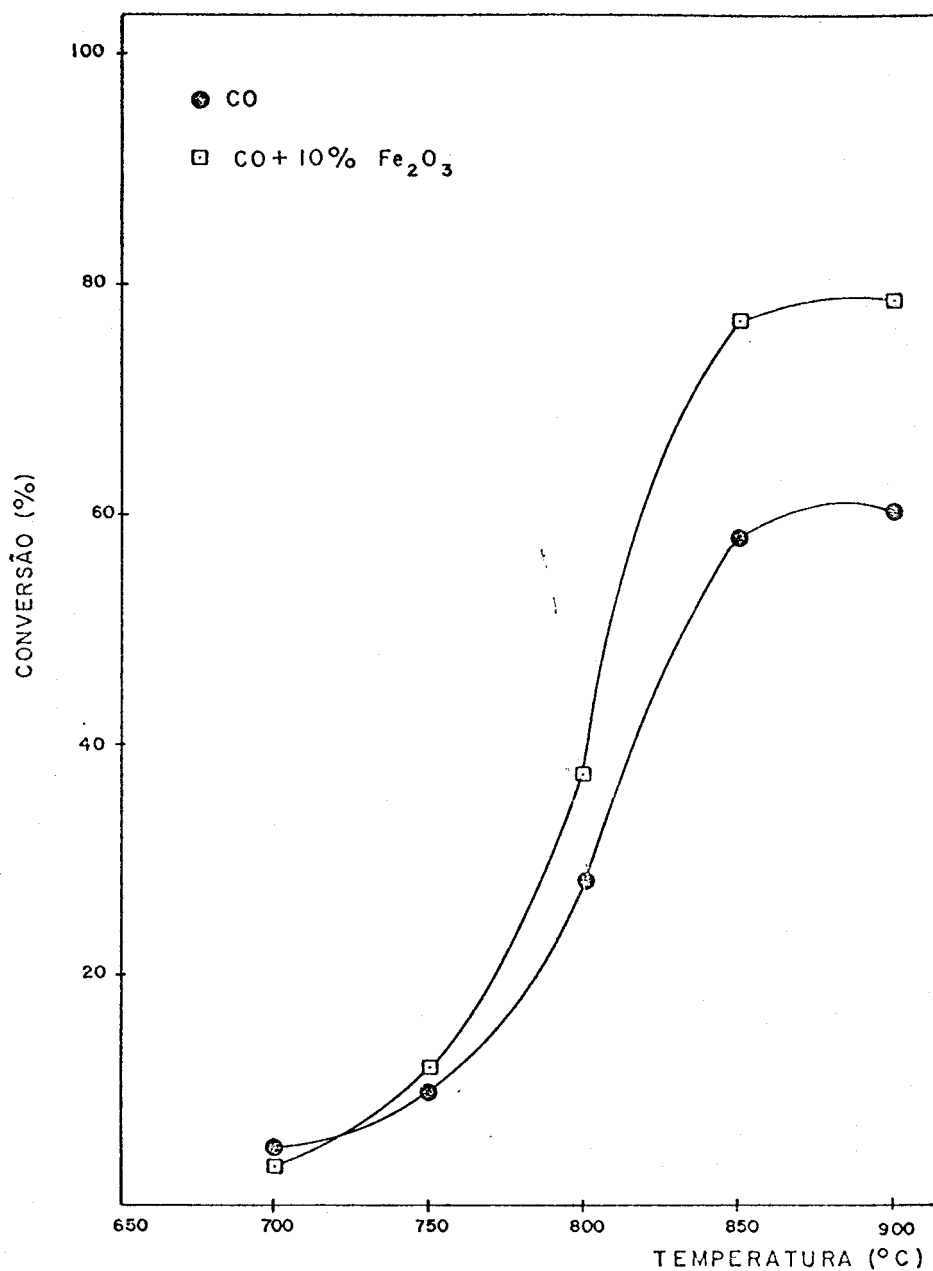


FIGURA IV: CONVERSÃO (%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO COM MONOXIDO DE CARBONO. EFEITO DA ADIÇÃO DE HEMATITA.

5. CONCLUSÕES

As conclusões expostas são parciais, visto que o trabalho continua em desenvolvimento.

- Nas condições utilizadas o emprego direto de monóxido de carbono não permite a obtenção de elevadas conversões de CaSO_4 para CaS .
- A 900°C a reação de redução utilizando carvão vegetal, ocorre próximo dos valores estequiométricos.
- A presença de hematita favorece a reação de redução, quer seja com carvão vegetal ou diretamente com monóxido de carbono. Conversões de 94% foram obtidos a 550°C .
- A 900° , utilizando-se carvão vegetal, foram obtidas conversões do sulfato à sulfeto de cálcio de praticamente 100%.

AGRADECIMENTOS

- . Dr. José Augusto Simões de Araujo - Contribuições técnicas e incentivos dados no desenvolvimento do Projeto.

- . Dr. Roberto C. Villas Bôas - Contribuições técnicas.

BIBLIOGRAFIA

1. ANUARIO Mineral Brasileiro, Brasília, 1978. p. 217 - 19.
2. GEORGE, A. R., RILEY J. M. AND CROCKER, L., "Preliminary Process Development Studies for Desulfating Great Salt Lake Brines and Sea Water". U.S.B.M., RI 6928, 1967.
3. DIJSKAMAN, D. J., "Chemical Reactions in the Production of Sulphur Dioxide from Calcium Sulphate". Special Publication, Chemical Society Symposia, Bristol, nº 12.
4. BEDWELL, W. L., "The Manufacture of Cement and Sulphuric Acid from Calcium Sulphate". United Nations Development Organization, New York, 1971.
5. CAMPOS, V. F. E OUTROS, "Dados Termodinâmicos para Metalurgistas", Dep. Engenharia Metalúrgica da U.F.M.G., 1977.
6. FURMAN, N. H., "Standard Methods of Chemical Analysis", Vol. I, Sixth Edition, 1975, p. 1040.
7. ZADICK, T. W., ZAVALETA, R. AND Mc CANDLESS, F. P., "Catalytic Reduction of Calcium Sulfate to Calcium Sulfide with Carbon Monoxide". Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., Vol. II, nº 2, 1972.