



EXTRAÇÃO DE ESCÂNDIO PROVENIENTE DA LAMA VERMELHA POR LIXIVIAÇÃO: SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

BOTELHO JUNIOR, A.B.¹, ESPINOSA, D.C.R.¹, TENÓRIO, J.A.S.¹.

¹Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química,
LAREX - Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração. e-mail:
amilton.junior@usp.br

RESUMO

O rejeito do Processo Bayer contém em sua composição ferro, alumínio, silício e sódio. Porém, é possível encontrar titânio e zircônio, além de metais críticos como escândio, ítrio e outros terras raras. A principal rota para extração destes metais é a hidrometalurgia. O uso da termodinâmica computacional pode ser explorado visando aumentar a eficiência do processo. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a termodinâmica computacional FactSage 7.2 para simular a extração de escândio do resíduo Lama Vermelha. O ensaio experimental foi realizado com amostra de resíduo brasileiro com ácido sulfúrico 20%, relação sólido/líquido 1/10 por 6 horas a 25°C. As amostras foram analisadas em ICP-OES e DRX.

PALAVRAS-CHAVE: FactSage, Lama Vermelha Brasileira, Processo Bayer.

ABSTRACT

The tailings from Bayer Process has in its composition iron, aluminum, silicon and sodium. However, it is possible to find titanium and zirconium, and also critical metals such as scandium, yttrium and other rare earth elements. The main extraction route is by hydrometallurgy. The use of computational thermodynamic can be explored to increase the process efficiency. So, the aim of this work is to study the computational thermodynamic FactSage 7.2 to simulate the scandium extraction from Red Mud. The experiment was performed with Brazilian sample with sulfuric acid 20%, solid/liquid ratio 1/10 for 6 hours at 25°C. Samples were analyzed in ICP-OES and XRD.

KEYWORDS: FactSage, Brazilian Red Mud, Bayer Process.

1. INTRODUÇÃO

No Processo Bayer, a partir da bauxita, gera-se 1-1,5 toneladas de rejeito para cada 1 tonelada de alumina produzida. Este processo é responsável por 95% da produção de alumina em todo o mundo. Estima-se que a geração do resíduo do Processo Bayer, conhecido como lama vermelha, é em torno de 4 bilhões de toneladas em toda a história (LIU; NAIDU, 2014).

Este composto é constituído principalmente por ferro, alumínio, silício e hidróxido de sódio, sendo este último devido à lixiviação em meio alcalino do Processo Bayer. Ainda, metais críticos tais como escândio, ítrio, vanádio e terras raras também podem ser encontrados neste resíduo. Metais como titânio e zircônio também podem ser encontrados, dependendo da região em que o resíduo foi formado (BORRA et al., 2016a; LIU; NAIDU, 2014; PASCUAL et al., 2009).

Há duas rotas para obtenção destes metais: processamento pirometalúrgico (BORRA et al., 2016b) e o processamento hidrometalúrgico (ALKAN et al., 2018; BOTELHO JUNIOR et al., 2019a). Contudo, estudos tem mostrado que o uso de processo pirometalúrgico torna o processo economicamente inviável, devido ao consumo energético para o processamento de um resíduo além dos baixos teores em que os metais terras raras, titânio e zircônio estão presentes (FULFORD; LEVER; SATO, 1991; LIU; NAIDU, 2014; ONGHENA et al., 2017).

A rota de processo hidrometalúrgico é composta pelas etapas de lixiviação (HAVLÍK, 2008), purificação (ZHU et al., 2010) e separação, sendo esta principalmente por reações de troca iônica (BOTELHO JUNIOR et al., 2019b; BOTELHO JUNIOR; DREISINGER; ESPINOSA, 2019).

No caso da lixiviação da lama vermelha, ácidos inorgânicos como sulfúrico, nítrico e clorídrico são os mais estudados (AKCIL et al., 2018). Esta etapa pode ser melhor estudada utilizando simulações termodinâmicas. O software FactSage já é amplamente utilizado em processos pirometalúrgicos (BALE et al., 2009; BORRA et al., 2016c; KAUSSEN; FRIEDRICH, 2018), e atualizações feitas abrangem também para reações em meio aquoso, tornando possível sua utilização em processamento hidrometalúrgico.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o uso da termodinâmica computacional para simular a extração de escândio do resíduo Lama Vermelha. O software de simulação FactSage 7.2 foi utilizado neste estudo. Ensaio experimental foi realizado para comparar com a simulação obtida pelo software. Neste ensaio, 50g de amostra do rejeito proveniente de uma empresa brasileira foi utilizado. O ensaio de lixiviação foi realizado com relação sólido-líquido (S/L) igual a 1/10 durante 6 horas a 25°C. A concentração de ácido sulfúrico foi de 20% v/v. As amostras foram analisadas em ICP-OES e DRX.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de lama vermelha do Brasil (BRM), proveniente do processamento de bauxita pelo Processo Bayer, foi utilizada neste estudo. A amostra foi previamente seca em estufa a 60°C por 24 horas. A massa utilizada do resíduo foi de 50g. Para o ensaio de lixiviação, preparou-se 500mL de solução de ácido sulfúrico 20% (relação sólido/líquido = 1/10). O ensaio foi realizado em reator de vidro Atlas Sodium 1.4 (Syrris) com controle de temperatura a 25°C durante 6 horas.

A Figura 1 apresenta uma fotografia do reator no momento do ensaio de lixiviação da Lama Vermelha. A Tabela 1 apresenta a composição do resíduo utilizado neste estudo em base óxido. O principal constituinte do resíduo é o ferro, seguido por alumínio e silício. A concentração dos metais críticos são 0,007%, para escândio, e 0,003%, para ítrio.

Tabela 1. Composição da Lama Vermelha utilizada neste estudo em base óxido.

Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Sc_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2
39,8%	25,5%	23,7%	6,4%	3,5%	0,007%	0,003%	0,18%



Figura 1. Fotografia do ensaio de lixiviação da Lama Vermelha para extração de escândio.

As amostras aquosas foram analisadas por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e as amostras sólidas (filtrados) foram analisadas por Difração de raios X MiniFlex 300 (Rigaku) para determinação das fases. A simulação termodinâmica foi feita utilizando o software de simulação computacional FactSage 7.2 utilizando os bancos de dados FactPS e EXAM para soluções aquosas. As informações de composição do resíduo foram inseridas de acordo com a caracterização prévia. Analisou-se as possíveis fases mineralógicas que poderiam se formar durante a lixiviação ácida do resíduo, assim como a variação de entalpia (ΔH) e a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) de reação. As fases obtidas na lixiviação experimental e na simulação termodinâmica foram comparadas, assim como o pH final da solução.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta a porcentagem de metais extraídos durante o estudo experimental de lixiviação. Em relação aos metais presentes em maior concentração, a porcentagem de ferro, alumínio e silício lixiviados foram 1,0%, 20,4% e 0,1%, respectivamente. A porcentagem de extração de titânio foi de 1,9% e de zircônio foi de 14,0%.

A lixiviação dos metais críticos escândio e ítrio foram, respectivamente, 9,7% e 9,4%. A lixiviação de metais a partir do resíduo Lama Vermelha aumenta a partir de dois fatores: concentração de ácido e temperatura, sendo que ambos impactam diretamente na cinética de lixiviação (BORRA et al., 2015; PEPPER; COUPERTHWAITTE; MILLAR, 2016).

Tabela 2. Porcentagem de metais lixiviados utilizando H₂SO₄ 20%, S/L – 1/10 durante 6 horas e 25°C.

Fe	Al	Si	Ca	Ti	Sc	Y	Zr
1,0%	20,4%	0,1%	3,0%	1,9%	9,7%	9,4%	14,0%

A extração de metais aumenta com o aumento da concentração de ácido usado na lixiviação. Isto se deve pelo teor alcalino do resíduo. Desta forma, o ácido reage tanto com os hidróxidos de metais como também com o hidróxido de sódio livre. Neste estudo, verificou-se que 70% do ácido sulfúrico foram consumidos durante a lixiviação.

Pepper et.al. (2016) verificou que a extração de titânio a partir da lama vermelha proveniente da Austrália aumentou de 5% (0,01mol/L) para 15% (5mol/L). Resultados similares foram obtidos para o estudo do aumento da temperatura na extração de titânio. (PEPPER; COUPERTHWAITTE; MILLAR, 2016).

No caso dos metais críticos, principalmente escândio e ítrio, Borra et.al. (2015) verificou que a extração destes metais aumenta exponencialmente na faixa de concentração de 0.01N – 0.2N, utilizando ácido sulfúrico, atingindo valores de 60%, para ítrio, e 40% para escândio. Estes resultados foram obtidos após reação de 24 horas.

A Figura 2 apresenta o difratograma da amostra bruta e da fase sólida obtida na lixiviação. As fases identificadas na amostra de lama vermelha foram quartzo (SiO₂), sodalita (Na₄(Al₃Si₃O₁₂)Cl), gibbsita (Al(OH)₃), goetita (FeOOH), hematita (Fe₂O₃), boehmita (AlOOH) e gipsita (CaSO₄.2H₂O). Já na fase sólida após a lixiviação utilizando ácido sulfúrico foram gipsita, hematita, vuagnatita (CaAl(SiO₄)(OH)) e quartzo.

É possível verificar que os picos de quartzo diminuíram após a reação com ácido sulfúrico 20%, possivelmente formando silicato de cálcio e alumínio. Picos de hematita e gipsita foram identificados em ambas amostras.

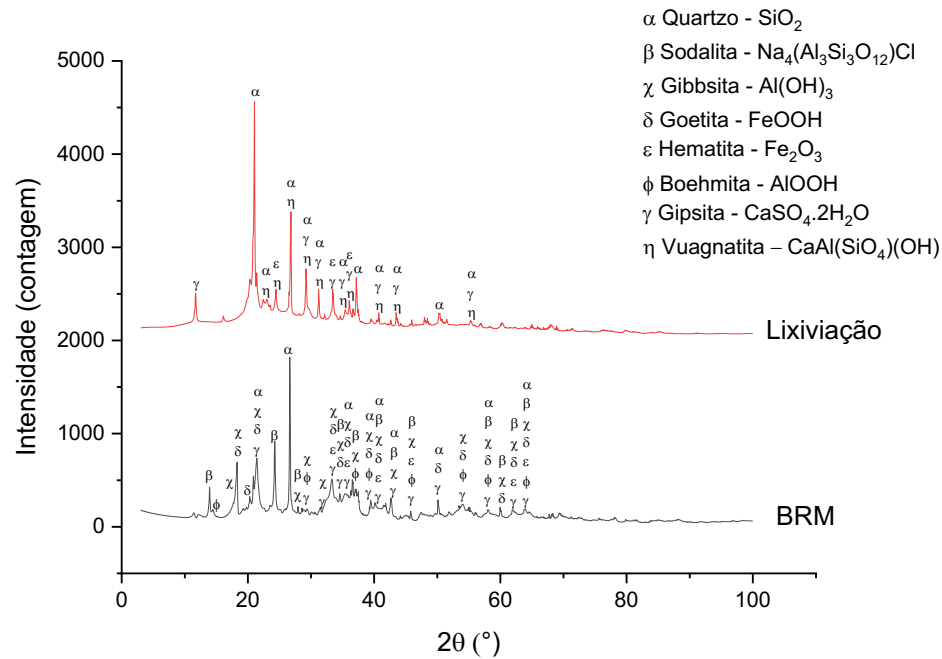


Figura 2. Difração de raios X da amostra bruta e da fase sólida separada após lixiviação.

A Tabela 3 apresenta a relação das fases mineralógicas identificadas na fase experimental e as fases obtidas na simulação termodinâmica utilizando o software FactSage. Na simulação, verificou-se a possibilidade de formação de sulfato de ferro, enquanto que dados experimentais mostraram a presença de hematita. Isto indica que a reação do óxido de ferro com ácido sulfúrico não foi completa, uma vez que a hematita está presente na amostra bruta. A simulação previu a formação de silicato, e a análise de DRX verificou a presença de silicato de cálcio e alumínio. A presença de gipsita foi verificada tanto na análise experimental quanto na simulação.

Ainda, a simulação utilizando o software FactSage mostrou a possível formação de óxido de titânio. Uma vez que a concentração deste elemento é abaixo do limite de detecção do equipamento (5%), não é possível identificar esta fase no ensaio experimental. Outro ponto é que a extração de titânio foi baixa – 1.9% - o que indica que este composto pode estar presente na fase sólida na forma de óxido, de acordo com a simulação. Alkan et.al. (2017) verificou a presença de rutilo e anatásio (TiO₂) na fase sólida obtida após lixiviação com ácido sulfúrico 4mol/L a 70°C (ALKAN et al., 2017).

Tabela 3. Fases detectadas na difração de raios X e as fases obtidas por simulação termodinâmica utilizando FactSage.

Experimental	FactSage
Fe ₂ O ₃	FeSO ₄ .7(H ₂ O)
CaAl(SiO ₄)(OH)	H ₄ SiO ₄
SiO ₂	S
CaSO ₄ .2(H ₂ O)	CaSO ₄ .2(H ₂ O)
	TiO ₂

O consumo de ácido na etapa de lixiviação foi de 70%, o que resultou em um licor com pH -0,35. A simulação termodinâmica mostrou que o pH final da solução seria -0.37. Os valores para ΔG e ΔH foram, respectivamente, $-3,52.10^5$ e $-3,88.10^5$.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve por objetivo estudar a extração de escândio e ítrio por lixiviação ácida e utilizar o software de termodinâmica computacional. A extração destes metais foram 9,7% e 9,4%, respectivamente, o que indica que a extração de escândio e ítrio terão mesma taxa. As fases mineralógicas identificadas na análise experimental estão de acordo com a simulação termodinâmica, ressaltando a presença de silicatos e gipsita. O consumo de ácido e, conseqüentemente, o valor de pH final da solução tanto no ensaio experimental como também na simulação foram similares.

5. AGRADECIMENTOS

À Universidade de São Paulo pelo suporte neste projeto. À FAPESP/CAPES - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (processos número 2018/11417-3 e 2018/03483-6) pela bolsa de doutorado e pelo auxílio pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

AKCIL, A. et al. Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 39, n. 3, p. 145–151, 2018.

ALKAN, G. et al. A Mineralogical Assessment on Residues after Acidic Leaching of Bauxite Residue (Red Mud) for Titanium Recovery. **Metals**, v. 7, n. 11, p. 458, 2017.

ALKAN, G. et al. Novel Approach for Enhanced Scandium and Titanium Leaching Efficiency from Bauxite Residue with Suppressed Silica Gel Formation. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 5676, 2018.

BALE, C. W. et al. FactSage thermochemical software and databases - recent developments. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 33, n. 2, p. 295–311, 2009.

BORRA, C. R. et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). **Minerals Engineering**, v. 76, p. 20–27, maio 2015.

BORRA, C. R. et al. Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 2, n. 4, p. 365–386, 2016a.

BORRA, C. R. et al. Recovery of Rare Earths and Major Metals from Bauxite Residue (Red Mud) by Alkali Roasting, Smelting, and Leaching. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, n. 2, p. 393–404, 2016b.

BORRA, C. R. et al. Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of

sulfation, roasting and leaching. **Minerals Engineering**, v. 92, p. 151–159, 2016c.

BOTELHO JUNIOR, A. B. et al. Recovery of Scandium by Leaching Process from Brazilian Red Mud. In: AZIMI, G. et al. (Eds.). . **Rare Earth Technology**. 1. ed. San Antonio: Springer, 2019a. p. 73–79.

BOTELHO JUNIOR, A. B. et al. Effect of iron oxidation state for copper recovery from nickel laterite leach solution using chelating resin. **Separation Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–11, 14 fev. 2019b.

BOTELHO JUNIOR, A. B.; DREISINGER, D. B.; ESPINOSA, D. C. R. A Review of Nickel, Copper, and Cobalt Recovery by Chelating Ion Exchange Resins from Mining Processes and Mining Tailings. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 36, n. 1, p. 199–213, 9 fev. 2019.

FULFORD, G. D.; LEVER, G.; SATO, T. **Recovery of rare earth elements from Bayer Process Red Mud**, 1991.

HAVLÍK, T. **Hydrometallurgy: Principles and application**. Cambridge: Cambridge International Science Publishing Limited, 2008. v. 61

KAUSSEN, F. M.; FRIEDRICH, B. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue (“red mud”) in different alkaline processes optimized for aluminum recovery. **Hydrometallurgy**, v. 176, n. November 2017, p. 49–61, mar. 2018.

LIU, Y.; NAIDU, R. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2662–2673, 2014.

ONGHENA, B. et al. Recovery of scandium from sulfation-roasted leachates of bauxite residue by solvent extraction with the ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Separation and Purification Technology**, v. 176, p. 208–219, 2017.

PASCUAL, J. et al. Thermal characterization of a Spanish red mud. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 96, n. 2, p. 407–412, 2009.

PEPPER, R. A.; COUPERTHWAITTE, S. J.; MILLAR, G. J. Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si. **Minerals Engineering**, v. 99, p. 8–18, 2016.

ZHU, Z. et al. Precipitation of impurities from synthetic laterite leach solutions. **Hydrometallurgy**, v. 104, n. 1, p. 81–85, 2010.