

BENEFICIAMENTO DE ULTRAFINOS DE CARVÃO POR EXTRAÇÃO OLEOSA

Marçal Pires (1)
Jaime Solari (2)

RESUMO

Estudos de extração oleosa foram feitos com amostras de ultrafinos de carvões brasileiros visando obter um produto com alta pureza. A influência de diversas variáveis na seletividade e recuperação do carvão foi investigada. Devido a heterogeneidade do carvão dois concentrados foram obtidos, uma fração com baixo teor de cinzas, extraída pelo líquido orgânico, e um produto aglomerado, concentrado na interface orgânico-aquosa. Uma comparação dos resultados obtidos com a aglomeração oleosa mostrou que a extração oleosa apresenta recuperações em massa maiores ou iguais com menores teores de cinzas. Os resultados são discutidos em termos das características físico-químicas dos carvões estudados.

ABSTRACT

Oil extraction studies were carried out with ultrafine Brazilian coals aiming at producing high purity coal. The influence of several parameters on selectivity and coal recovery was investigated. Due to the heterogeneous nature of this coal two different concentrates were obtained, a very low ash fraction, extracted into the organic liquid, and an agglomerated product, concentrated at the organic-aqueous interface. A comparison of results obtained with the oil agglomeration process showed that oil extraction give higher or similar coal recoveries but with less ash content. The results are discussed in terms of the physico-chemical characteristics of the coal studied.

(1) Eng. Químico, Mestrando PPGEMM/UFRGS, Porto Alegre-RS
(2) Ing. Minas, PhD, DIC, Prof. Dept. Eng. de Minas, Universidade do Chile, Santiago

1. INTRODUÇÃO

Os carvões mais nobres produzidos no Brasil analisam 12-17% de cinzas e são obtidos com baixas recuperações (< 30%), sendo consumidos pela indústria siderúrgica e de fundição. No entanto, um estudo recente(1) mostrou que através de processos que utilizam elevada quantidade de óleo é possível obter-se frações de carvão com baixos teores de cinzas e altas recuperações. Este estudo indicou a necessidade de verificar a viabilidade da utilização da extração oleosa, já que não havia na literatura menção do emprego deste processo de separação no beneficiamento de carvões.

A extração oleosa envolve a mistura de duas fases imiscível, usualmente um líquido orgânico e água, e a transferência e concentração dos compostos hidrofóbicos da fase aquosa para a fase orgânica. Em um sistema heterogêneo, com partículas presentes na fase aquosa, o condicionamento da polpa de carvão com o líquido orgânico resulta na transferência das partículas hidrofóbicas (matéria carbonosa) para a fase orgânica enquanto que as partículas hidrofílicas (matéria mineral) permanecem dispersas na polpa. Obtendo-se desta forma a concentração e separação dos sólidos hidrofóbicos.

Vários estudos(2-6) de extração oleosa com minerais hidrofílicos tem sido feitos. Em todos estes trabalhos foram utilizados reagentes que hidrofobizaram a superfície dos minerais proporcionando sua extração para uma

fase orgânica. Recentemente Keller e Burry(7) discutiram o sistema líquido-água-carvão no qual a aglomeração do carvão ocorre. Uma aplicação industrial para o beneficiamento do caulim por extração oleosa foi proposta por Shergold & Lofthouse(4).

O objetivo deste trabalho foi estudar a obtenção de concentrados de carvão de alta pureza através da extração oleosa. Com esta finalidade várias amostras de carvões brasileiros de variada composição e rank foram utilizadas.

2. EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS

O carvão utilizado na maior parte dos experimentos foi uma amostra de carvão pré-lavado da Companhia Carbonífera Criciúma-SC. Este carvão é classificado como betuminoso alto volátil A de acordo com a ASTM. O carvão foi cominuído durante uma hora em moinho de porcelana a 40% de sólidos em peso, peneirado a -250 micra e utilizado imediatamente para evitar os possíveis efeitos da oxidação superficial. As amostras assim preparadas analisaram teores médios de 28,5% de cinzas, 27,0% de matéria volátil, 44,5% de carbono fixo, 1,3% de umidade, 1,8% de enxofre total e um poder calorífico de 5670 kcal/kg.

Alguns testes foram feitos com carvão da Mina de Recreio-RS, classificado como subbetuminoso e com a

seguinte análise imediata e enxofre total: 35,0% de cinzas, 26,0% de matéria volátil, 39,0% de carbono fixo, 9,3% de umidade e 0,7 de enxofre total. A extração oleosa também foi feita com uma amostra oriunda da Companhia Carbonífera Cambuí-PR, este carvão analisou 26,9% de cinzas, 35,6% de matéria volátil, 37,5% de carbono fixo, 6,5% de umidade e 5,1% de enxofre total. Ambos carvões foram cominuídos da forma acima descrita.

Querosene e óleo diesel comerciais e pentano de pureza analítica foram utilizados como fase orgânica. Os demais reagentes utilizados foram de pureza analítica. Água monodestilada foi utilizada em todos os testes.

2.2 MÉTODOS

Os testes de extração foram feitos num reator cilíndrico com capacidade para 2 litros, dotado de 4 defletores de 2 cm, dispostos 90 graus um do outro, e de uma torneira na parte inferior para a retirada da fase aquosa. Após estudos preliminares adotou-se a seguinte metodologia experimental. Cerca de 30g de carvão foram condicionadas em 600ml de água a 1500rpm durante 1 minuto, seguido da adição da fase oleosa (usualmente 140g de querosene, equivalente a 28% v/v). Após a separação das duas fases retirou-se do reator, através da torneira, a fase aquosa.

Entretanto, observou-se que uma fração do carvão não foi extraída concentrando-se na interface água-

líquido orgânico. Após extensivos testes com intuito de recuperar este carvão, o seguinte procedimento experimental foi usado. Depois da retirada da fase aquosa (Rejeito I), mais água foi adicionada (400-500ml) e agitou-se o sistema a 1500rpm por 5 minutos. Após a separação de fases retirou-se a fase aquosa (Refeito II) do reator. Transferiu-se o líquido orgânico para uma pera de separação adicionando-se mais água, agitou-se o sistema até que a fase aquosa apresentou uma coloração próxima da natural, a qual constitui o Rejeito III. A fase orgânica foi então dividida num componente líquido (carvão extraído) e numa fração aglomerada na parte inferior do líquido orgânico (carvão interfacial).

Finalmente todos os produtos foram filtrados, secados a 60 graus centígrados, pesados e analisados. Pesou-se também o líquido orgânico recuperado na filtração dos concentrados, a fim de se determinar seu consumo por peso seco de carvão de alimentação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta resultados médios obtidos para a extração oleosa do carvão de Criciúma com um consumo de 50% de querosene. Observa-se que o carvão extraído tem um teor de cinzas de 6% e que o carvão interfacial é obtido com 15% de cinzas e recuperação em massa de 63%. As recuperações totais em massa e de

matéria carbonosa foram 80 e 95% respectivamente. Observa-se também que 70% de rejeito é oriundo de primeira retirada da água e que todos os rejeitos tem em torno de 70-80% de cinzas.

TABELA 1 - Balanço de massa da Extração do Carvão de Criciúma com querosene (50% de consumo).

	Cinzas (%)	Recuperação(%)		Enxofre (%)
		Em Massa	Mat. Carbonosa	
Carvão Extraído	6,1	17,2	21,9	0,76
Carvão Interfacial	15,6	63,1	72,4	1,06
Rejeito I	78,4	13,9	-	-
Rejeito II	79,6	5,1	-	-
Rejeito III	72,2	0,7	-	-
Alimentação	26,4	100		1,90
Rec. Total	-	80,3	94,3	

Estudos de extração oleosa utilizando querosene foram feitos com o carvão de Urussanga-SC(8), para comparar com resultados prévios(1) de outras técnicas baseadas em beneficiamento com óleos. Os resultados indicam que as recuperações em massa e de matéria carbonosa foram similares as obtidas com a aglomeração oleosa e flotação convencional. Por outro lado o teor de cinzas do extraído (5,5%) é inferior aos obtidos na aglomeração oleosa e flotação, 10 e 15,3% respectivamente. O conteúdo de cinza do carvão interfacial foi de 10,2%, similar ao concentrado obtido por aglomeração oleosa.

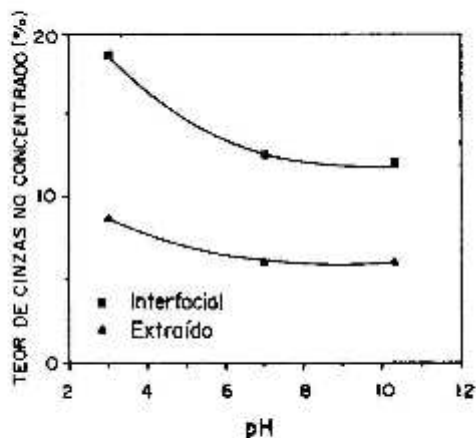
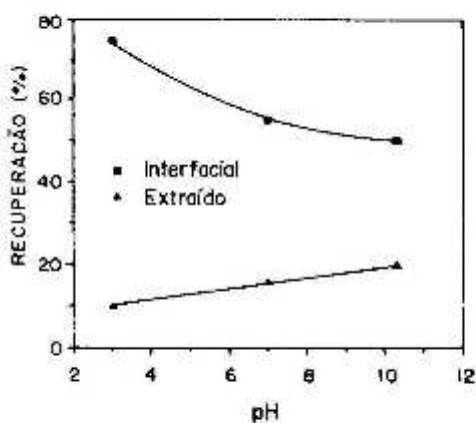
O efeito da granulometria do carvão foi testado para o carvão de Criciúma através de diferentes

distribuições granulométricas oriundas de diferentes tempos de cominuição. Para 0,5, 1 e 2 horas de moagem obteve-se 64, 75 e 96% do material abaixo de 37 μ m, respectivamente. Os resultados, discutidos em Relatório Técnico(8), indicaram um efeito pequeno no teor de cinzas e recuperação dos concentrados. Optou-se por 1 hora de moagem para os experimentos subsequentes.

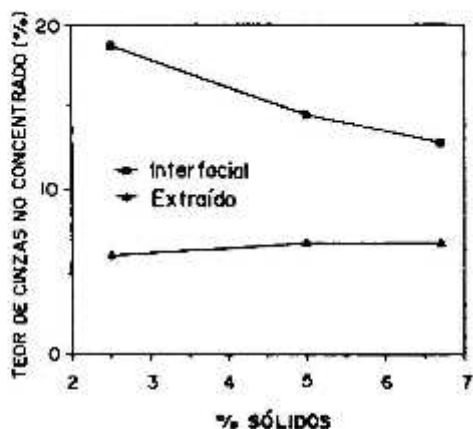
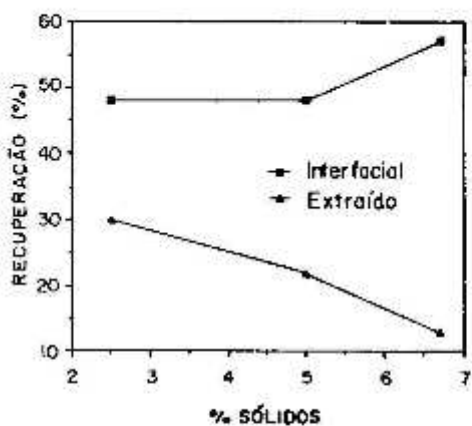
As figuras 1 e 2 mostram o efeito do pH na recuperação e teor de cinzas dos concentrados. Observa-se um aumento na seletividade com o aumento do pH da polpa. A recuperação do carvão extraído aumenta para pH alcalino enquanto que a recuperação do carvão interfacial diminui. Estes resultados podem ser explicados em função da maior dispersão dos produtos que existe na fase aquosa em meio alcalino, devido ao aumento para valores negativos do potencial de Stern do carvão e da matéria mineral. Todos os estudos de extração subsequentes foram feitos em pH natural da polpa (Criciúma pH 7,2).

As condições hidrodinâmicas do reator foram estudadas e mostraram grande influência nas extrações realizadas com o Carvão de Criciúma (8). O efeito é mais importante para o concentrado interfacial, com o teor de cinzas e recuperação do produto extraído mantendo-se constantes para agitações acima de 1500rpm.

O efeito da concentração de sólidos na polpa está representado nas Figuras 3 e 4. Observa-se melhores resultados para o carvão extraído em polpas diluídas,



Figuras 1 e 2 - Efeito do pH na extração do carvão de Criciúma com querosene



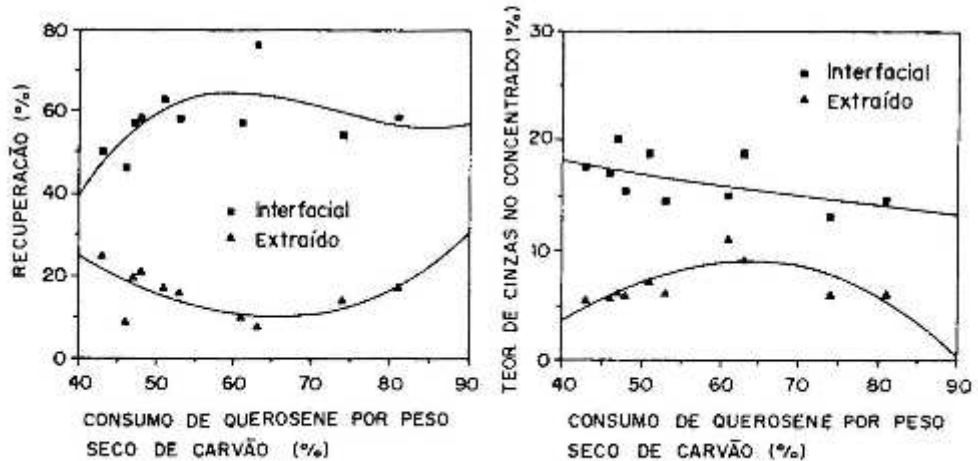
Figuras 3 e 4 - Efeito da concentração de sólidos na polpa na extração do carvão de Criciúma com querosene.

ocorrendo o oposto para o carvão interfacial. A diminuição dos teores de cinzas do produto interfacial, com o aumento da concentração de sólidos na polpa, deve ter ocorrido devido a maior dificuldade das partículas de matéria carbonosa se transferirem para o extraído, permanecendo aglomeradas no carvão interfacial.

É conhecido que a variável mais importante nos processos de beneficiamento que usam óleos é o consumo destes, devido a fatores de ordem econômica. No caso da extração oleosa o consumo da fase orgânica é uma variável dependente que é determinada, após a execução do experimento, através de sua recuperação.

O efeito do consumo do querosene na eficiência da extração oleosa do carvão de Criciúma é apresentado nas figuras 5 e 6 para várias condições experimentais. Observa-se um efeito inverso sobre a recuperação em massa dos concentrados extraído e interfacial, entretanto a recuperação global permanece constante, na faixa de 70-80%. Por outro lado, o teor de cinzas do concentrado interfacial decresce com o aumento no consumo de querosene. Para o carvão extraído a melhor seletividade é obtida no intervalo 40-50% e acima de 70% de consumo de querosene. Em nenhum teste realizado o consumo de querosene esteve abaixo de 40%. Observa-se que os melhores resultados foram obtidos com um consumo entorno de 40-50%. O consumo de querosene em estudos(1) de aglomeração oleosa com o carvão de Urussanga foi na ordem de 30%. Os resultados

dos estudos(8) de extração realizados com querosene reutilizado indicaram que é possível o reciclo sem perda de eficiência.



Figuras 5 e 6 - Efeito do consumo da fase orgânica na extração do carvão de Criciúma com querosene.

Foram feitos estudos para determinar a distribuição do consumo de querosene. Através de uma correlação linear entre o teor de cinzas e o poder calorífico de carvões de Santa Catarina, é possível estimar a quantidade de óleo consumido para cada concentrado, medindo-se o poder calorífico superior destes antes e depois de terem sido lavados com um solvente para a retirada do querosene residual. Descontando-se o poder calorífico do querosene do poder calorífico dos carvões extraído e interfacial a quantidade de óleo adsorvido pode ser calculada.

Os valores de poder calorífico superior para os carvões interfacial e extraído foram 7210 e 7876 kcal/kg, respectivamente. Com estes valores calculou-se que 2,7 e 7,8% do querosene estava adsorvido nos carvões extraído e no interfacial, respectivamente. Estes resultados indicam que no mínimo 10,5%, dos 40-50% do querosene consumido nas extrações não foram perdidos, mas sim adsorvidos nos produtos contribuindo para o aumento do poder calorífico destes. Os 30% restantes do óleo pode, em parte, ter sido perdidos durante as extrações. Entretanto, não está claro se todo o querosene foi retirado dos carvões, pela lavagem com solventes, ou se parte do óleo ficou adsorvido nos microporos do carvão.

O efeito do tipo de fase orgânica na extração do carvão de Criciúma foi determinado usando querosene, óleo diesel e pentano em condições experimentais similares. Os resultados estão mostrados na Tabela 2. Com relação ao teor de cinzas dos concentrados os melhores resultados foram obtidos utilizando-se pentano como fase orgânica, mas às custas de baixas recuperações e alto consumo do óleo. Este último efeito deve estar relacionada a alta volatilidade deste composto. O óleo diesel mostrou-se em geral como a melhor fase orgânica apesar de que a recuperação do carvão extraído com querosene tenha sido mais alta. Testes com óleos vegetais deram emulsões estáveis, não podendo ser utilizados.

Tabela 2 - Efeito da Fase Orgânica na Extração do carvão de Criciúma.

	Querosene	Diesel	Pentano
Teor Cinzas Extraído	5,8	4,7	4,6
Teor Cinzas Interfacial	16,8	16,4	10,7
Recuperação Extraído	21	11	14
Recuperação Interfacial	56	71	43
Recuperação Total	77	82	57
Recuperação Mat. Carbonosa	93	98	76
Recuperação Fase Orgânica	92	90	34
Consumo Fase Orgânica (% peso seco carvão)	47	49	376

Obs.: Os valores estão em porcentagem.

As características do carvão têm grande influência na extração oleosa com querosene. Enquanto o carvão de Criciúma foi extraído pela fase orgânica, testes realizados em condições semelhantes com o carvão de Recreio e Cambuí deram resultados diferentes. O carvão de Recreio não foi extraído para a fase oleosa, somente produziu um concentrado interfacial de 18,9% de cinzas (carvão de alimentação 35,6% de cinzas), 79% de recuperação em massa e 99% de recuperação da matéria carbonosa. O consumo da fase orgânica foi muito maior do que o carvão de Criciúma (74% de querosene) isto deve ter ocorrido devido a maior área superficial e porosidade do carvão de Recreio. O carvão de Cambuí não pode ser extraído nem aglomerado pelo querosene. Testes adicionais utilizando a mesma amostra mostraram que este carvão não aglomera com querosene.

O efeito da extração oleosa com querosene no teor de enxofre total depende da distribuição do enxofre no carvão. Para o carvão de Criciúma a Tabela 1 mostra que os

carvões extraído e interfacial analisaram isoladamente menor conteúdo de enxofre do que o carvão de alimentação. Estes resultados indicam que é possível retirar dos concentrados a maior parte do enxofre inorgânico com o querosene. No caso do carvão de Recreio entretanto, o concentrado interfacial analisou 1,0% de enxofre total comparado com 0,7% no carvão de alimentação, provavelmente devido ao fato que o enxofre orgânico neste carvão chega a 60% do total.

4. DISCUSSÕES GERAIS E CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que com a extração oleosa é possível obter-se carvões com baixos teores de cinzas, utilizando-se um líquido orgânico como extratante. O teor de cinzas do extraído é menor do que o teor do concentrado obtido por aglomeração oleosa, que foi a técnica que deu melhores resultados no beneficiamento de finos de carvão no trabalho realizado por Guerra, Rubio e Solari(1).

Para que o carvão seja extraído pelo líquido orgânico a principal condição é a existência de uma adequada superfície hidrofóbica nas partículas. Entretanto a hidrofobicidade do carvão não é fácil de ser mensurada devido a sua natural heterogeneidade. Yarar & Leja(9) descrevem a superfície do carvão como sendo essencialmente hidrofóbica com sítios hidrofílicos de dimensões diversas. As áreas hidrofílicas são constituídas de matéria mineral associada ao carvão e também por matéria orgânica oxidada.

Por estes motivos torna-se difícil obter parâmetros de comparação quanto a hidrofobicidade entre diferentes carvões.

A aglomeração e a extração oleosa são métodos baseados nos mesmos princípios físico-químicos entretanto os resultados indicam que existem diferenças entre estas duas técnicas. O carvão de Recreio mostrou-se passível de aglomeração mas não foi extraído pelo líquido orgânico. Como o volume do óleo na aglomeração é usualmente uma fração do volume do carvão, o líquido cobre a superfície do carvão formando pontes sobre as áreas hidrofílicas. Se existir um excesso da fase orgânica pode ocorrer o molhamento e extração das partículas suficientemente hidrofóbicas do carvão.

A hipótese acima formulada poderia explicar porque o concentrado extraído exhibe menor teor de cinzas que o interfacial. A extração oleosa, provavelmente, concentra uma fração com teores de cinzas próximos ao da matéria mineral intrínseca do carvão. O efeito insignificante da cominuição no deslocamento da curva de distribuição granulométrica, para as frações mais finas, sobre o teor de cinzas do extraído de Criciúma corrobora com esta hipótese.

A obtenção de dois concentrados, extraído e interfacial, ocorre devido aos diferentes graus de hidrofobicidade das partículas do carvão. Shergold & Stratton-Crawley(7) mostraram que mesmo trabalhando com partículas sólidas puras uma distribuição de hidrofobicidade

superficial ocorre devido a uma adsorção não homogênea. Deste modo, em certas condições experimentais as partículas hidrofóbicas podem ser parcialmente extraídas ou concentradas na interface orgão-águosa.

A principal vantagem da extração oleosa é permitir a obtenção de um concentrado com baixo teor de cinzas e um produto não extraído, com teor semelhante ao obtido por aglomeração oleosa. Estes produtos poderiam ser consumidos em diversos campos de aplicação em função das especificações dos consumidores. Além disso os carvões com baixo teor de cinzas e a própria matéria mineral presente nos rejeitos podem ser utilizados em estudos de caracterização(10). Entretanto o consumo de óleo no processo é problemático, sendo maior do que o da aglomeração oleosa. Mais estudos devem ser feitos no sentido de investigar e minimizar a perda de óleo. O consumo da fase oleosa determinará se a extração oleosa poderá ser utilizada como técnica de beneficiamento a nível industrial.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro do CNPq para a execução deste projeto, a Elzivir A. Guerra pelas sugestões e a Companhia Carbonífera Criciúma pelo fornecimento de amostras e análises de poder calorífico.

6. BIBLIOGRAFIA

1. GUERRA, E.A, RUBIO, J. & SOLARI, J.A. A comparative study of oil-based beneficiation process of ultrafine Brazilian Coals, Proc. 10th Int. Coal Preparation Congress, 1, 105, 1986.
2. LAI, R.W.M. & FUERSTENAU, D.W. Liquid-Liquid extraction of ultrafine particles, Trans.AIME, 241, 549, 1968.
3. MELLGREN, O. & SHERGOLD, H.L. Methods for recovering ultrafine mineral particles by extraction, Trans Inst. Min. & Metall. 75, C267, 1966.
4. SHERGOLD, H.L. & LOFTHOUSE, C.H. The purification of kaolins by the two-liquid separations process, Proc. 12th Int. Min. Proc. Congress, 1, 28, São Paulo.
5. SHERGOLD, H.L. & STRATTON-CRAWLEY, R. Extraction of titanium dioxide into oil from anionic surfactant solutions Colloids and Surfaces, 3, 253, 1981.
6. STRATTON-CRAWLEY, R. & SHERGOLD, H.L. Extraction of titanium dioxide into oil from cationic surfactant solutions, Colloids and Surfaces, 2, 145, 1981.
7. KELLER, Jr.D.V. & BURRY, W. An investigation of separation process involving liquid-water-coal systems, Colloids and Surfaces, 22, 37, 1987.
8. PIRES, M. & SOLARI, J. Produção de carvão de alta pureza por Extração em fase Oleosa, Relatório Técnico Processo PADCT 70.0241-85, 1987.
9. YARAR, B. & LEJA, J. Flotation of weathered coal fines from Canada, IX Int. Coal Prep. Cong., C5, 15, New Delhi, 1982.
10. PEUKER, K. & PIRES, M. Obtenção de carvão com teores reduzidos de cinzas por Extração Oleosa, aceito no VIII Cong. Iniciação Científica e Tecnológica em Eng. USP/São Carlos, 1989.