

# EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM CONCENTRADOS DE FLUORITA PARA A ELIMINAÇÃO DE CONTAMINANTES FOSFÁTICOS.

Erwin Francisco Tochtrop Junior (1)  
Eberhard Gock (2)

## RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados de um estudo de lixiviação de contaminantes fosfáticos em um concentrado de fluorita, obtido a partir do minério extraído pela Mineração del Rey na região Cerro Azul/PR. O concentrado de flotação contém geralmente teores acima de 95%  $\text{CaF}_2$  e 0,7%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ficando fora das especificações para utilização como grau ácido.

Testes preliminares de lixiviação mostraram uma redução de no máximo 50% dos contaminantes. Através de estudos de caracterização foi identificada a presença de minerais fosfáticos secundários, refratários a lixiviação ácida. Após uma etapa de tratamento térmico a  $850^\circ\text{C}$ , que permite a alteração da estrutura cristalina destes contaminantes e conseqüente solubilização por ataque ácido, foi possível obter valores de até, 510 ppm  $\text{P}_2\text{O}_5$  no concentrado final.

Palavras-Chave: fluorita, contaminantes, lixiviação

XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa  
I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral

(1) Professor, Laboratório de Tratamento de Resíduos, Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Luterana do Brasil / ULBRA.

(2) Professor, Institut fuer Aufbereitung von Rohstoffen und Reststoffen, Technische Universitaet Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, Alemanha.

## Introdução

Os concentrados de fluorita, utilizados na obtenção de ácido fluorídrico (grau ácido), precisam de alto grau de pureza. Os teores mínimos neste caso são dados pela tabela 1. Apesar da ênfase dada às impurezas causadas pelos minerais fosfóricos não ser muito grande, devido principalmente à natureza dos depósitos atualmente explorados, estes vem despertando cada vez mais interesse, tendo em vista os efeitos negativos advindos de sua presença quando da produção de ácido fluorídrico. Estes fosfatos, após o processo, precipitam como fosfato de cálcio junto ao subproduto anidrido e impedem, dessa forma, um possível uso deste material na indústria da construção, pois influencia as características de liga em concretos. Este problema conduz à necessidade de maiores áreas de deposição. Além disso, durante o processo de formação do ácido fluorídrico, os fosfatos produzem paralelamente fosfetos voláteis que reaparecem posteriormente em certos produtos, como fluoretos de alumínio.

Tabela 1 - Especificação para concentrados de fluorita de grau ácido

Composição	Teor
CaF <sub>2</sub>	mín. 97,0%
SiO <sub>2</sub>	máx. 1,0%
CaCO <sub>3</sub>	máx. 1,0%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	máx. 1,0%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	máx. 500 ppm
As	máx. 10 ppm
Sulfetos	máx. 100 ppm

Fonte: Huxtable (1)

Apesar das poucas referências encontradas para a eliminação de fosfatos por lixiviação em concentrados de fluorita, este método já encontra alguns exemplos no beneficiamento de outros bens minerais, como por exemplo no tratamento de minérios de ferro. Neste caso, a lixiviação vem sendo aplicada como processo concorrente às técnicas de separação por flotação (2, 3).

Referências a um pré-tratamento térmico, seguido de lixiviação, para melhorar a solubilidade de fosfatos em diversos concentrados são feitas ainda por Michaelis (4), Calmanovici (5) e Chamberlain (6).

Aplicações de rotas hidrometalúrgicas em concentrados de fluorita, contendo impurezas de fosfatos primários, propõem um pré-tratamento com ultra-som e pressões da ordem de 10 a 30 kPa, obtendo-se uma redução de 0,076% a 0,013% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(7), o uso de combinações de ácidos e outros compostos inorgânicos em temperaturas que variam de 30°C a 150°C (8, 9) e lixiviação em autoclaves (10).

Este trabalho objetiva a identificar os minerais contendo fósforo, que estão presentes no concentrado final de flotação da fluorita e propor uma alternativa tecnológica para a redução de seus teores a um nível aceitável neste mesmo concentrado.

### **Materiais e Métodos**

A amostra estudada consistia de dois concentrados de flotação, provenientes de testes de bancada, contendo um deles teor elevado de fosfato (1,37%  $P_2O_5$ ), denominado concentrado B5, e outro com baixo teor (0,64%  $P_2O_5$ ), o concentrado K5. Os concentrados foram obtidos a partir de um minério procedente da Mina de Mato Preto (Cerro Azul-PR), pertencente a Mineração del Rey, empresa do grupo Du Pont. Os produtos foram ainda caracterizados por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e por dispersão de energia, visando identificar os elementos fosfáticos contaminantes. Para os estudos de difração de raios X foi utilizado uma amostra de minério fosfático proveniente do Senegal.

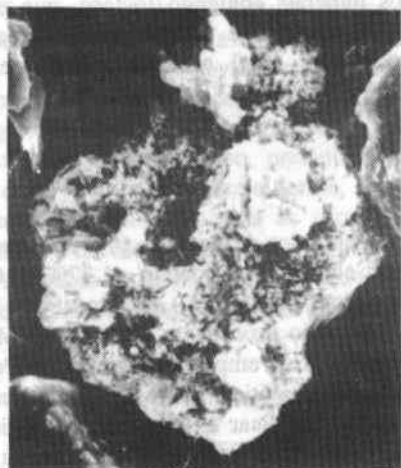
Os testes de lixiviação foram realizados em um dispositivo composto de um balão de vidro, contendo quatro aberturas, aquecido por manta, cujo acionamento é controlado por um termômetro, e com agitação mecânica. Para a manutenção constante dos valores de pH foi utilizado um dispositivo de titulação automática composto de pH-metro e bomba dosadora. Como agente lixivante foi utilizado o ácido clorídrico (HCl) de pureza analítica a 10%.

A ativação mecânica do material foi realizada a seco em moinho vibratório, enquanto a ativação térmica foi obtida em forno mufla. As amostras tratadas termicamente foram submetidas a análises de difração de raios X, para identificar as fases cristalinas resultantes.

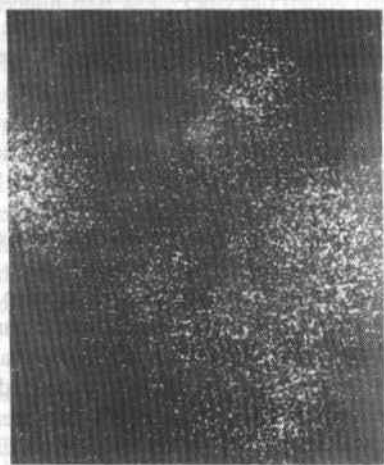
### **Resultados e Discussão**

As análises mineralógicas revelaram que os contaminantes fosfóricos apresentam-se tanto liberados como na forma de microinclusões nos grãos de fluorita. Estas microinclusões são da ordem de 10  $\mu\text{m}$ . Através de microscopia de varredura foi possível identificar, junto às apatitas primárias, a presença de fosfatos de alumínio e estrôncio em partículas livres e nas inclusões. A figura 1 mostra a distribuição dos elementos em um grão livre.

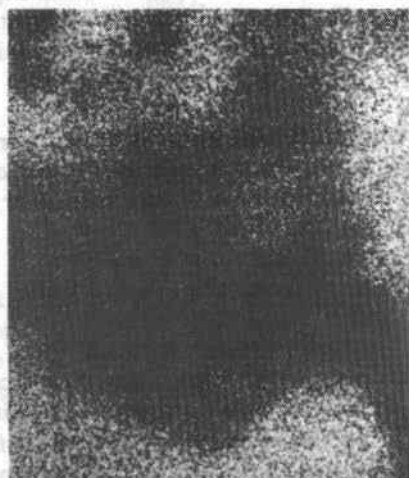
Nos ensaios preliminares de lixiviação com ácidos inorgânicos foi verificada uma redução do teor de fosfato. Variando-se a concentração do ácido em diferentes temperaturas, chegou-se a teores da ordem de 0,3%  $P_2O_5$  em ambos os concentrados,



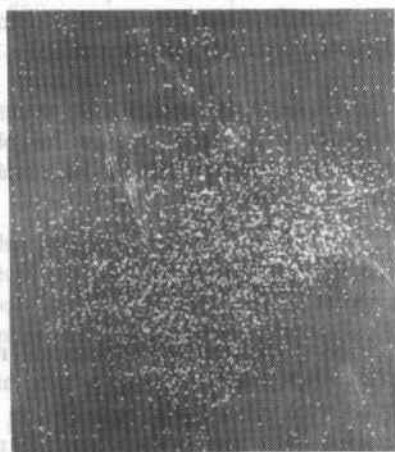
a) Vista Geral



b) Distribuição do Fósforo



c) Distribuição do Cálcio



d) Distribuição do Alumínio

**Figura 1 – Fotos de microscopia de energia dispersiva de Raios X de mineral contendo fosfato no minério de Mato Preto.**

conforme é mostrado na figura 2. O teor de  $P_2O_5$  contido na amostra de entrada (concentrado de flotação) não é de grande significância na obtenção de produtos mais puros, contudo pode-se notar um aumento no consumo de ácido proporcional ao teor de  $P_2O_5$ . O consumo de ácido neste caso variou de 35 a 74 kg/t. Uma dependência da temperatura na solubilização do fosfato não foi confirmada no intervalo de temperatura de 25°C até 75°C.

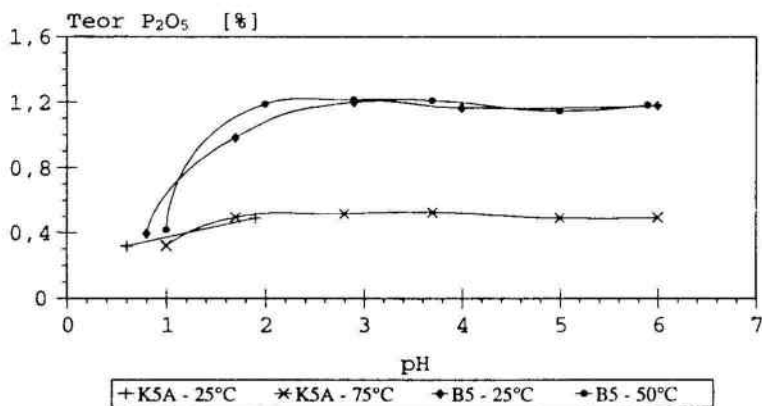


Figura 2 – Teores residuais de  $P_2O_5$  da lixiviação dos concentrados B5 e K5 com HCl em diferentes temperaturas, em relação ao pH. Tempo de lixiviação; 30 minutos. Percentagem de sólidos; 100 g/l.

Tendo em vista os resultados obtidos nestes ensaios, foram levantadas algumas hipóteses para a baixa eficiência do processo convencional:

- as microinclusões não estão acessíveis ao ataque ácido;
- partículas minerais, como por exemplo fosfatos contendo alumínio, são resistentes ao ataque ácido.

Para a avaliação de tais suposições foram realizados novos ensaios, com tratamento prévio do concentrado através de ativação mecânica com moinhos vibratórios e através de ativação térmica.

Através da ativação mecânica, além da liberação das inclusões nos grãos por moagem ultrafina, era esperada uma possível modificação estrutural dos minerais, que alterasse a capacidade de reação química das espécies envolvidas. Os resultados mostrados na tabela 2 indicam quase nenhuma influência da ativação mecânica sob a lixiviação do fosfato, além da contaminação do concentrado com resíduos dos corpos moedores. Os teores de ferro aumentaram de cerca de 1,0% para quase 2,0%. Pela figura 3 nota-se que o único efeito positivo da ativação mecânica foi o aumento da cinética de lixiviação, reduzindo-se o tempo de reação em cerca de 1/6 do tempo

necessário sem ativação. Com estes resultados, uma possível refratariedade devido à presença de microindusões pode ser descartada. Este fato pode ser explicado pela maior área superficial disponível para o ataque ácido sobre a partícula mineral.

Tabela 2 – Teores da lixiviação de concentrados submetidos a diversas formas de moagem.

pH	Forma de moagem do concentrado	% Teor $\text{CaF}_2$	% Teor $\text{P}_2\text{O}_5$	% Teor Fe	% Teor $\text{SiO}_2$	% Recup. Massa
0,5	s/com.	95,56	0,31	1,09	1,05	97,50
0,8	s/com.	95,44	0,33	1,10	1,11	97,50
0,9	s/com.	95,60	0,31	1,11	1,02	97,77
1,2	s/com.	95,54	0,33	1,13	1,03	97,80
1,0	fino	95,31	0,34	1,08	1,17	96,80
1,2	fino	95,60	0,34	1,08	1,03	97,00
0,9	at. mec.	94,94	0,21	1,77	1,00	95,20
1,1	at. mec.	94,53	0,26	1,88	1,06	95,20
1,5	at. mec.	94,64	0,28	1,74	1,06	94,70

s/com. - sem cominuição

fino - finamente moído

at. mec. - ativação mecânica

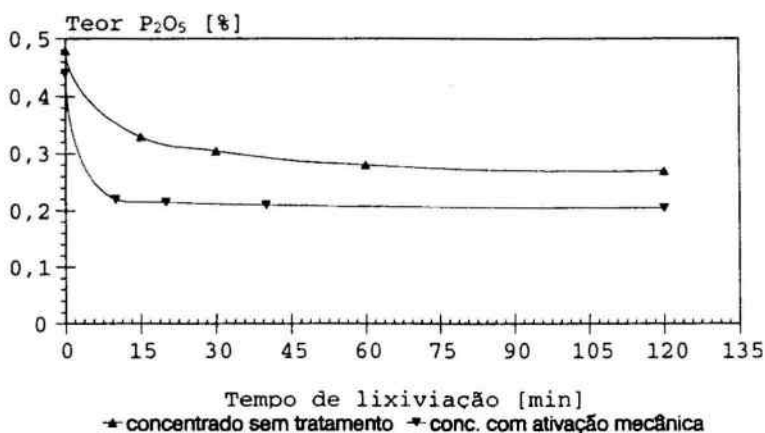


Figura 3 – Teores residuais de  $P_2O_5$  em relação ao tempo de lixiviação nos concentrados K5 e K5 com ativação mecânica com HCl em pH 1,0. Temperatura de lixiviação: 25°C. Percentagem de sólidos: 100 g/l.

Devido aos baixos teores de fosfato no concentrado de flotação, os estudos do efeito físico de um pré-tratamento térmico foi feito sobre um material proveniente do Senegal. Este minério era composto de minerais fosfóricos, que apresentavam características semelhantes aos minerais de fosfato secundário encontrados no concentrado de fluorita. Através de difração de raio x foi possível acompanhar as modificações de estrutura em diversas temperaturas de tratamento. Na figura 4 é possível identificar que a 400°C o mineral millisita começa a amortizar e a 600°C fica evidente que todos os picos desapareceram indicando que o processo está finalizado também para a crandalita. Para temperaturas mais elevadas até 850°C formam-se novas estruturas minerais. Estes novos picos puderam ser identificados como fosfocristobalita e whitlockita. De forma análoga, é de se esperar que as mesmas modificações ocorrem no minério de Mato Preto.

A figura 5 apresenta os resultados dos testes de lixiviação após tratamento térmico em várias temperaturas. Com o aumento da temperatura durante o tratamento térmico do concentrado, a solubilidade do fósforo aumenta significativamente. O concentrado de fluorita quando tratado previamente a uma temperatura de 600°C consegue, após lixiviação em pH 1,0, ter seu teor de  $P_2O_5$ ; reduzido até 1000 ppm. A temperatura ótima no entanto fica acima de 800°C, na qual o teor residual do concentrado lixiviado fica em torno de 510 ppm, praticamente dentro do limite imposto ao concentrados de grau ácido.

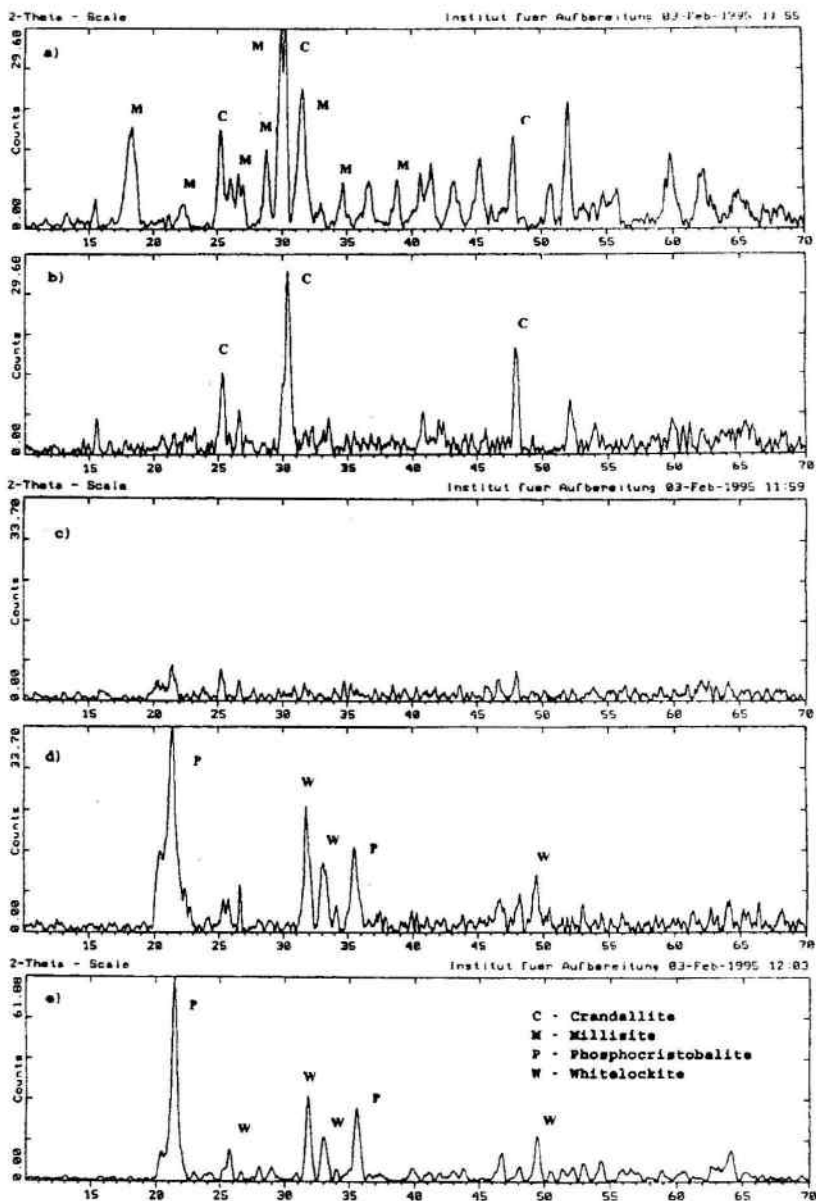


Figura 4 - Espectros de difração de raios X de fosfatos secundários provenientes do Senegal não tratados (a), tratados a 400°C (b), 600°C (c), 750°C (d) e 850°C (e).



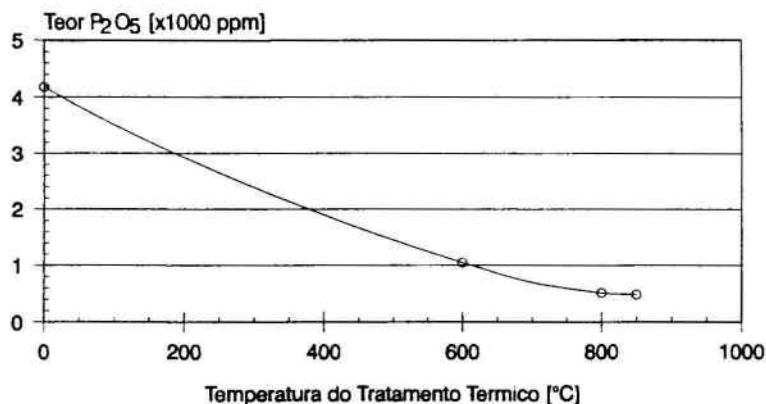


Figura 5 - Teores residuais de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da lixiviação do concentrados K5 após tratamento térmico a diferentes temperaturas. pH: 1,0. Tempo de lixiviação: 30 minutos. Temperatura de lixiviação: 25 °C. Percentagem de sólidos: 100 g/l.

### Conclusão

Os resultados apresentados permitem concluir que a lixiviação ácida do concentrado de flotação submetido a um pré-tratamento térmico é uma alternativa para a redução dos teores de fosfatos refratários.

As condições que promoveram a maior extração de fósforo foram um pré-tratamento térmico a 850°C, seguidos de lixiviação com HCl a temperatura ambiente com pH < 1,0. Foram obtidas altas taxas de solubilização também quando o concentrado de flotação apresentava altos teores de contaminantes.

Os resultados permitem ainda uma continuidade do trabalho para avaliar a influência do tratamento térmico sobre o minério ROM, tendo em vista as dificuldades técnicas para a aplicação do processo diretamente sobre os concentrados de flotação.

### Agradecimentos

Agradecemos ao Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico (DAAD) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio à realização de trabalho e à empresa Mineração del Rey pelas amostras cedidas.

## Referências Bibliográficas

- 1 HUXTABLE, P.: The future for acid-grade in Europe. In: Fluorspar 1995, 1995. Bracknell, UK, **Proceedings**.
- 2 FORSSBERG, E. et al. Entphosphorung von hochphosphorhaltigen Eisenerzen durch saure Laugung. **Erzmetall**, Clausthal-Zellerfeld, v. 34, p. 316-322, 1981.
- 3 MUHAMMED, M. et al. A Hydrometallurgical Process for the Dephosphorization of Iron Ore. **Hydrometallurgy**, v. 21, p. 277-292, 1989.
- 4 MICHAELIS, S. Das aufbereitungstechnische Verhalten von Kryptomelanerzen der Lagerstätte Urucum / Brasilien. 1987. Tese de Doutorado - TU-Berlin.
- 5 CALMANOVICI, C.E. et al. Technological Aptitude of Some Brazilian Phosphate Rocks for Acid Decomposition. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, p.482-488, 1990.
- 6 CHAMBERLAIN, M.L. et al. Leaching of Mt. Weld Phosphate Ores with Acetone- Water-SO<sub>2</sub> Mixtures. In: Extractive Metallurgy Conference, 1991, Perth. **Proceedings**. p. 327-330.
- 7 ZAKHAROVA, L.P. et al. Vibroacoustic intensification of the cleaning of fluorite flotation concentrates. **Tsvetn. Met.**, p. 103-104, 1990.
- 8 ZHULIN, N.V. et al. Calcium carbonate and phosphorus removal from fluorite concentrates. **Patente SU 1756273 A1**. 23.08.1992.
- 9 SINGH, G. et al. Removal of phosphorus and iron from fluorspar. **Patente IN 140627** 11.12.1976.
- 10 SMIRNOV, I.P. et al. Purifying a fluorite concentrate. **Patente SU 1057426 A1**. 30.11.1983.

# THE EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON FLUORITE CONCENTRATES TO THE ELIMINATION OF PHOSPHATIC CONTAMINANTS

Erwin Francisco Tochtrop Junior  
Eberhard Gock

## Abstract

This work presents the results of a study of contaminant leaching in a fluorite concentrate, obtained from ore produced by the Mineração del Rey operations in the Mato Preto mine, Cerro Azul region, Paraná State. Flotation concentrate presents values superior to 95% for  $\text{CaF}_2$  and 0,7%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , which exclude it of the acid grade specification.

Preliminary leaching tests evidenced a reduction of up to 50% in the amount of contaminants. The presence of secondary phosphatic minerals, refractory to acid leaching, was identified by tests of characterization. After a thermal treatment step at  $750^\circ\text{C}$ , that permits the alteration of the cristal lattice of those contaminants and consequent solubilization in an acid solution, values of up to 510 ppm  $\text{P}_2\text{O}_5$  in the final concentrate were obtained.

**Keywords:** fluorite, contaminants, leaching