

## LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DAS CINZAS DE XISTO - ESTUDOS FUNDAMENTAIS COM VISTAS A SEU APROVEITAMENTO

Fernando R. de Castro

Centro de Pesquisas - PETROBRÁS - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 29/5/91; cópia revisada em 10/2/92

Aiming to achieve a matrix free from iron it was carried out a lixiviation of the shale ashes produced in the SIX (Superintendência da Industrialização do Xisto) fluidized combustion unit. The influence of the ashes particle size distribution and lixiviation severity on the metals extraction kinetics was observed with the aid of X-ray analysis.

Keywords: lixiviation; shale ashes; metal extraction.

## INTRODUÇÃO

Entre os resíduos não aproveitados pela SIX encontram-se as cinzas de xisto, resultado da queima do xisto para geração de vapor como utilidade para o Processo Petrosix. As cinzas de xisto são basicamente uma mistura de minerais<sup>1</sup>, muitos deles comuns a diversas argilas<sup>2</sup> amplamente empregadas como suportes em várias indústrias cerâmicas. O alto teor de ferro presente muitas vezes impede o uso desse material de forma mais nobre. A lixiviação ácida das cinzas de xisto aparece como caminho tecnicamente apropriado e economicamente atraente para se produzir uma matriz livre de ferro. Tal matriz poderia ser introduzida na produção de catalisadores para craqueamento de gásóleo, visto que a ausência de ferro é fundamental para o processo. Convém ressaltar que a avaliação da recuperação de elementos colixiviados como o alumínio, o potássio, o cálcio e o magnésio pode assumir relevante importância na exploração das cinzas de xisto, de cuja massa tais elementos compõem cerca de 30%<sup>3</sup>.

Estudo realizado por Fonseca<sup>4</sup> mostrou que a queima entre 600°C e 800°C do xisto pirolisado facilita muito a lixiviação ácida e, conseqüentemente, os rendimentos de extração no xisto queimado são superiores aos obtidos com o xisto pirolisado. O estudo sugeriu que na lixiviação do xisto pirolisado os rendimentos de extração de cada elemento não se elevam com a redução da granulação do material tratado e que nas lixiviações a frio não há significativa variação dos teores dos elementos com o tempo. Esses pontos serão intensamente abordados na lixiviação das cinzas de xisto, visto que sua granulação é muito mais fina que a do xisto pirolisado estudado.

## EXPERIMENTAL

Duas amostras de cinzas de xisto (ver tabela 1) foram colhidas respectivamente no primeiro e terceiro ciclones da unidade de combustão fluidizada da SIX conduzida a 600-800°C. As lixiviações foram realizadas em 200 gramas de xisto com ácido sulfúrico 5N em evaporador rotatório provido de banho de silicone e à razão ácido: xisto igual a 2:1 em peso. Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada até pH neutro das águas de lavagem e secadas em estufa a 120°C durante a noite. O acompanhamento das reações a 20°C, 60°C e 100°C por difração e por fluorescência de R-X foi realizado com alíquotas das amostras lixiviadas durante 2,4,8,16 e 32 horas respectivamente. O tamanho médio de partículas (TMP) foi determinado por difração de raios laser através de um analisador Malvern modelo 2600.

TABELA 1 - Características das amostras de cinzas de xisto

Amostra	TMP (um)	Composição Química (% óxidos b.s.)								C S total	P. ao Fogo	
		Si	Al	Fe	Ti	Na	K	Ca	Mg			
Colhida no 1º ciclone	26	65	14,9	8,0	0,6	1,4	2,7	2,3	2,4	1,5	0,4	2,0
Colhida no 3º ciclone	6,7	65	16,4	9,7	0,6	1,0	2,8	1,3	2,2	0,8	0,4	1,3

## RESULTADOS

Não foi detectada nenhuma variação no TMP com o tratamento e, em todas as amostras lixiviadas, observou-se o desaparecimento completo do enxofre permanecendo inalterados os teores de carbono e titânio. Não ocorreram variações significativas dos teores de sódio enquanto que os de silício aumentaram atingindo até 90%, confirmando a enorme resistência desse elemento ao ataque ácido. O percentual extraído de cada elemento foi calculado pela equação (1) onde Mee é a massa extraída do elemento, Mx é a massa de cinzas de xisto utilizada e Pe o percentual do elemento nas cinzas de xisto. A massa extraída do elemento foi calculada pela equação (2) onde Mx1 é a massa de cinzas de xisto lixiviada e Pel o percentual do elemento nessa mesma massa lixiviada. Pe e Pel foram determinados por FRX. Com os dados das tabelas 2 e 3 construíram-se curvas de extração (figuras 1 a 5) através das quais visualiza-se facilmente a cinética de extração de cada elemento.

$$\% = \frac{\text{Mee} \cdot 10000}{\text{Mx} \cdot \text{Pe}} \quad (1)$$

$$\text{Mee} = \frac{\text{Mx} \cdot \text{Pe} - \text{Mx1} \cdot \text{Pel}}{100} \quad (2)$$

## DISCUSSÃO

Os rendimentos de extração de cada elemento na lixiviação das cinzas de xisto foram superiores aos obtidos na lixiviação do xisto pirolisado. Esse efeito pode ser atribuído ao poder cimentante do carbono, ainda presente no xisto pirolisado em cerca de 6%, que dificulta a acessibilidade do reagente e torna a difusão a etapa lenta da reação<sup>5</sup>. A limitação da reação por

**TABELA 2** - Percentual extraído de cada elemento na lixiviação das cinzas de xisto com TMP = 6,7 micra (desvio = 0,5%)

Elemento Extraído	Temperatura (°C)	Tempo de Reação				
		2h	4h	8h	16h	32h
Ferro	20	21	23	27	30	33
	60	38	42	50	64	75
	100	56	89	94	95	96
Alumínio	20	0	1	1	2	4
	60	5	6	9	7	15
	100	25	40	48	56	62
Potássio	20	16	13	17	18	19
	60	20	21	21	26	30
	100	20	31	45	50	56
Cálcio	20	70	70	71	74	68
	60	70	76	73	73	77
	100	76	76	75	76	79
Magnésio	20	18	19	20	23	25
	60	29	30	35	36	44
	100	54	74	86	95	100

difusão também é refletida pela granulação, posto que para o xisto queimado, onde os teores de carbono são muito baixos, apresentou menores rendimentos de extração a amostra com tamanho médio de partículas mais elevado.

#### Extração de Ferro

A cinética de extração de ferro é rápida (figura 1). A influência da granulação é acentuada com a diminuição da temperatura, sugerindo que uma parte do ferro presente esteja sob forma não cristalina dispersa nas cinzas de xisto e o restante sob forma de hematita, que é mais resistente ao ataque ácido.

#### Extração de Alumínio e Potássio

As cinéticas de extração do alumínio e do potássio são lentas, como se verifica pelas inclinações das curvas de extração (figuras 2 e 3), e sofrem grande influência da granulação. A extração de alumínio nas cinzas de xisto com TMP = 26 micra só ocorre a 100°C e com rendimento inferior ao da amostra

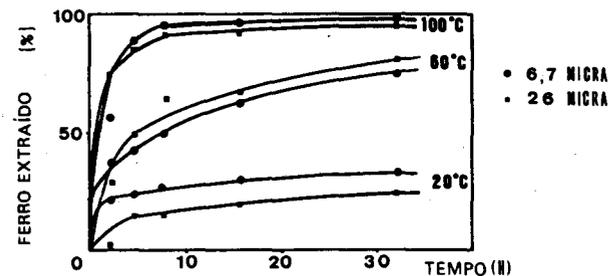


Figura 1 - Curvas de extração de Ferro.

**TABELA 3** - Percentual extraído de cada elemento na lixiviação das cinzas de xisto com TMP = 26 micra (desvio = 0,5%)

Elemento Extraído	Temperatura (°C)	Tempo de Reação				
		2h	4h	8h	16h	32h
Ferro	20	2	15	16	20	24
	60	29	49	65	68	80
	100	74	85	90	91	95
Alumínio	20	0	0	0	0	0
	60	0	0	0	0	0
	100	8	24	33	38	49
Potássio	20	13	15	15	17	17
	60	15	15	17	17	20
	100	17	21	34	36	44
Cálcio	20	56	62	63	63	63
	60	65	67	67	68	69
	100	69	71	75	75	78
Magnésio	20	0	2	9	11	14
	60	19	23	30	27	39
	100	53	70	83	87	100

com TMP = 6,7 micra. Entretanto, cerca de 20% do potássio foi extraído tanto a 20°C quanto a 60°C. É portanto razoável aceitar que essa quantidade de potássio, mais facilmente atacável, esteja dispersa nas cinzas de xisto sob forma cristalina. A nítida semelhança entre as formas das curvas de extração do alumínio e do potássio a 100°C leva a crer que os restantes 80% estejam associados ao alumínio em estruturas cristalinas, como o feldspato e a mica, mais resistentes ao ataque ácido.

#### Extração de Cálcio e Magnésio

As cinéticas de extração do cálcio e do magnésio não foram afetadas pela granulação (figuras 4 e 5). A extração do cálcio, cujos rendimentos foram praticamente os mesmos nas três temperaturas estudadas, segue uma cinética de ordem zero, enquanto que o magnésio parece presente em mais de uma estrutura de argilomineral, mais resistente ao ataque ácido.

A difratometria de R-X revelou que dos minerais presentes nas cinzas de xisto originais apenas o quartzo (3,34 Å), a illita (10 Å) e o feldspato (3,20 Å) resistem à lixiviação e compõem

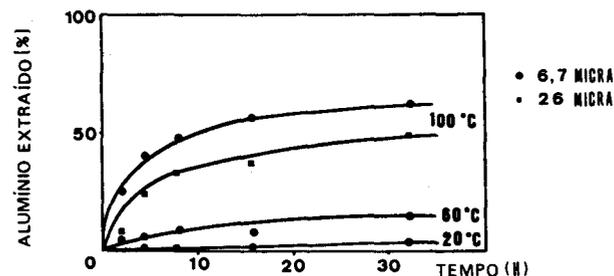


Figura 2 - Curvas de extração de Alumínio.

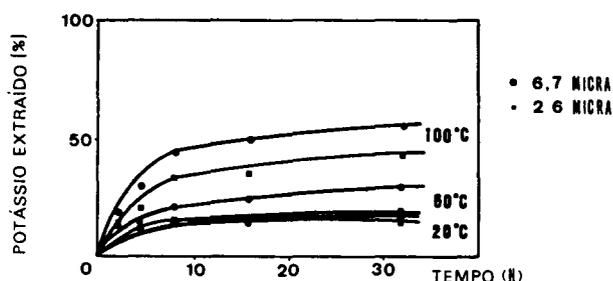


Figura 3 - Curvas de extração de Potássio.

cerca de 90% do resíduo final. A esmectita (14 Å) e as micas (9-10 Å) são lixiviadas gradativamente enquanto que a hematita (2,70 Å) é rapidamente consumida (figura 6).

O produto final da lixiviação ácida das cinzas de xisto a 100°C e durante 32 horas, que apresentou 90% SiO<sub>2</sub>, 7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Na<sub>2</sub>O, 1% K<sub>2</sub>O e 1% outros óxidos, é uma mistura de quartzo, feldspatos, esmectita e micas, particularmente a illita, mais resistente ao tratamento, devido a seus cristais monoclinicos apresentarem maior número de átomos de silício (no lugar do alumínio) que as demais estruturas micáceas.

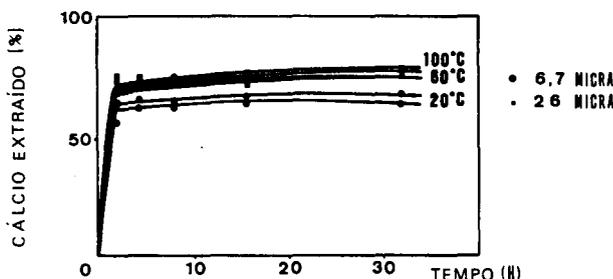


Figura 4 - Curvas de extração de Cálcio.

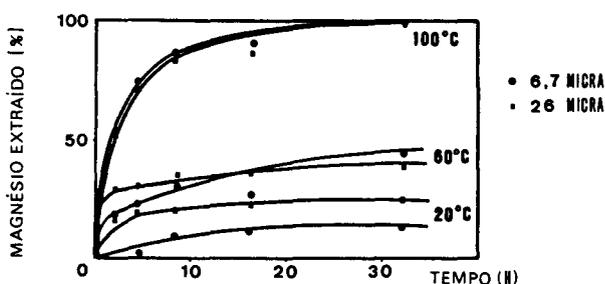


Figura 5 - Curvas de extração de Magnésio.

## CONCLUSÃO

A presença do carbono dificulta a acessibilidade do ácido durante a lixiviação do xisto. A remoção de ferro, alumínio, potássio, cálcio e magnésio é beneficiada quando a lixiviação é efetuada após a queima e a redução da granulação, que provocam um aumento considerável na difusão de ácido no xisto. Os rendimentos de extração são ruins quando o xisto é queimado abaixo de 600°C, pois o carbono não é totalmente removido, ou acima de 800°C, quando começa a acontecer a vitrificação dos minerais prejudicando enormemente a

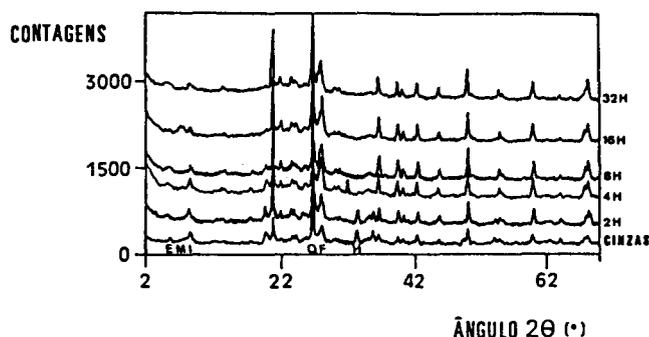


Figura 6 - Difratogramas das amostras com TMP = 6,7 micra lixiviadas a 100°C (E = esmectita; I = illita; M = mica; Q = quartzo; F = feldspato; H = hematita)

difusão. A diminuição da granulação conduz a um material com maior superfície e contribui levemente para elevar os rendimentos de extração.

Na lixiviação realizada a 100°C, o ferro presente sob forma não cristalina, o cálcio e o magnésio oriundos da decomposição da dolomita na combustão do xisto são extraídos rapidamente. O ferro presente sob forma de hematita e o magnésio são totalmente removidos depois de 32 horas de tratamento. Uma parte do cálcio está presente numa estrutura feldspática muito resistente ao ataque ácido e não é removida completamente. Parte do potássio encontra-se distribuída sob forma não cristalina, cerca de 20% do total. Os restantes 80% encontram-se associados ao alumínio nas micas e feldspatos. As micas são lixiviadas lentamente com exceção da illita que, assim como o quartzo e o feldspato, resiste à lixiviação severa graças à maior abundância de ligações Si-O, muito mais fortes do que as ligações Al-O, mais abundantes nas outras micas.

Uma matriz com boas características, isto é, isenta de ferro, pode ser produzida a partir de xisto moído e queimado através de lixiviação com ácido sulfúrico 5N durante 4 horas e a 100°C. Outros ácidos inorgânicos também podem ser empregados na lixiviação, mas o ácido sulfúrico é barato, forma sulfatos recuperáveis com os metais lixiviados, não é corrosivo, não é volátil e não polui.

## REFERÊNCIAS

1. Fonseca, M.C.; Fonseca, M.V.A.; Cunha, T.P.; Santos, P.S. Estudo das propriedades após a queima, em atmosfera oxidante, do xisto pirolisado do Processo Petrosix. *Cerâmica*, São Paulo, 30 (175):183-98, 1984.
2. Hurlbut, JR., C.S.; Klein, C.A.; Manual of Mineralogy, Wiley, New York, 1977. 549p.
3. Fonseca, M.V.A.; Nascimento, R.S.V.; Santos, P.S.; Costa Neto, C.; Xisto retortado: estudos fundamentais com vistas a seu aproveitamento (Parte 1). *B. Técn. Petrobrás*, Rio de Janeiro, 32 (1/2): 35-39, 1989.
4. Fonseca, M.V.A. Estudo da lixiviação do resíduo de retortagem do xisto. Rio de Janeiro, Univ. Fed. Rio de Janeiro, COPPE, Progr. Eng. Quím., 1983. 180p. Tese de Mestrado.
5. Fonseca, M.C.; Fonseca, M.V.A.; Cunha, T.P.; Santos, P.S. Estudos comparativos preliminares de caracterização química e mineralógica de amostras de xisto original e pirolisado do Processo Petrosix. *Cerâmica*, São Paulo, 30 (174): 145-60, 1984.