

PLANTA PILOTO PARA A PRODUÇÃO DO COAGULANTE SULFATO FÉRRICO A PARTIR DE PIRITA EM REJEITOS DE CARVÃO

COLLING, A.V.¹, THIESEN, R.F.T.², MENEZES, J.C.S.D.S.³, SCHNEIDER, I.A.H.⁴

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul. collingangeli@yahoo.com.br

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul. renan.ftt@gmail.com

³Universidade do Oeste de Santa Catarina. jean.menezes@ufrgs.br

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Sul. ivo.andre@ufrgs.br

RESUMO

A mineração de carvão no Estado de Santa Catarina gera milhões de toneladas de rejeitos de carvão que poluem o meio ambiente. Uma possível alternativa para reduzir os danos ambientais é o processamento mineral dos rejeitos, separando e concentrando a pirita. Neste trabalho foi realizado um estudo em escala piloto para o processamento bio-hidrometalúrgico de um concentrado de pirita. O objetivo foi produzir um coagulante, o sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, um reagente amplamente empregado no tratamento de águas. A metodologia do trabalho consistiu no processamento de 300 kg de rejeito de carvão em uma pilha onde água foi recirculada. A água lixiviada foi monitorada em relação ao teor de ferro (total, Fe^{2+} e Fe^{3+}), sulfatos e concentração de bactérias acidofílicas *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Os resultados demonstram que, após 8 semanas, foi possível obter 500 L de uma solução de sulfato férrico com 24 g/L de Fe (praticamente 100% na forma Fe^{3+}). Assim, após evaporação, foi possível produzir aproximadamente 190L de coagulante com 12% de Fe por tonelada ao mês. Isso permite concluir que seria necessário processar 3.200 t/mês de concentrado de pirita para abastecer com água tratada uma cidade com aproximadamente 200.000 habitantes.

PALAVRAS-CHAVE: biolixiviação; planta piloto; rejeito de carvão; sulfato férrico.

ABSTRACT

Coal mining in the State of Santa Catarina generates millions of tons of waste coal that pollute the environment. A possible alternative to reduce the environmental damage is the mineral processing tailings, separating and concentrating the pyrite. In this work, a study was conducted on a pilot scale for bio-hydrometallurgical processing of a pyrite concentrate. The aim was to produce a coagulant, ferric sulfate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, a reagent widely employed in water treatment. The methodology of the work consisted in processing 300 kg of coal waste in a pile where water was recirculated. The leachate was monitored in relation iron content (total, Fe^{2+} and Fe^{3+}), sulfates and concentration of acidophilic bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*. The results show that after 8 weeks, it was possible to obtain 500 L of a solution of ferric sulfate with 24 g/L Fe (almost 100% as Fe^{3+}). Thus, after evaporation, it was possible to produce approximately 190L of coagulant with 12% Fe per ton per month. This indicates that it would be necessary to process 3200 tons/month of concentrated pyrite to supply treated water to a city with approximately 200,000 inhabitants.

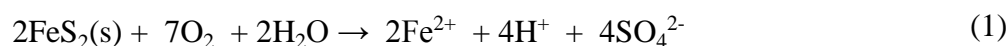
KEYWORDS: bioleaching; pilot plant; coal tailing; ferric sulfate.

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral utilizado no Brasil está concentrado principalmente na região sul do país (região sul e central do Rio Grande do Sul, leste de Santa Catarina e sul do Paraná) possuindo aumento no conteúdo de sulfeto de ferro (pirita), do sul para o norte. O principal uso do carvão mineral brasileiro é na termoeletricidade. Embora o carvão catarinense contenha propriedades coqueificantes, é necessária a eliminação dos minerais indesejáveis na sua composição. Por este motivo, as usinas de beneficiamento de carvão mineral descartam cerca de 30 a 70% de todo o material minerado. Volumes consideráveis deste rejeito são dispostos em áreas próximas ao local de mineração, sendo considerado material sem valor comercial conforme Gaivizzo *et al.*, 2000. Os depósitos de rejeito permanecem a céu aberto e representam uma fonte de poluição com severo controle ambiental por parte das entidades fiscalizadoras. O maior problema enfrentado, além das grandes áreas ocupadas por rejeitos, é a oxidação da pirita. As reações de oxidação da pirita geram um fenômeno conhecido, nas regiões de mineração, como drenagem ácida de minas (DAM). A DAM contém elevadas concentrações de íons de metais dissolvidos e sulfato e baixo pH, comprometendo a qualidade dos recursos hídricos regionais (Kontopoulos, 1998). Em períodos de precipitação pluviométrica, a água de percolação das pilhas de rejeito contribui para o aumento do ciclo auto-catalítico de acidez e da poluição do solo e água.

Para o controle da DAM em áreas de mineração de carvão, podem ser utilizados métodos preventivos, de contenção e métodos de remediação (Kontopoulos, 1998). Nesta linha de raciocínio é indispensável considerar a necessidade de pesquisa e de projetos alternativos em relação ao destino dado aos rejeitos de beneficiamento. Trata-se de uma massa mineral não aproveitada e que, até onde se sabe, deve-se justamente à falta de projetos de pesquisa e de ações voltadas ao aproveitamento integral dos recursos minerais presentes na massa de rejeitos (Schneider, 2006). Diante deste cenário, ferramentas da engenharia podem servir como alternativa para concentrar e transformar a pirita, através de processos hidrometalúrgicos, gerando produtos ao invés da perda de material com valor agregado na forma DAM. Os produtos gerados podem ser sais e óxidos férricos e ferrosos como já mencionados por Menezes (2009); Colling (2010) e Silva (2009). O processo está baseado, principalmente, no fato de que a oxidação da pirita, em presença de ar e água, gera o sulfato férrico conforme as reações apresentadas abaixo:

A pirita, na presença de oxigênio atmosférico e água, se oxida pelo mecanismo direto:



A reação 1 produz acidez, se o potencial de oxidação for mantido, a oxidação do íon Fe^{2+} para Fe^{3+} ocorrerá, consumindo parte da acidez da pirita pelos íons H^+ . Esta reação é catalisada pelas bactérias acidofílicas, especialmente *Acidithiobacillus ferrooxidans*.



Nesse sentido, Menezes e Schneider (2007) propuseram a produção de sulfato férrico através da lixiviação de rejeitos de carvão em células úmidas, porém a concentração do sulfato férrico em meio aquoso foi baixa. Estudos mais recentes do mesmo autor (Menezes, 2009) demonstraram que o processo apresenta um melhor desempenho em reatores de leito empacotado, atingindo valores superiores de concentração de sulfato férrico. O autor reparou também que no processo há a presença de bactérias acidofílicas. Contudo, em suas investigações, não houve controle das condições microbiológicas que podem influenciar de forma significativa na velocidade do processo. Posteriormente, Colling (2010) monitorou, em nível laboratorial, o comportamento microbiológico do processo. Desta forma, aumentou em quatro vezes a extração de ferro da pirita presente nos rejeitos de carvão utilizando uma composição sintética de nutrientes (principalmente fontes de

nitrogênio e fósforo) e micro-organismos acidofílicos.

Nesse contexto, o presente trabalho enquadra-se nos métodos preventivos, aplicando a técnica bio-hidrometalúrgica para a obtenção de um produto com valor agregado e de larga aplicação comercial a partir da pirita presente em rejeitos do beneficiamento de carvão. Para atingir este objetivo foi montada uma planta piloto na área da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As vantagens do processo são o baixo consumo de energia e de reagentes para a obtenção do sulfato férrico com potencial valor comercial.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Rejeito de carvão

A amostra de rejeito de carvão mineral foi fornecida por uma empresa da região carbonífera do Estado de Santa Catarina. O rejeito de carvão passou inicialmente por um processo de rebeneficiamento utilizando jigagem. Após o processo de jigagem, o material foi disposto no pátio industrial em uma pilha longitudinal. Nesta pilha foi coletada uma amostra que foi encaminhada ao laboratório da UFRGS. No laboratório, as amostras foram secas, cominuídas e quarteadas. Foram coletadas alíquotas para a caracterização do material e o restante foi armazenado em recipientes de polietileno de alta densidade (PEAD) para posterior uso experimental. Para os ensaios realizados nas escalas piloto a granulometria foi mantida entre 2-50 mm deixando o mais próximo possível da condição real de trabalho industrial. A amostragem foi efetuada usando os procedimentos recomendados na NBR 10 007 (ABNT, 2004). O rejeito foi caracterizado quimicamente em relação ao teor de enxofre, composição mineralógica e análise imediata. O teor de enxofre total foi medido em um analisador de enxofre Analisador CHNS da marca Elementar e modelo Vario Macro. Os enxofres pirítico e sulfático foram determinados por via úmida conforme descrito na norma ISO 157 (1996). O enxofre orgânico foi calculado a partir da subtração do valor de enxofre pirítico e sulfático do valor de enxofre total. Foram avaliados na análise imediata os seguintes parâmetros: cinzas, matéria volátil e carbono fixo (ABNT, 1983). Foi realizada análise de fluorescência de raio-x e avaliação semi-quantitativa das porcentagens de elementos contidos na amostra.

2.2. Água de circulação

A água de circulação utilizada nos ensaios de escala piloto foi a água de circulação chamada de EDR4, que é uma água oriunda das valas intermediárias das pilhas de rejeito e sendo originada pela precipitação pluviométrica. O uso da EDR4 como água de circulação no processo foi realizado pela disponibilidade deste efluente no pátio industrial. Pode-se considerar esta iniciativa impulsionada com a ideia de reaproveitamento da água da chuva. As características da água de circulação, a EDR4 foram de pH 2,9; ferro total 110,5 mg.L⁻¹ ; sulfato 18,5 mg.L⁻¹ Número de bactérias *A. ferrooxidans*, NMP:100 mL de 10².

2.3. Planta piloto

Foi construída na UFRGS uma planta piloto ocupando uma área de 3 m². Foi utilizado o modelo de biolixiviação em pilha utilizando dois reservatórios de capacidade de 0,5 m³. Um deles foi utilizado como recipiente do rejeito e o outro reservatório contendo a solução concentrada de ferro. Os aspectos construtivos da planta estão descritas na Figura 1: Difusor: chuveiro de PVC com diâmetro de 30 cm; Pilha de biolixiviação: reservatório com capacidade de 0,5m³; Bomba de circulação: bomba submersa Sarlo modelo SB 2000 resistente à acidez do meio; Recipiente do lixiviado:

reservatório com capacidade de 0,5m³ foi utilizado como depósito do concentrado; Sistema de recirculação: mangueira flexível de látex, difusor, e bomba de recirculação.

No reservatório com capacidade de 0,5 m³ foi disposto 300 kg de rejeito. Uma bomba de circulação foi colocada no reservatório inferior. A solução de início do processo foi 300 m³ da solução EDR4. Foram adicionados os seguinte nutrientes: 0,9kg de sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄; 150g de fosfato hidrogeno de dipotássio K₂HPO₄; 150g de sulfato de magnésio MgSO₄.7H₂O; 30g de cloreto de potássio KCl. A fonte de inóculo foi uma drenagem ácida do módulo B preparada em laboratório em meio “9K”. Foram utilizados dois reservatórios de 0,25m³ com sistema de segurança de vazamentos. O funcionamento da planta é obtido pela circulação direta da solução do reservatório dois para o reservatório um. Esta passa pela pilha de biolixiviação e retorna para a caixa dois passando por um sistema de retenção de partículas suspensas. Na Figura 1 é mostrada uma imagem da planta montada. No detalhe da imagem está mostrada a pilha de rejeito e também a solução de concentrado férrico obtido.

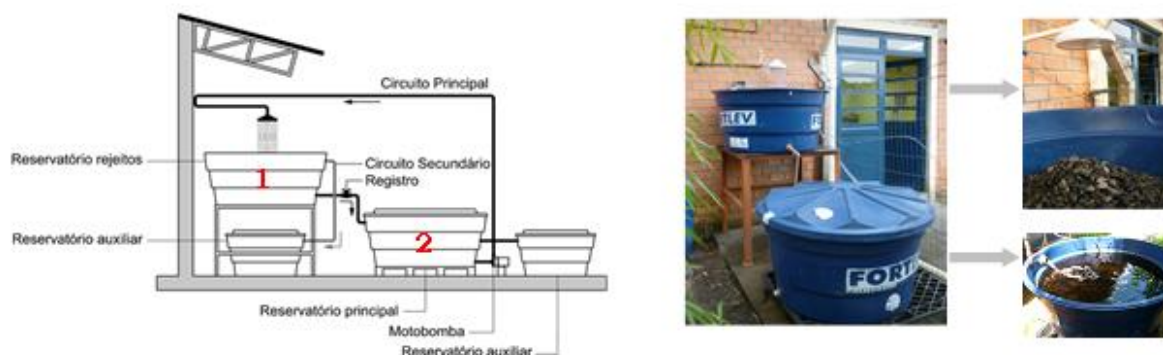


Figura 1. Aspecto construtivo da planta piloto montada na UFRGS. Fonte: Colling, 2012.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do rejeito de carvão

Os resultados da caracterização do rejeito de carvão em relação à análise imediata e enxofre são mostrados na Tabela I. A partir dos resultados obtidos observa-se que o material apresenta 37,3% de enxofre total, sendo que 36,4% são de enxofre pirítico e 0,9% enxofre sulfático. Assim, o teor de pirita na amostra foi calculado em aproximadamente 70%, sendo este o composto cristalino majoritário.

Tabela I. Análises do rejeito de carvão.

Parâmetros	Rejeito de carvão, %
Carbono fixo	13,7
Cinzas	59,9
Materiais voláteis	22,7
Umidade higroscópica	3,7
Enxofre sulfático	0,9
Enxofre pirítico	36,4
Enxofre orgânico	ND*
Enxofre total	37,3

*ND=Não detectado.

Nas análises de fluorescência de raio-x, mostrada na Figura 2, e de análise elementar é possível verificar a presença de componentes como ferro (Fe) e enxofre (S). Identificou-se também silício (Si), alumínio (Al), potássio (K) e oxigênio (O). É importante verificar que não foram detectados nas análises metais como mercúrio (Hg) ou demais metais tóxicos que poderiam comprometer a viabilidade da geração de produtos a partir do rejeito. O elemento platina (Pt) que aparece na análise por EDS corresponde ao recobrimento do material para análise.

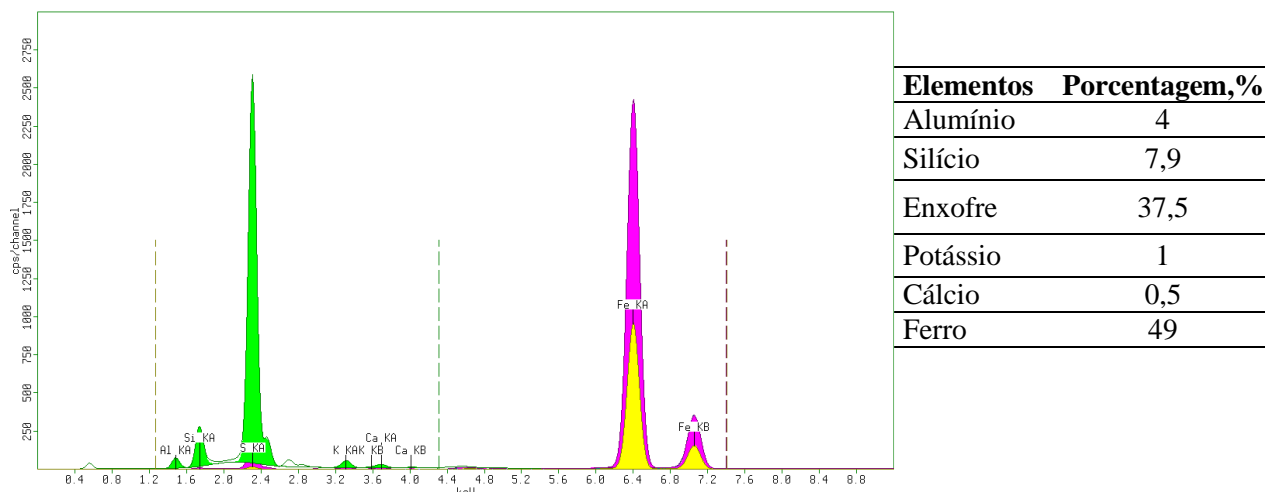


Figura 2. Análise de fluorescência de raios-X do concentrado de pirita e porcentagens da presença de elementos alumínio, silício, enxofre, potássio, cálcio e ferro na amostra de rejeito de carvão.

A avaliação semi-quantitativa de análise do rejeito através de fluorescência de raio-x mostra que o ferro e o enxofre são apresentados como compostos majoritários como já citado anteriormente. A porcentagem de enxofre total apresentou 37,5% de enxofre total e 49% de ferro. Além destas porcentagens aparecem em menores quantidades o alumínio (4%), sílica (7,9%), potássio (1%) e cálcio com 0,5%. Cabe ressaltar que esta análise é semi-quantitativa. Porém, os valores obtidos nesta análise ficaram muito próximos aos obtidos por análise elementar de enxofre via CHNS.

3.2 Ensaios de biolixiviação em planta piloto

A Figura 3 mostra os resultados do acompanhamento semanal do pH do processo de bio-lixiviação ao longo das nove semanas em escala piloto. Pode-se observar que houve a redução do pH foi mais marcante nas 2 semanas iniciais, confirmando resultados já obtidos em laboratório. O valor de pH na nona semana chegou a 0,9. O comportamento do potencial redox também foi semelhante ao obtido em laboratório. O aumento significativo ocorreu principalmente a partir da segunda semana. É possível observar que em todas as condições experimentais, houve a necessidade de uma semana de adaptação. A partir da segunda e terceira semanas ocorreu uma melhor adaptação do processo onde ocorreu uma diminuição drástica do pH, um aumento do potencial redox e os níveis de extração de íons ferro e sulfato também foram aumentados. A adaptação dos micro-organismos ao meio explica estes resultados, uma vez que na contagem de bactérias do gênero *A. ferrooxidans* aparece um número considerável também a partir da segunda semana.

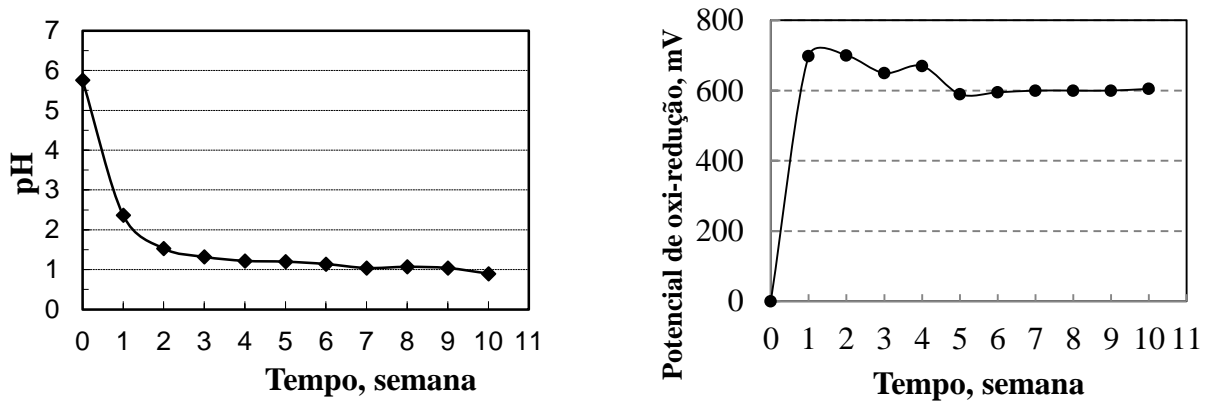


Figura 3. Comportamento do pH e potencial redox, mV no experimento piloto.

A Figura 4 mostra, respectivamente, as concentrações de ferro total e sulfato na água de lixiviação no decorrer das nove semanas. Estes gráficos demonstram o aumento da oxidação da pirita, com a consequente solubilização do ferro e sulfato.

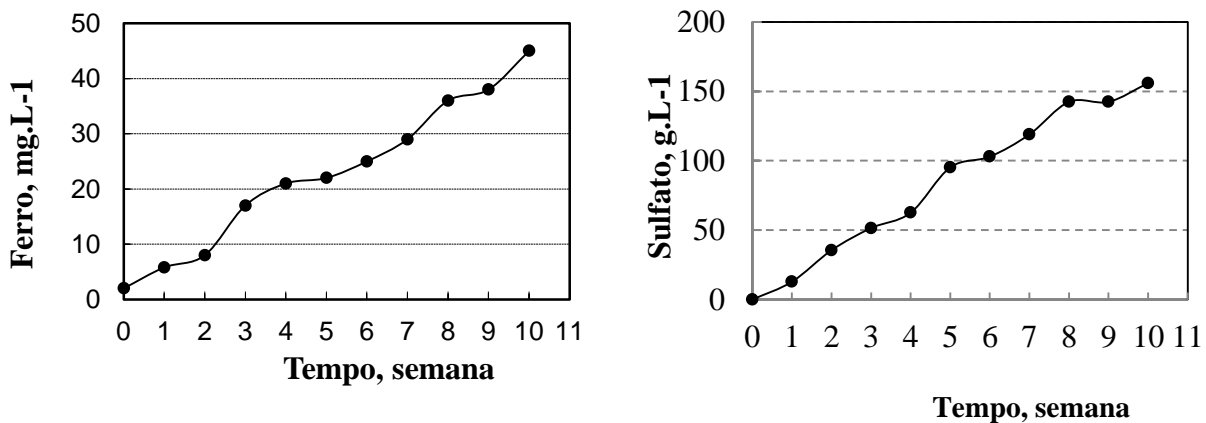


Figura 4. Comportamento de ferro e de sulfato, [g.L-1], na planta piloto.

Os resultados de *A. ferrooxidans* foram de 10^4 e 10^5 durante todas as semanas de biolixiviação, exceto na primeira semana que apresentou concentração de 10^2 . Os ensaios em nível piloto foram também preliminares. Foram realizados alguns ajustes hidráulicos para os ensaios seguintes, como distribuição homogênea de água circulante, menor taxa de afogamento do rejeito dentro do reservatório. Espera-se aumentar as quantidades de extração de ferro total e sulfato a partir do monitoramento de novos parâmetros. Os resultados demonstram que, após 08 semanas, foi possível obter 500L de uma solução de sulfato férrico com 24 g/L de Fe (praticamente 100% na forma Fe^{3+}). Assim, após evaporação, foi possível produzir aproximadamente 190L de coagulante com 12% de ferro por tonelada ao mês.

3.3. Produção do Coagulante

O lixiviado obtido foi evaporado até uma concentração de ferro entre 100 e 120 g.L⁻¹, exigido para a comercialização como coagulante. Após o processo de evaporação foram realizadas análises no coagulante final. A Tabela II apresenta os resultados das análises posteriores ao processo evaporação. Para fins de comparação, é apresentada também a composição química de um coagulante comercial de sulfato férrico.

Tabela II. Composição química do sulfato férrico, coagulante produzido da biolixiviação do rejeito de carvão em planta piloto.

Parâmetro	Sulfato férrico planta piloto	Sulfato férrico comercial	Especificação da SABESP para o sulfato férrico
Fe, (g.L ⁻¹)	122,0	115,0	120
Al, (g.L ⁻¹)	3,1	4,4	-
Ca, (g.L ⁻¹)	2,7	5,7	-
Mn, (g.L ⁻¹)	1,6	1,6	-
Zn, (mg.L ⁻¹)	24,1	22,4	-
pH	0,7	1,8	< 2,0
CT, (mg.L ⁻¹)	<0,7	108	-
COT, (mg.L ⁻¹)	0,6	104	-
SO ₄ ⁻² , (g.L ⁻¹)	182	131	-
Densidade, (g.cm ⁻³)	1,4	1,4	-
A. <i>ferrooxidans</i> , (NMP:100mL ⁻¹)	ND	ND	-

*ND=Não detectado.

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos no presente trabalho foi possível concluir que é possível, através do processo bio-hidrometalúrgico, produzir um concentrado de ferro a partir do rejeito de carvão. O teste em planta piloto é viável para estudos das condições ideais do processo. O extrato lixiviado, quando evaporado, atingiu a concentração desejável de ferro para a comercialização como coagulante que é cerca de 120g.L⁻¹. A rota bio-hidrometalúrgica de produção de sulfato férrico a partir da pirita pode resultar na diminuição do consumo de ácido sulfúrico, sucata ferrosa ou minério de ferro para a produção de coagulantes. Ainda, pode trazer benefícios econômicos para as empresas carboníferas a partir do material disposto nos módulos de rejeito, diminuindo seu potencial poluidor representando ganhos econômicos para empresas do setor mineral. Com as concentrações de ferro obtidas na planta piloto foi possível concluir que seria necessário processar 3.200 t/mês de rejeito de carvão contendo pirita para abastecer com água tratada uma cidade com porte de 200.000 habitantes.

5. AGRADECIMENTOS

Rede de Pesquisa de Carvão Mineral, CNPq, Capes e Carbonífera Criciúma por ceder as amostras de rejeito de carvão.

6. REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação do teor de cinzas. NBR 8289; NBR 8290; NBR 8293. Rio de Janeiro, 1983.

ABNT –Associação Brasileira de Normas Técnicas. Amostragem de Resíduos: Procedimento. NBR – 10.007. Rio de Janeiro: 2004.

COLLING, A. V.; Oxidação da Pirita a partir de rejeitos de carvão mineral para a obtenção de sulfato férrico. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

COLLING, A. V. Qualificação de doutorado defendida no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2012.

GAIVIZZO, L. B.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J. Recuperação de Áreas Utilizadas para Depósitos de Rejeito de Minas de Carvão. Cap. 14 do livro Carvão e Meio Ambiente – Centro de Ecologia UFRGS – Editora da Universidade – UFRGS, p. 480-491, 2000.

ISO - International Organization For Standardization. Hard Coal - Determination of Forms of Sulfur. ISO 157, 1996.

KONTOPOULOS, A. Acid Mine Drainage Control. In: Effluent Treatment in the Mining Industry. Castro, S.H.; Vergara, F.; Sánchez, M.A (Editors), University of Concepción, p. 57-118, 1998.

MENEZES, J. C. S. S. Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2009.

MENEZES, J. C. S. M.; SCHNEIDER, I. A. H. Produção do Coagulante - $Fe_2(SO_4)_3$ - para o Tratamento de Águas e Efluentes a Partir da Pirita Presente em Rejeitos de Carvão. In: XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2007, Ouro Preto. Anais. Ouro Preto: UFOP/UFMG/CDTN, v.II, p. 393-399, 2007.

SCHNEIDER, I. A. H. Controle da DAM na Área do Capão da Roça – Relatório Técnico Copelmi, 2006.

SILVA, R. A.; Recuperação hidrometalúrgica de metais da drenagem ácida de minas por precipitação seletiva. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 2010.