

Avaliação de dois processos para produção de ácido fosfórico via úmida, em escala piloto

Jeaneth dos Santos Benedetto *

1. INTRODUÇÃO
2. SOLUBILIZAÇÃO DO URÂNIO
3. PROCESSOS PROPOSTOS
4. INSTALAÇÃO PILOTO
5. OPERAÇÃO E CONTROLE
6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS
7. CONCLUSÕES
8. BIBLIOGRAFIA

* Engenheira Química do Depto. de Tecnologia Mineral, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear da NUCLEBRÁS

Resumo

O presente trabalho relata uma avaliação de dois processos para produção de ácido fosfórico via úmida:

1. Processo segundo a rota dihidrato.
2. Processo segundo a rota hemidihidrato.

Esses processos foram testados em escala piloto utilizando concentrado obtido a

partir do minério fósforo uranífero da jazida de Itataia.

Os resultados foram avaliados à luz dos valores das solubilizações de fósforo e urânio.

São também apresentadas, de forma sumária, as descrições das montagens das unidades piloto e a metodologia analítica de acompanhamento dos processos.

1. Introdução

A maioria dos processos via úmida de produção de ácido fosfórico no mundo segue a rota dihidrato. A etapa de digestão é levada à baixa temperatura (70-82°C) e concentração (28 à 32% P_2O_5 na fase líquida) para promover a formação de sulfato de cálcio na forma dihidrato.

O processo hemidihidrato oferece uma grande vantagem, sobre o processo dihidrato, ao produzir o ácido numa concentração de 38 à 45% de P_2O_5 . O ácido nesta concentração, pode ser usado diretamente na fabricação de fertilizantes - DAP, por exemplo, e requer um único estágio de evaporação para concentração à 54% de P_2O_5 - "Merchant Grade". Além disso apresenta maior rendimento de solubilização da rocha, visto que o ataque é feito sob condições mais drásticas de temperatura e concentração.

Um outro ponto importante no processo hemidihidrato é que ele é capaz de tratar todos os diferentes tipos de rochas fosfáticas, recuperando elevado percentual de fósforo e obtendo um gesso de qualidade superior como subproduto.

Para seleção entre os dois processos, muitos fatores devem ser considerados. Um dos itens de maior peso é o elevado custo de investimento e manutenção do processo hemidihidrato, considerando que possui um volume específico bem maior, duplicação do sistema de filtração (no caso do processo em estudo) e o produto ácido é bastante corrosivo.

Com o objetivo de avaliar estes dois processos de produção de ácido fosfórico,

para tratamento do minério fósforo-uranífero da região de Itataia, o Departamento de Tecnologia Mineral/Nuclébrás construiu e instalou unidade piloto de teste.

Numa primeira fase foi exaustivamente estudado o processo dihidrato, Dorr. Oliver-Siape, e, mais recentemente, com complementações e adaptações na piloto, teve início o estudo do processo hemidihidrato, Nissan C.

Apresenta-se neste trabalho, uma descrição sucinta dos dois processos, das unidades piloto, do sistema de controle operacional e analítico, e dos resultados das primeiras avaliações dos dois processos.

2. Solubilização do urânio

Grande parte dos concentrados fosfáticos produzidos no mundo contém urânio em uma concentração próxima de 100 ppm. Nas plantas de processo úmido, a rocha fosfática reage com ácido, geralmente sulfúrico, para produzir o ácido fosfórico e o sulfato de cálcio (gesso). O ácido fosfórico é separado do gesso em um filtro. O urânio permanece dissolvido no ácido como complexos urânio-fosfato ($UO_2H_2PO_4^+$, $UO_2H_3PO_4^{++}$, etc).

Mesmo em baixas concentrações, torna-se economicamente viável a recuperação do urânio do ácido, usando processos hidrometalúrgicos.

No processo convencional dihidrato o urânio solubiliza quase que totalmente e,

atualmente, o processo de recuperação mais utilizado é por extração com solventes. O coeficiente de distribuição do urânio, na extração por solventes, depende da concentração do ácido fosfórico e é substancialmente menor quando a concentração se torna maior do que 30% P_2O_5 .

No processo hemidihidrato Nissan-C, é feita adição de redutor, na etapa de digestão da rocha, pretendendo com isto manter o urânio na forma insolúvel junto ao gesso e separá-lo do ácido fosfórico concentrado por filtração.

Na etapa seguinte, o gesso hemidihidrato, carregado com urânio na forma U^{+4} é recristalizado à dihidrato, sob condições de oxidação, que favorecem a solubilização deste elemento.

A extração do urânio por solventes deste produto ácido é um processo bem mais simplificado, visto que o ácido fosfórico se encontra em uma concentração extremamente mais baixa, em torno de 12% P_2O_5 . Caso se obtenha uma elevada eficiência na etapa de redução e posteriormente na

etapa de oxidação, a recuperação do urânio por este processo pode se tornar mais econômica.

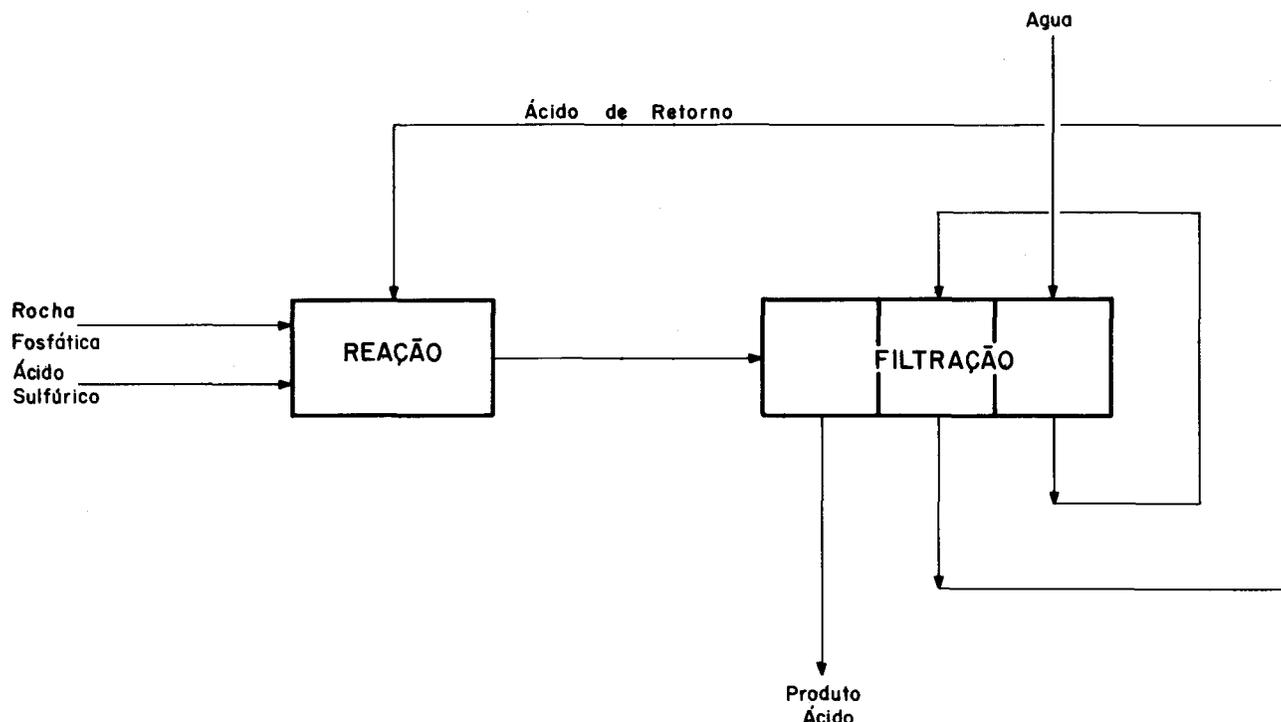
3. Processos propostos

São descritos à seguir, os fluxogramas dos processos dihidrato e hemidihidrato testados em nossas instalações no processamento do minério fósforo-uranífero da região de Itataia-Ceará.

3.1. Fluxograma do processo dihidrato

O fluxograma do processo dihidrato corresponde ao processo Dorr Oliver-Siape. O diagrama esquemático está apresentado na figura 1. O minério é alimentado em um reator multicompartimentado juntamente com o ácido sulfúrico e ácido fosfórico de retorno. Há uma recirculação da polpa da última câmara de cristalização para a zona de ataque, favorecendo o crescimento dos cristais. A reação ocorre à uma temperatura de 75 a 80°C e concentração de P_2O_5 no ácido de 29 a 30%.

Figura 1 - Fluxograma esquemático do processo dihidrato



A polpa é filtrada, descontinuamente. Mantem-se uma relação de lavagem estipulada inicialmente pelo balanço preliminar, simulando uma operação contínua de reação-filtração.

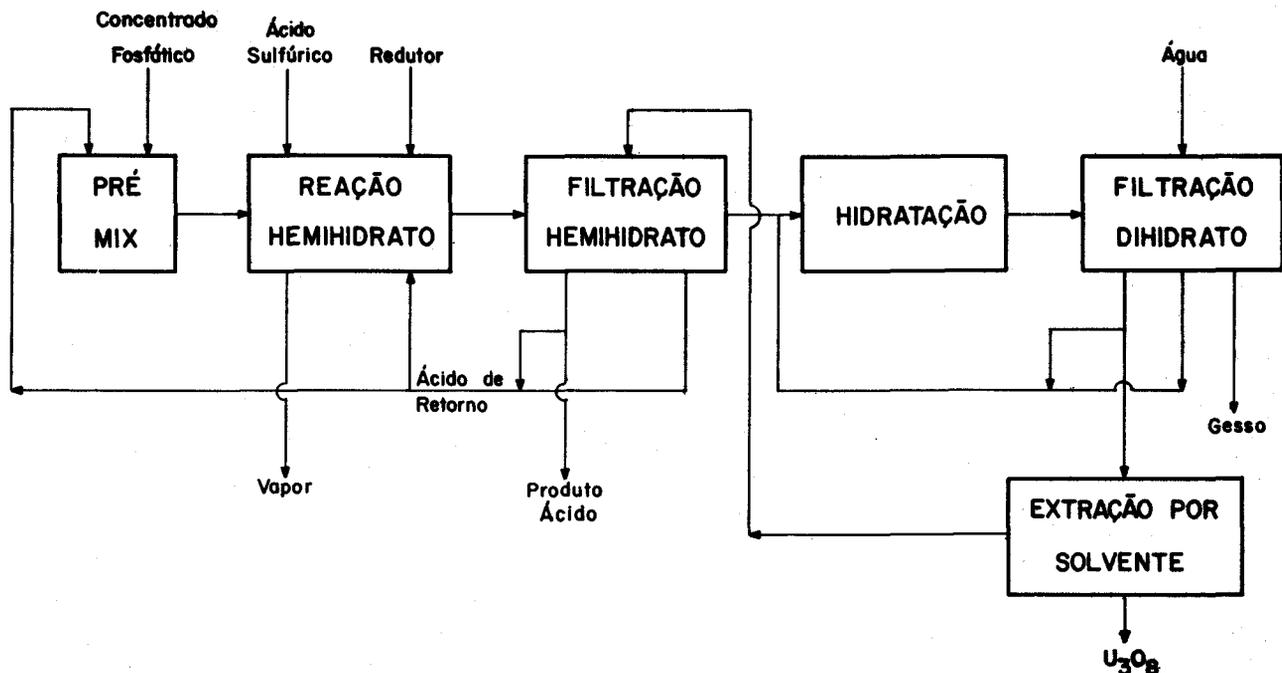
O produto ácido é estocado para ser posteriormente submetido à operação de extração de urânio por solventes.

3.2. Fluxograma do processo hemidihidrato

O fluxograma, do processo hemidihidrato, testado em nossa unidade piloto, corresponde

ao processo Nissan-C, com algumas adaptações decorrentes de dificuldades operacionais, ainda não contornadas. O diagrama esquemático está apresentado na figura 2. O minério é alimentado em um pré-misturador com ácido fosfórico de retorno. Este reator é aquecido com camisa de vapor e é dimensionado para um tempo de residência mínimo necessário à formação de fosfato monocálcico. Após solução de dificuldades operacionais, deverá ser utilizada polpa reciclada do estágio seguinte, ao invés de ácido de retorno, para este pré ataque do concentrado, de acordo com o processo Nissan-C. Isto elimina a necessidade de aquecimento e favorece a cristalização do gesso hemidihidrato.

Figura 2 - Fluxograma esquemático do processo Nissan C.



A polpa do pré-misturador alimenta dois digestores em série, onde é adicionado o ácido sulfúrico e parte do ácido fosfórico de retorno.

A reação de formação do gesso hemihidrato ocorre à uma temperatura de 90-95% e concentração de ácido próximo de 40 % de P_2O_5 .

A polpa flui para o pré-filtro, onde ocorre o crescimento dos cristais de gesso, à baixa temperatura, para posterior filtração.

O gesso úmido é alimentado nos reatores de hidratação. As condições de temperatura e concentração do ácido favorecem a conversão do gesso à dihidrato.

Junto com o gesso úmido, faz-se também adição de ácido sulfúrico e de retorno diluído, para completar a abertura da rocha e manter condições de polpa favoráveis ao crescimento dos cristais de gesso dihidrato.

Finalmente a polpa é novamente filtrada e o produto ácido retorna ao primeiro estágio de filtração, como ácido de lavagem, e o segundo produto do filtro é bombeado ao cristalizador, como ácido de retorno.

Para atingir as condições adequadas à solubilização do urânio, é feita a adição de agente redutor na etapa de digestão da rocha, e adição de agente oxidante na etapa de hidratação do gesso.

4. Instalação piloto

A unidade piloto para teste de processo dihidrato foi instalada numa primeira fase do trabalho. Após conclusão do levantamento de parâmetros para este processo foram feitas complementações e adaptações para testar o processo hemidihidrato. As figuras 3 e 4 apresentam uma visão global das instalações que serão descritas à seguir.

FIGURA 3 - Planta Piloto de ácido fosfórico Vista parcial da instalação piloto de produção de ácido fosfórico - reatores

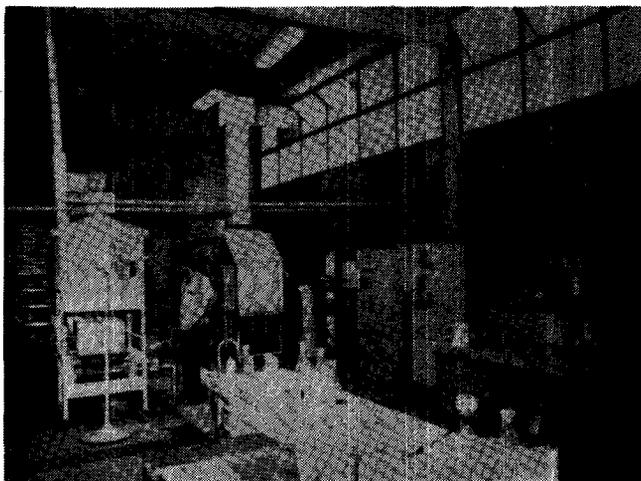


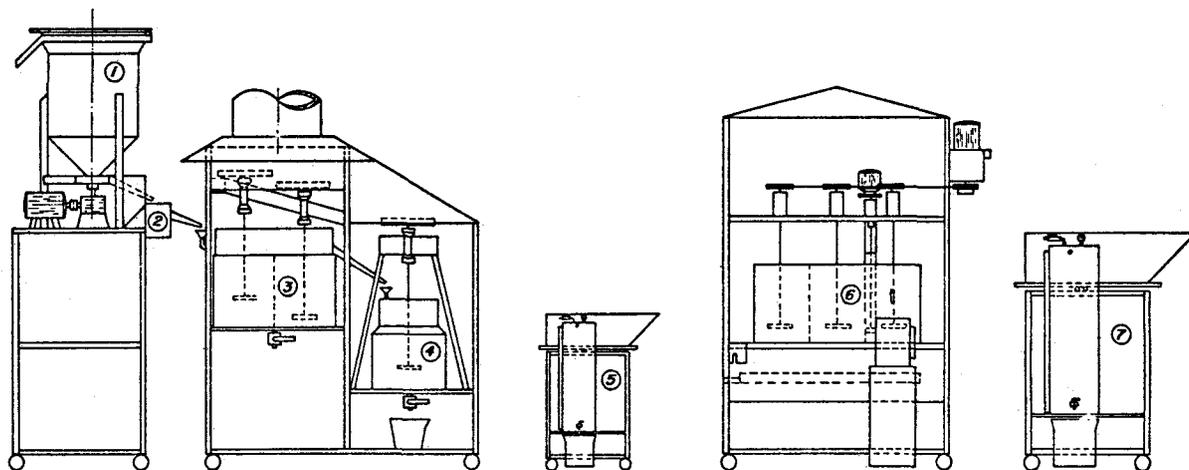
FIGURA 4 - Planta piloto de ácido fosfórico Vista parcial da instalação piloto de produção de ácido fosfórico - Sistema bombeamento



O desenho esquemático dos equipamentos que compõem o sistema hemidihidrato, e que

com algumas alterações é convertido à dihidrato é apresentado na figura 5.

Figura 5 - Unidade piloto hemidihidrato



1. Alimentador de concentrado
2. Pre-misturador
3. Digestores
4. Pre-filtro
5. Filtro Hemidihidrato
6. Cristalizadores
7. Filtro Dihidrato

4.1. Unidade dihidrato

. Alimentação de rocha - é feita por um alimentador de disco giratório, que garante uma constância maior da vazão, nesta escala. No silo é instalada uma pá niveladora para minimizar o erro de medida do consumo de rocha.

. Reator - construído em aço inox especial, e é subdividido em seis regiões, sendo uma de ataque e as outras de cristalização, com um sistema de recirculação de polpa para melhora da cristalização do gesso.

. Filtro - do tipo bandeja, à vácuo, e funciona descontinuamente.

. Sistema de agitação - a agitação se processa através de um conjunto de polias rievies por transmissão de correia.

. Bombeamento de ácido - são utilizadas bombas de pistão, de rápido ajuste e constância de vazão, para facilidade de controle numa instalação piloto. As medidas de vazão em linha auxiliam também à manter um controle rápido e preciso.

. Sistema de aquecimento - o aquecimento é feito por um queimador à gás e uma chapa de ferro fundido. A temperatura é controlada automaticamente por um termostato instalado junto à polpa.

4.2. Unidade hemidihidrato

. Alimentador de rocha - o mesmo da unidade dihidrato.

. Pré-misturador - reator construído de aço inox especial, com um volume de

aproximadamente 1 litro. Um agitador de baixa potência mantém a mistura homogênea.

. Digestores - dois reatores em série, com um volume efetivo total de 28 litros, interligados por uma abertura inferior. O fluxo de polpa é direcionado pelo sistema de agitação. As condições de ataque nestes, são bem mais drásticas que no reator dihidrato, o que faz com que as opções do material de construção sejam bem mais limitadas.

. Pré-filtro - reator de 11 l, também de aço especial. É descarregado descontinuamente através de uma válvula, instalada no fundo.

. Sistema de agitação - nos digestores e pré-filtro a agitação é similar à do reator dihidrato.

. Sistema de aquecimento - os reatores de pré-mistura e digestão da rocha são aquecidos por camisa de vapor e este aquecimento é controlado por válvula de agulha. O pré-filtro é aquecido por camisa de água quente proveniente de uma válvula misturadora vapor-água.

Filtros - os mesmos do processo dihidrato

. Tanque de hidratação - é o mesmo reator multicompartimentado utilizado no processo dihidrato.

5. Operação e controle

5.1. Operação

As amostras de minério são inicialmente submetidas à ensaios de laboratório, que orientam os níveis preliminares das

variáveis a serem controladas na operação piloto.

Um balanço preliminar, baseado na análise química do concentrado fosfático, fornece as vazões de rocha, ácido sulfúrico e de retorno a serem ajustadas inicialmente na planta.

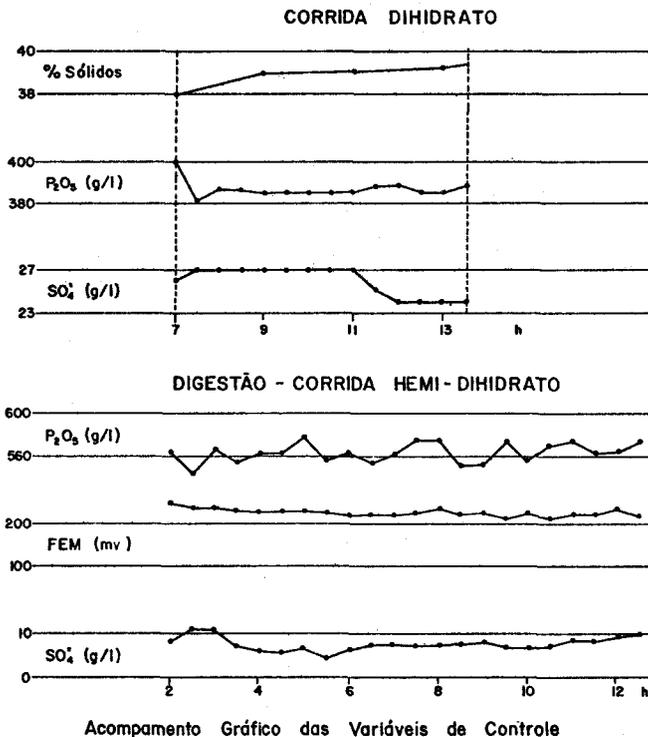
A partir daí têm início as operações contínuas com durações de aproximadamente 100 horas, de onde são levantados os dados de interesse.

5.2. Controle

5.2.1. Controle operacional

As medidas de vazões e densidade das alimentações, produtos intermediários e finais, caracterização e filtrabilidade da polpa são periodicamente controladas. Os resultados que merecem um controle mais rígido, tais como: nível de SO_4^{2-} e P_2O_5 , % de sólidos, etc, são anotados em uma tabela gráfica de controle, que fornece uma visão mais ampla do que está ocorrendo na planta e auxilia nas correções. Um exemplo deste controle gráfico de uma corrida dihidrato e de outra hemidihidrato, está mostrado na figura 6.

FIGURA 6 - Tabela gráfica de acompanhamento
Corrida dihidrato
Digestão - Corrida hemi-dihidrato
Acompanhamento gráfico das variáveis de controle



As amostras de polpa, coletadas em intervalos constantes, são filtradas para caracterização dos produtos finais- Lixívia fosfórica e gesso.

5.2.2. Controle analítico

Nas amostras de lixívia fosfórica, utilizadas para controle da planta, são feitas as

dosagens de SO_4^{2-} , P_2O_5 e H_2SO_4 . O tempo de resposta máximo é de 15 minutos e o erro é inferior a 5%.

A análise de SO_4^{2-} e P_2O_5 é feita pelo método colorimétrico e o H_2SO_4 é dosado por titulação.

Além das análises de controle são realizadas análises nos produtos finais, gesso e lixívia fosfórica, para caracterização destes produtos e cálculos de rendimentos.

5.2.3. Controle da cristalização do gesso

No processo dihidrato, o controle da cristalização é feito avaliando a filtrabilidade da polpa, ou seja, comparando as taxas de filtração e rendimentos de lavagens obtidas nas nossas instalações piloto, com valores de referencia industrial. Um outro método utilizado é pela medição do tamanho e forma dos cristais, através de fotomicrografias.

No estudo do processo hemidihidrato, a identificação do cristal formado é feita com auxílio da difração de raios x, através de comparações com padrões, e a dosagem quantitativa é completada por contagem dos cristais no microscópio.

A figura 7 apresenta algumas fotomicrografias de gesso obtido no processo dihidrato. Na figura 8 são mostradas algumas fotomicrografias do gesso formado pelo processo hemidihidrato e as percentagens do tipo do cristal formado.

FIGURA 7 - Fotomicrografias dos cristais de gesso/processo dihidrato
Gesso dihidrato a partir do concentrado fosfático de Itataia; escala 63:1; nicois descruzados

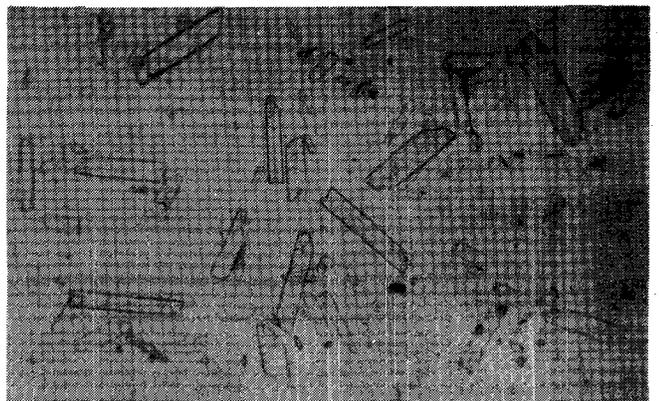
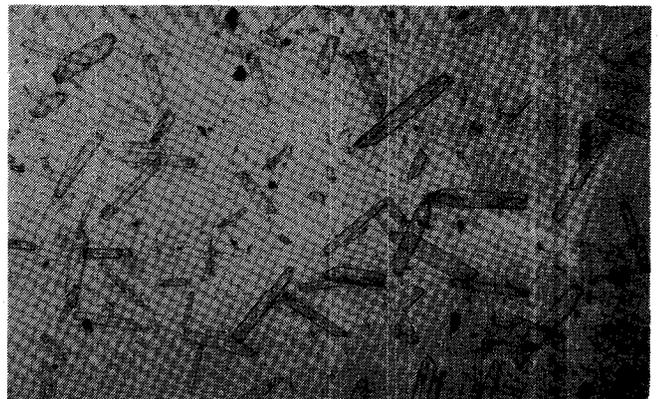
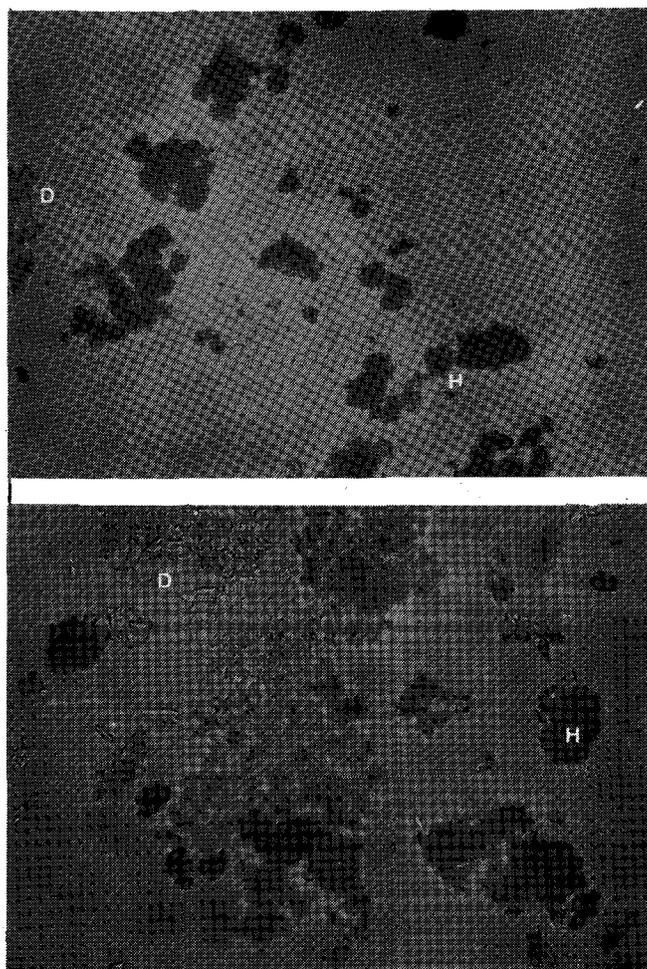


FIGURA 8 - Fotomicrografias dos cristais de gesso/processo hemidihidrato
 Finos cristais do tipo hemidihidrato (H), formando massas e agregados ao lado de raros cristais prismáticos de dihidrato (D) - Nos digestores.
 Escala: 116:1
 Cristais euédricos de dihidrato (D) ao lado de algumas massas de hemidihidrato (H) - Nos reatores de hidratação. Escala 230:1



Nos testes efetuados, através da rota hemidihidrato foi possível obter o gesso hemidihidrato nos digestores e a conversão deste à dihidrato na etapa de hidratação, apesar de ainda não ter sido obtida uma condição de cristalização tão boa quanto através do outro processo.

6. Resultados experimentais

6.1. Avaliação de resultados

A avaliação dos resultados de uma corrida é feita tomando-se como base os períodos de maior estabilidade das variáveis de controle.

Para esta avaliação foi desenvolvido um programa de computador onde, para cada período, são introduzidos como dados de entrada os resultados analíticos dos produtos finais (gesso e lixívia fosfórica), os dados de filtrabilidade da

polpa e os dados do controle operacional da unidade. Após processamento destes dados, são fornecidos os valores das seguintes variáveis de resposta: - Valores médios e desvios dos dados de controle e da caracterização química dos produtos, solubilização dos elementos de interesse, rendimentos e balanço real da unidade.

6.2. Avaliação dos resultados obtidos pelos dois processos

Foram realizados ensaios através da rota dihidrato e hemidihidrato, sendo que por este segundo processo as condições de abertura não estão tão otimizadas quanto no processo dihidrato.

A tabela I mostra a caracterização média dos produtos finais, pelos dois processos. É importante observar que a solubilização de impurezas é bem maior no processo hemidihidrato.

Tabela I- Caracterização dos produtos finais ácido fosfórico e gesso, produzidos pelos dois processos.

ÓXIDO	PROC. DIHIDRATO		PROC. HEMIDIHIDRATO	
	GESSO	LIXÍVIA	GESSO	LIXÍVIA
P ₂ O ₅ Total	0,68	28,81	0,60	41,00
P ₂ O ₅ Cocrystalizado	0,59	—	0,57	—
P ₂ O ₅ Inatacado	0,09	—	0,03	—
U ₃ O ₈	43	2200	79	583
CaO	28,11	0,73	27,13	17,8
Fe ₂ O ₃	0,74	1,77	0,07	3,62
Al ₂ O ₃	0,33	0,43	0,27	1,01
MgO	—	0,08	0,009	0,55
F ⁻	—	1,01	—	0,69

OBS.: Resultado de U₃O₈ em ppm, demais em %

O rendimento de reação e as solubilizações de U₃O₈, Fe₂O₃ e Al₂O₃, em ambos os processos são apresentados na tabela II. Nesta fase de estudo, não houve diferença significativa na solubilização do fósforo pelos dois processos. Quanto à solubilização do urânio, não foram ainda conseguidos os objetivos propostos, ou seja, fixação deste no gesso, na etapa de digestão e posterior solubilização na etapa de hidratação, pelo adequado controle de potencial. Nesta fase, utilizou-se ferro, como agente redutor, e peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

Tabela II- Solubilização e rendimento

	PROC. DIHIDRATO	PROC. NISSAN C
Rendimento Ataque (%)	96,5	96,8
Solubilização U ₃ O ₈ (%)	96,5	93,2
Solubilização Fe ₂ O ₃ (%)	62,5	95,3
Solubilização Al ₂ O ₃ (%)	18,0	80,4

Na tabela III estão relacionados os parâmetros de maior importância, extraídos do balanço real do processamento da rocha segundo a rota dihidrato.

TAB. III- BALANÇO REAL DO PROCESSO DIHIDRATO

Consumo Ácido (t H ₂ SO ₄ /t P ₂ O ₅ aliment.)	2,64
Vol. Específico (m ³ /tpd P ₂ O ₅)	1,54
Relação Lavagem ($\frac{\text{Vol. água}}{\text{Vol. polpa}}$)	0,57
Fator Gesso (t gesso/ t min.)	1,44

Pelo processo hemidihidrato Nissan C, ainda em fase preliminar de testes, só foi possível obter alguns dados que merecem destaque: O consumo de ácido sulfúrico da ordem de 2,77 t H₂SO₄/t P₂O₅ alimentado, e o volume específico real de 4,76 m³ /tpd P₂O₅.

7. Conclusões

Após montagem e instalação da unidade piloto, com flexibilidade para testar os processos dihidrato e hemidihidrato de produção de ácido fosfórico, no tratamento do minério fósforo-uranífero de Itataia - Ceará, as operações realizadas permitem as seguintes conclusões e observações:

A abertura química deste minério através do processo piloto Dorr Oliver-Siape, exaustivamente estudada, mostrou-se adequada e apresentou resultados positivos que asseguram o seu processamento industrial

Os estudos do processo hemidihidrato Nissan C estão em fase preliminar, e o prosseguimento dos testes poderá definir tecnicamente a utilização industrial deste processo. A etapa de redução ainda merece estudo e testes com outros redutores indicados.

8. Bibliografia

- (1) SLACK, A.V. Phosphoric acid. s.n.t. v.1
- (2) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. Nissan high concentrated phosphoric acid process and uranium recovery. Tokio, s.d.
- (3) MACCREADY, W.L. & WETHINGTON, J.A. JR. Uranium extraction from Florida phosphates. s.n.t.