



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1003721-7 B1



(22) Data do Depósito: 21/09/2010

(45) Data de Concessão: 02/02/2021

(54) Título: PROCESSO INTEGRADO PARA A PRODUÇÃO DE SULFATO DE POTÁSSIO E SEUS COPRODUTOS METÁLICOS A PARTIR DO TRATAMENTO QUÍMICO DA GLAUCONITA

(51) Int.Cl.: C01D 5/00; C01G 49/14; C01G 49/02; C01F 7/74; C01F 7/06.

(73) Titular(es): KM-KALIUM MINERAÇÃO S.A..

(72) Inventor(es): LUÍS ANTÔNIO LACOMBE DA FONSECA.

(57) Resumo: PROCESSO INTEGRADO PARA A PRODUÇÃO DE SULFATO DE POTÁSSIO E SEUS COPRODUTOS METÁLICOS A PARTIR DO TRATAMENTO QUÍMICO DA GLAUCONITA. A presente invenção refere-se a um processo para a produção de sulfato de potássio e seus coprodutos que consiste em: sulfato de alumínio, sulfato de magnésio e dióxido de silício a partir do tratamento químico do minério glauconita. A rota de processo consiste basicamente no beneficiamento do minério em unidades constituídas de plantas de britagem e moagem (1), seguida da cura ácida do material em reatores (2), permitindo a reação minério/ácido. A massa curada é submetida à etapa de lixiviação aquosa (6), obtendo um resíduo sólido com elevado teor de sílica e uma solução de sulfatos que foi sendo concentrada estágio por estágio. A solução resultante da lixiviação é encaminhada para tanques de precipitação seletiva (9) e (11) permitindo a obtenção de óxido de ferro e alumínio sendo a solução resultante enviada para uma unidade de osmose reversa (13), onde ocorre a concentração dos sulfatos presentes. Para a obtenção dos cristais de sulfato, é introduzida uma etapa de cristalização (14) para a precipitação, na seguinte ordem, do sulfato de potássio, sulfato de alumínio e sulfato de magnésio. A utilização dos cristalizadores (14) permite a recirculação de (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO INTEGRADO PARA A PRODUÇÃO DE SULFATO DE POTÁSSIO E SEUS COPRODUTOS METÁLICOS A PARTIR DO TRATAMENTO QUÍMICO DA GLAUCONITA".**

Campo da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a uma forma de tratamento químico no mineral glauconita com a finalidade de produzir sulfato de potássio e coprodutos metálicos como sulfato de alumínio, sulfato de magnésio e dióxido de silício, obtidos a partir de uma única rota de processamento.

Antecedentes da invenção

[0002] O sulfato de potássio (K_2SO_4) é um composto inorgânico que possui aplicação em várias áreas, atuando como intermediário na indústria química e principalmente como fertilizante, pois devido a sua boa solubilidade, disponibiliza o seu forte uso em fertirrigação. Apesar do grande e crescente setor agrícola, o Brasil é atualmente o segundo maior importador mundial de potássio, atrás somente da China.

[0003] Sabe-se que foram estudados, desde o início do século passado, processos de calcinação de silicatos de potássio com compostos de cálcio e/ou outros aditivos (SO_2 , HCl , H_2SO_4 etc) para obtenção de compostos potássicos. Podem ser citadas as patentes de Basset US1072686 (1913), US1091034 (1914), US1194464 (1916) US1404083 (1922), Anderson US1174795 (1916), Beckett US1247619 (1917), Andrews US1296035 (1919), Ashcroft US1320193 (1919), Auden US1334940 (1920) e Blackmore US1357025 (1920). Nesses casos, a presença de cálcio junto ao potássio na solução filtrada acrescentava dificuldades para se obter um maior grau de pureza do sulfato de potássio.

[0004] Um dos processos mais usuais para preparação do sulfato de potássio consiste no Processo Mannheim, onde o cloreto de potás-

sio e ácido sulfúrico é combinado em um forno aquecido a cerca de 800°C. O ácido clorídrico, que é o subproduto formado, é aproveitado na produção de diversos compostos como o fosfato de cálcio, cloreto de vinila ou cloreto de cálcio. As desvantagens desse processo incluem o alto consumo de energia, a corrosão severa dos equipamentos e o alto custo de reagentes.

[0005] Dessa forma, tornou-se evidente a necessidade em se desenvolver alternativas de produção de sulfato de potássio utilizando as matérias-primas disponíveis provenientes de jazidas de potássio minimizando as condições extremas de reação.

[0006] O potássio na forma de sais solúveis, como interessa à indústria de fertilizantes, encontra-se nos mares, lagos salgados e nas jazidas de evaporitos, intercalado nas rochas sedimentares. Nestes locais é possível encontrar os minerais que possuem o potássio em sua composição, como silvita (KCl), carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O), kainita (KCl.MgSO₄.3H₂O), langbeinita (K₂SO₄.MgSO₄), leonita (K₂SO₄.MgSO₄.4H₂O) e poli-halita (K₂SO₄.MgSO₄.2CaSO₄.2H₂O).

[0007] São exemplos de jazidas de potássio: Saskatchewan e New Brunswick (Canadá), Stassfurt (Alemanha) e Solikamsk (Rússia). Além dessas províncias, encontra-se depósito de potássio em várias regiões dos EUA, principalmente na parte sudeste do Estado de Novo México e ocidental do Texas, no Reino Unido, na Espanha e na França. No Brasil, há uma mina em produção e importantes ocorrências de carnalita no Estado do Sergipe e na região amazônica.

[0008] Uma forma de produção do sulfato de potássio muito difundida obtida a partir de minérios provenientes de jazidas consiste na utilização da langbeinita, sulfato duplo de potássio e magnésio encontrado em alguns países através do método convencional de separação por flotação.

[0009] Grandes depósitos de langbeinita, K₂SO₄.2MgSO₄, são en-

contrados no Novo México (EUA). A langbeinita pode ser convertida em sulfato de potássio de acordo com a reação:



[00010] Nesse caso, a silvita que acompanha a mistura de minerais (contém também halita além da langbeinita) é separada por gravimetria, flotação e dissolução da halita gerando cristais de diferentes tamanhos. A fração grosseira de langbeinita é vendida como um fertilizante de potássio e magnésio. A fração fina é reagida com cloreto de potássio para produzir sulfato.

[00011] A patente CA1145917, publicada em 10 de maio de 1983, descreve um método de produção de cloreto de potássio a partir de langbeinita. O método emprega uma etapa de "salting out" para remover o KCl adicional a partir do licor-mãe resultante da cristalização K_2SO_4 . É adicionado NaCl ao licor-mãe para provocar a precipitação de cristais de KCl. A quantidade de NaCl adicionada é controlada a uma quantidade inferior ao ponto de saturação de NaCl na solução para evitar a contaminação do KCl com NaCl sólido. Os cristais de KCl são reciclados de volta para os reatores K_2SO_4 como uma fonte de KCl. O sódio e sais de potássio obtidos a partir da evaporação podem ser reciclados para a etapa "salting out".

[00012] A patente US 4562058 publicada em 31 de dezembro de 1985 descreve um processo para produção de cristais de sulfato de potássio a partir da reação da solução saturada de cloreto de potássio com langbeinita em fase sólida à temperatura de 45-55°C, fornecendo como produto cristais de sulfato e solução de cloreto de magnésio compreendendo uma etapa de reação na presença de um intensificador de crescimento que inclui tensoativos monossulfonados ou monossulfatados e tensoativos dissulfonados neutralizados em uma razão de peso de cerca de 0,14-0,69.

[00013] Países que não possuem a disponibilidade da langbeinita

procuram ao longo dos anos desenvolver métodos de produção de sulfatos metálicos a partir de outras fontes de minérios potássicos.

[00014] Como exemplo de utilização de outras matérias-primas provenientes de jazidas, a patente US 4129642, publicada em 12 de dezembro de 1978, relata um processo para produção de sulfato de potássio a partir da mistura de carnalita, cloreto de potássio, kieserita e quantidades residuais de menos de 15% em peso de sal-gema, separados eletrostaticamente a partir do sal rígido, ou seja, o sal bruto do solo.

[00015] Já a patente US 3656891 relata um processo de obtenção de sulfato de potássio e bórax, onde a glaserita e a silvinita são digeridas na presença de bórax em um reator a uma temperatura acima da temperatura de cristalização de bórax para formar um precipitado de sulfato de potássio e um licor contendo bórax. Os valores de potássio no licor residual são convertidos para glaserita pela adição de íons sulfato para reciclar ao reator. Em seguida, submete-se ao esfriamento da solução resultante, precipitando bórax.

[00016] A patente US 5281242, publicada em 25 de janeiro de 1994, refere-se um método de purificação de misturas de epsomita e halita para obtenção de sulfato de magnésio. O método basicamente envolve o aquecimento de uma mistura de epsomita e halita para formar aglomerados de cristais de sulfato de magnésio de baixa hidratação sendo posteriormente aplicada uma ligeira pressão nos cristais aumentando seu rendimento. Os cristais de sulfato de magnésio de baixa hidratação podem ser facilmente separados dos cristais de halita sendo então recristalizados para fornecer epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) altamente purificada que pode ser desidratada para fornecer a kieserita ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou o sulfato de magnésio anidro.

[00017] PIGA & POCHETTI (1992) utilizaram uma técnica para o completo beneficiamento da leucita, que possuía um teor médio de

18,9% de K_2O . Esta foi submetida a aquecimento a $180^{\circ}C$ na presença de $CaCl_2$ para a completa recuperação do potássio sob forma de KCl .

[00018] Testes também foram feitos utilizando a glauconita indiana. MAZUNDER e colaboradores (1993) misturaram glauconita pulverizada com cloreto de cálcio em cadinhos de sílica. A mistura foi aquecida em forno à temperatura de $1220-1300^{\circ}C$. O produto obtido pode ser facilmente lixiviado em água, a temperatura ambiente, por um tempo mínimo de 10 minutos. De um modo geral, a percentagem de extração de potássio aumentou com a temperatura e com o tempo de ustulação.

[00019] No Brasil, devido à grande ocorrência da carnalita na região de Sergipe, é possível verificar o desenvolvimento de processos para a produção de cloreto de potássio a partir deste minério. Diferentemente da produção atual de cloreto de potássio proveniente da lavra subterrânea da silvinita na mina Taquari/Vassouras, a mineração da carnalita dar-se-á através de poços onde será injetada água quente para dissolver os sais, formando uma salmoura que será processada na superfície.

[00020] O pedido de patente **BR0318668-7**, publicado em 28 de novembro de 2006, descreve um processo integrado para recuperação simultânea de um cloreto de potássio com grau industrial e de um sal comestível de baixo sódio. Em uma modalidade da invenção, utiliza-se a carnalita pura e bruta para produção de dois produtos sólidos de alto valor comercial, através da decomposição simples da carnalita envolvendo etapas de centrifugação e lavagem para remoção do $MgCl_2$, sendo este material encaminhado para produção de $CaCl_2$.

[00021] Além da produção de cloreto de potássio, a carnalita passou por diferentes tipos de tratamento com intuito de fornecer outros sais metálicos e produtos, como, por exemplo, sulfato de potássio e fertilizantes.

[00022] A patente **BR8301220** publicada em 22 de novembro de 1983 relata um processo para obtenção de sulfato de potássio, que parte de soluções contendo cloreto de magnésio e cloreto de potássio, mais particularmente, a partir de licores-mãe obtidas de uma unidade de tratamento da carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). De acordo com este processo, o sulfato de sódio e o cloreto de potássio são adicionados às soluções contendo o cloreto de magnésio, de tal forma a precipitar o cloreto de sódio e a schoenita ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A schoenita obtida é tratada de uma maneira já conhecida para produzir o sulfato de potássio. Porém uma grande desvantagem desse processo consiste na necessidade de um sulfato de sódio de fonte externa e a perda de KCl nas correntes de efluentes.

[00023] A patente **BR8905031**, publicada em 02 de abril de 1991, descreve um processo de produção de fertilizantes fluidos a partir da carnalita, que consiste na adição do minério em suspensão, tal qual é retirada do subsolo, a um reator operando preferencialmente em batelada. No reator são adicionados quaisquer fertilizante sólido ou líquido convencional, podendo produzir formulações do tipo NK+Mg, PK+Mg ou NPK+ Mg.

[00024] Com a intenção de reduzir o grande déficit de produção doméstica de sais de potássio, a presente invenção tem por objetivo fornecer um processo para aproveitamento do potássio contido no minério de glauconita. Como pode ser visto no estado da técnica, no Brasil, não se produz sais de potássio a partir deste minério e os estudos já efetuados para obtenção de potássio a partir da glauconita em outros países não ofereceram aproveitamento integral da matéria-prima. Além disso, as condições reacionais do processo são diferentes, pois ocorrem a altas temperaturas e necessitam da adição de cloreto de cálcio para a obtenção de sulfato de potássio.

Objetivos da invenção

[00025] Em vista do exposto, constitui um objetivo da invenção fornecer um processo que consiste no tratamento químico da glauconita, empregando tecnologia própria de abertura sulfúrica (cura ácida) e lixiviação aquosa passando por unidade de osmose reversa.

[00026] Um segundo objetivo da invenção consiste em um processo integrado para produção de sulfato de potássio K_2SO_4 de alta pureza, fornecendo como coprodutos $Al_2(SO_4)_3$ (sulfato de alumínio), $Fe_2(SO_4)_3$ (sulfato férrico), $MgSO_4$ (sulfato de magnésio) e material residual contendo mais de 85% de SiO_2 . A geração de diversos produtos viabiliza o processo pela efetiva redução do custo unitário de produção. As etapas introduzidas para a concentração da solução de sulfatos permitem a recirculação de grande parte de água necessária ao processo, reduzindo os custos e os impactos ambientais decorrentes da utilização de água.

Descrição das figuras

[00027] A figura 1 apresenta o fluxograma do processo de produção de sulfato de potássio e seus coprodutos como sulfato de alumínio, sulfato de magnésio e residual de dióxido de silício.

Descrição Detalhada da Invenção

[00028] O processo produtivo de tratamento químico da glauconita e obtenção dos sulfatos metálicos de acordo com a presente invenção compreende as seguintes áreas:

1. Beneficiamento do mineral – cominuição
2. Cura ácida/digestão da glauconita
3. Lixiviação Aquosa
4. Tratamento da Solução:
 - 4.1 Precipitação Seletiva
 - 4.2 Osmose Reversa
 - 4.3 Cristalização

[00029] A glauconita, mineral monoclinica, de cor verde é formada

de modo autógeno nos sedimentos marinhos rasos em profundidade de 50 a 300 metros. No Brasil é encontrada na região do Município de Cedro do Abaeté, Minas Gerais, estendendo-se também pelos Municípios de Serra da Saudade, Quartel Geral e Dolores do Indaiá, todos em Minas Gerais.

[00030] Minérios de potássio em leitos sólidos, a profundidades não maiores que 1400 m, são extraídos principalmente por métodos convencionais de mineração subterrânea mecanizada. Variações da técnica do tipo “câmaras e pilares” são comumente usadas. Outras técnicas, em particular a de mineração por dissolução, também podem ser usadas.

[00031] Na maioria das minas, o sal de potássio é minerado a partir de depósitos “sub-horizontais”. Geralmente as câmaras são criadas pela remoção do sal e pilares permanecem entre elas para sustentação.

[00032] O processo de mineração por dissolução é normalmente empregado quando a extração subterrânea não é economicamente exequível, devido à profundidade dos depósitos e assim a técnica de injeção de água apresenta-se comparativamente mais econômica. Esta técnica possui algumas vantagens como, por exemplo, a eliminação do custo de perfuração de poços. Além disso, depósitos que originalmente eram explorados por mineração convencional podem passar a utilizar essa técnica no final de suas operações, com o objetivo de um melhor aproveitamento do depósito.

[00033] O processo de acordo com a presente invenção será ilustrado em suas concretizações preferidas descritas abaixo.

1. Beneficiamento Mineral (cominuição)

[00034] De acordo com uma concretização preferida da invenção, o material recebido da área de lavra contendo, com base no peso total do material, 11% de K_2O , 16% de Al_2O_3 , 7% de Fe_2O_3 , 3% de MgO e

58% de SiO_2 , é encaminhado para o beneficiamento do mineral ou cominuição (1). O minério é alimentado em um britador de mandíbulas com granulometria abaixo de 1".

[00035] O material britado é enviado para moinhos de martelos fornecendo material moído abaixo de 100 mesh ($< 0,150$ mm). Os moinhos possuem um circuito de ar fechado, onde o fluxo de ar passante pelas grelhas pressionado pelos martelos retorna à boca de alimentação fechando o circuito. Este fluxo de ar desobstrui os vãos das grelhas, melhorando a produção e minimizando a emissão de poeira no meio ambiente. Há também um sistema de exaustão ajudando a reduzir os custos de energia, controlar o pó e diminuir a pressão interna do moinho. Embora a produção varie com o tipo de moinho e velocidade tangencial da extremidade dos martelos, do tamanho dos furos das telas e do produto que esteja triturando, comparados com moinhos sem sistema de exaustão, estes terão um rendimento superior de 15 a 40%.

2. Cura ácida (digestão) da glauconita

[00036] A glauconita proveniente da planta de cominuição (1) é descarregada no sistema de cura ácida formado por reatores planetários (2) com sistema de aquecimento por circulação de óleo térmico.

[00037] A cura ácida é conseguida pela adição de ácido sulfúrico concentrado (98%) na relação de cerca de $0,45 \text{ m}^3/\text{t}$ de glauconita ou cerca $0,83 \text{ t/t}$.

[00038] O processamento é realizado sob agitação constante, com a mistura minério / ácido sendo mantida aquecida por um determinado tempo à temperatura constante. O resultado final da reação é um sólido seco e aglomerado, que deve ser transportado (4) para um moinho de rolos ou martelo (5) para desagregação das pelotas maiores, antes de ser enviado para a etapa de lixiviação (6). Durante a reação é liberada água na forma de vapor e produzida a massa curada (material

reagido) com um peso específico da ordem de 1,60 t/m³.

[00039] Alternativamente o processo de cura ácida (digestão) será realizado pela mistura da polpa minério / ácido em um tanque agitado de alta rotação e tempo de residência de aproximadamente 1 minuto. A mistura é descarregada diretamente em uma rosca reatora / transportadora dupla, com temperatura de aquecimento e tempo de residência controlados. Dessa forma, o processo de geração de massa curada é constante e permite o seu controle pela variação da velocidade de rotação dos eixos da rosca reatora. Aqui não há necessidade de passar a massa reagida por nenhum equipamento de moagem já que durante o processo de reação e transporte na rosca dupla, o movimento entre as hélices é capaz de desagregar o produto formado.

[00040] Toda a unidade de cura ácida tem um sistema de exaustão, despoeiramento e lavagem de gases (3) permitindo a liberação dos efluentes gasosos abaixo dos limites preconizados pela lei. Os gases liberados pela reação passam primeiro por uma etapa de pré-lavagem realizada pela aspersão de água na tubulação de exaustão para a remoção de material particulado que tenha sido arrastado. A água proveniente do sistema de pré-lavagem é encaminhada a dois tanques de sedimentação para a retenção do material sólido, sendo enviada em seguida para a torre de lavagem de gases.

[00041] Os tanques de sedimentação serão limpos em intervalos regulares e a água quando apresentar nível de saturação de SO_x será repostada, sendo a solução saturada enviada para a etapa de lixiviação (6).

3. Lixiviação Aquosa (solubilização dos sulfatos)

[00042] A massa curada, proveniente dos reatores (2) é descarregada diretamente para tanques de lixiviação aquosa (6), onde ocorre a solubilização dos sulfatos formados (alumínio / potássio / magnésio / ferro) pela reação da massa curada com água em uma relação de cer-

ca de 3m³ de água por tonelada de massa curada.

[00043] Os tanques de lixiviação (6) estão conectados uns aos outros em um sistema semicontínuo de reação (6', 6'', 6''' e 6'''). A alimentação de água é feita em contracorrente à alimentação de massa curada, isto é, cada uma dessas correntes é alimentada em um extremo da unidade de lixiviação. Entre cada par de tanques de lixiviação está localizada uma centrífuga contínua (7), que filtra a polpa de saída de um determinado tanque, enviando a parte sólida para o tanque imediatamente a sua frente e a parte líquida para o anterior. Este processo de filtração se repete pelos tanques de cada bateria.

[00044] Ao final da unidade de lixiviação, dois materiais são gerados, o resíduo sólido e a solução de sulfatos (sais). O resíduo sólido consiste no material que teve os sulfatos solúveis extraídos durante o processo de lixiviação e que ao longo dos vários estágios teve o teor de sílica (insolúvel) elevado até cerca de 85%, sendo este resíduo encaminhado para comercialização em fábricas de cimento. A solução de sulfatos é obtida pela concentração dos sais, estágio por estágio, obtendo-se o sulfato de potássio, magnésio, alumínio e ferro concentrados, sendo então encaminhada às etapas posteriores do processo.

[00045] A solução resultante da etapa de lixiviação (6) é enviada para tanques intermediários de armazenamento, passando por uma etapa de clarificação onde será conduzida para a etapa de tratamento da solução.

4.Tratamento da Solução

4.1 Precipitação Seletiva

[00046] A solução gerada na lixiviação (6) contendo os sulfatos solúveis de alumínio, magnésio, ferro e potássio é enviada para os tanques de ajuste de pH, passando através de um filtro de linha (8) para a eliminação do material particulado (principalmente resíduo com alto teor de sílica) que ainda possa estar disperso na solução, para não

contaminar o produto a ser gerado.

[00047] Após a filtração na linha (8), a solução é enviada para o tanque de precipitação I (9), onde tem o pH ajustado para cerca de 1,8 a 2,8, preferencialmente para um valor de 2,4 pela adição de cerca de 7,0 a 14,0 kg/m³ de solução alcalina, preferencialmente para um valor de 10,0 kg/m³ de um Hidróxido de Potássio ou de Amônio, ocorrendo a precipitação de Óxido de Ferro após a adição de cerca de 4,0 a 10,0 kg/m³, preferencialmente para um valor de 6,5 Kg de Peróxido de Hidrogênio a 50 volumes por m³ de solução tratada. A polpa de saída do tanque de precipitação I (9) é enviada para uma centrífuga (10) onde são separados o precipitado contendo óxido de ferro e a solução.

[00048] O precipitado é seco em secador rotativo e embalado para comercialização como Óxido de Ferro.

[00049] Após a remoção do ferro, a solução é enviada para o tanque de precipitação II (11) onde novamente tem o pH ajustado para cerca de 3,2 a 3,9, preferencialmente para um valor 3,6 pela adição de cerca de 3,0 a 8,0 kg/m³ de solução alcalina, preferencialmente para um valor de 4,6 kg/m³ de um Hidróxido de Potássio ou de Amônio, ocasionando a precipitação de Óxido de Alumínio pela adição de cerca de 10 a 16 kg de peróxido de Hidrogênio a 50 volumes por m³ de solução tratada. Aqui também a polpa resultante é enviada para uma centrífuga (12) e separado o precipitado contendo óxido de alumínio da solução.

[00050] O precipitado depois de seco e embalado é comercializado como Óxido de Alumínio.

4.2 Osmose Reversa

[00051] A solução, resultante da centrifugação após a remoção do ferro ou do alumínio, é encaminhada para uma unidade de osmose reversa (13) para a concentração dos sulfatos presentes (potássio e magnésio e eventualmente alumínio). Para proteção das membranas

da unidade de osmose, toda a solução passa, aqui também, por filtros de linha para a remoção de material particulado ainda presente, evitando assim o fenômeno conhecido como “fouling” produzido no interior da membrana pela associação de sólidos suspensos e material biológico, danificando a membrana e reduzindo sua vida útil.

[00052] O processo consiste em fazer a solução previamente filtrada passar por um dispositivo denominado “permeador”, onde os sais presentes na água são retidos por membranas seletivas especialmente fabricadas. A água pura (no caso uma solução com reduzida concentração de sulfatos) é retirada radialmente pelo permeador, enquanto que a parcela de água não permeada (solução salinizada) é retirada a uma concentração mais elevada de sais.

[00053] A adoção da unidade de osmose reversa (13) permite a concentração dos sulfatos de potássio, magnésio e, quando for o caso, de alumínio em aproximadamente 40% do volume inicial, reduzindo de forma considerável a quantidade de material a ser enviado para a unidade de cristalização (14), significando uma razoável economia de energia utilizada na evaporação de água.

[00054] A solução limpa (teores reduzidos de sulfatos) é encaminhada diretamente para um tanque de armazenamento que irá alimentar a unidade de lixiviação aquosa, reduzindo dessa forma a necessidade de “make up”.

[00055] A solução concentrada segue para a unidade de cristalização (14) onde serão separados os cristais de Sulfato de Potássio, Magnésio e, conforme o caso, Alumínio. Eventualmente, a solução de saída da Osmose reversa (13) contendo estes sulfatos poderá seguir diretamente para tanques de ajuste (pH e concentração) e ser comercializada na forma líquida.

4.3 Cristalização

[00056] Dentre as várias opções mais atuais de cristalização, tem-

se que a “cristalização a vácuo em operação contínua” é uma delas; neste caso, a solução salina aquecida é enviada a um vaso que opera sob vácuo, onde ocorre a evaporação do solvente (pela redução da pressão) e a consequente queda de temperatura. Dessa forma, cristais do soluto são produzidos pelo aumento da concentração e também pela redução da temperatura.

[00057] Neste processo pode-se atingir a produção dos cristais de maneiras diversas como, por exemplo, através da utilização de cristalizadores que conseguem a precipitação mediante o resfriamento de uma solução concentrada e quente ou cristalizadores que conseguem a precipitação mediante a evaporação de uma solução ou cristalizadores que conseguem a precipitação pela evaporação adiabática e pelo resfriamento. Todas essas formas de cristalização podem ser operadas de maneira contínua ou em batelada.

[00058] Se íons de diversos metais estiverem presentes na mesma solução – desde que (i) os respectivos valores de K_s (*produto de solubilidade*) sejam significativamente diferentes e que (ii) as concentrações dos íons sejam adequadas – é possível fazer a sua separação, aplicando-se os princípios da cristalização.

[00059] Dependendo do caso, serão deixados na solução: ou os íons nocivos, ou os do metal de valor – sempre aqueles que possuem o maior valor de K_s . No processo todos os íons metálicos na solução são de interesse, não havendo a definição de íon nocivo.

[00060] Uma separação efetiva entre os íons, contudo, pode não ser atingida em um primeiro passo; para incrementá-la, os cristais obtidos devem ser removidos, dissolvidos e recristalizados. Se isso for repetido, a ‘pureza’ dos cristais tende a aumentar a cada novo passo da cristalização – esse processo é denominado *cristalização fracionada*. A cristalização obedecerá à seguinte ordem: K_2SO_4 - $Al_2(SO_4)_3$ - $MgSO_4$.

[00061] Para a precipitação do K_2SO_4 no primeiro cristalizador, será necessária a evaporação de aproximadamente 32 a 38% da solução inicial, preferencialmente 35% da solução inicial. O material cristalizado é retirado automaticamente do equipamento, seco e enviado para o ensacamento.

[00062] A solução isenta de potássio é enviada para o segundo cristalizador, que pela evaporação de cerca de 7 a 13% de seu volume inicial, preferencialmente 10% de seu volume inicial, permite a precipitação do $Al_2(SO_4)_3$. Da mesma forma, o material após a secagem é enviado para a unidade de ensacamento.

[00063] Finalmente a solução contendo $MgSO_4$ em uma concentração da ordem de 62 a 73g/l, preferencialmente 67 g/l poderá ser encaminhada para tanques de armazenamento e comercialização tal qual (ou para condições ajustadas de acordo com especificações dos consumidores) ou, enviada para o terceiro cristalizador onde ocorrerá a redução de uma porcentagem de seu volume para que permita a sua precipitação. Da mesma forma como nos outros casos, o sulfato de magnésio é enviado para secagem e ensacamento.

[00064] Todo vapor e soluções residuais gerados na unidade de cristalização (14) serão reconduzidos para a etapa de lixiviação, sendo apenas adicionadas as necessidades de reposição.

[00065] A concentração final dos sais após a passagem pelo cristalizador é de:

- Sulfato de Alumínio- entre 91 a 98%, preferencialmente > 95%;
- Sulfato de Potássio – entre 90 a 98%, preferencialmente > 94 % e
- Sulfato de Magnésio – entre 91 a 98%, preferencialmente > 95%.

[00066] A produção de cristais isentos de água de cristalização *não*

tem solução. A tentativa de se eliminar totalmente essa “água de cristalização” por meio do calor provoca a sua *hidrólise*, ou seja, o sal reage com a água formando uma mistura de sal desidratado e *óxido* do metal, descaracterizando e impurificando o produto. O processo adotado na invenção leva em consideração essa característica, adotando etapas de cristalização bem controladas, empregando reatores de dimensões adequadas, com dispositivos que facilitem a troca de calor e a agitação. A retirada física dos cristais da solução será feita de forma contínua do próprio cristalizador ou pela utilização de centrífugas tipo decanter. Para evitar que a solução que molha os cristais recuperados contamine o produto pode-se lavá-los (em um passo intermediário).

[00067] Apresenta-se a seguir um exemplo de uma concretização possível da invenção, salientando-se que o mesmo tem uma finalidade meramente ilustrativa e os parâmetros ali descritos não devem ser tomados como limitativos do escopo da mesma.

Exemplo:

[00068] Utiliza-se como material de partida 100 kg de glauconita *in natura* com a composição química da tabela 1 abaixo:

Tabela 1: composição química da glauconita

Óxido	Teor (%)
K ₂ O	11%
Al ₂ O ₃	16%
Fe ₂ O ₃ ,	7%
MgO	3%
SiO ₂	58%

[00069] Materiais com as características da glauconita utilizadas na invenção não são facilmente encontrados, podendo haver variações na mineralogia dos materiais, implicando na adoção de soluções individualizadas para o processamento de sais metálicos.

[00070] O minério é alimentado em uma unidade de cominuição (1),

que consiste em um britador de mandíbulas 62 x 40 (fechado para saída de material com granulometria abaixo de 1”) e de moinhos de martelos tipo MM80F1A ou 7550 HD (com capacidade de produção de 200 t/dia de material moído abaixo de 100 mesh (< 0,150 mm)).

[00071] O material cominuído é descarregado nos reatores (2) onde ocorre a adição de 0,045 m³ de ácido sulfúrico concentrado (98%). A mistura minério/ácido é mantida aquecida a uma temperatura de 230°C por um período entre 30 minutos e uma hora, sob agitação constante. O sólido seco e aglomerado resultante passa por um moinho de rolos ou martelo (5) e em seguida é descarregado diretamente nos tanques de lixiviação aquosa (6), fabricados em polipropileno ou polietileno de alta densidade, agitados mecanicamente ou pneumaticamente. Adiciona-se 0,51 m³ de água.

[00072] É obtida uma taxa de extração dos metais de interesse conforme tabela 2 a seguir:

Tabela 2: Taxa de extração de metais obtida nos tanques de lixiviação

Sal metálico	Taxa de extração
Sulfato Férrico (Fe ₂ (SO ₄) ₃)	92%
Sulfato de Alumínio (Al ₂ (SO ₄) ₃)	92%
Sulfato de Magnésio (MgSO ₄)	92%
Sulfato de Potássio (K ₂ SO ₄)	85%

[00073] O resíduo sólido teve o teor de sílica (insolúvel) elevado até 85%, produzindo 68 kg de resíduo, sendo este resíduo encaminhado para comercialização em fábricas de cimento. A solução de sulfatos, obtida pela concentração dos sais, estágio por estágio, apresenta concentrações conforme indicado na tabela 3:

Tabela 3: Concentração de sulfatos obtida após etapa de lixiviação aquosa

Sal metálico	Concentração em g/L
Fe ₂ (SO ₄) ₃	32,00 (g/l)

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	95,19 (g/l)
MgSO_4	15,69 (g/l)
K_2SO_4	32,07 (g/l)
Total	174,95 (g/l)

[00074] A solução resultante é enviada para tanques intermediários de armazenamento, fabricados em polietileno de alta densidade, fundo cônico, passando por uma etapa de clarificação onde será conduzida para tanques de ajuste de pH, passando através de um filtro de linha (8) tipo cartucho ou *sparkler* e enviada para o tanque de precipitação I (9), onde tem o pH ajustado para 2,4 pela adição de 5,1 kg de KOH, ocorrendo a precipitação de Óxido de Ferro após a adição de 3,5 kg de Peróxido de Hidrogênio em solução 50 volumes. A polpa de saída do tanque de precipitação é enviada para uma centrífuga (10), onde o precipitado e a solução são separados. O precipitado é seco em secador rotativo e embalado como óxido de ferro de pureza acima de 98% com 6,5 kg de óxido de ferro formado, representando um rendimento de 92,86%.

[00075] Após a remoção do ferro, a solução é enviada para outro tanque de precipitação II (11) onde novamente tem o pH ajustado para 3,6 ocorrendo a precipitação de Óxido de Alumínio pela adição de 7,2 kg de Peróxido de Hidrogênio em solução de 50 volumes. Aqui também a polpa resultante é enviada para uma centrífuga (12) para separação do precipitado da solução. O precipitado depois de seco e embalado é comercializado como Óxido de Alumínio na concentração maior que 96%, tendo sido formados cerca de 14,9 kg representando um rendimento superior a 93% em óxido de alumínio.

[00076] A solução, resultante da centrifugação após a remoção do ferro ou do alumínio, é encaminhada para a unidade de osmose reversa (13) permitindo a concentração dos sulfatos de potássio, magnésio e, quando for caso, de alumínio em 40% do volume inicial.

[00077] A solução limpa (teores reduzidos de sulfatos) é encaminhada diretamente para um tanque de armazenamento que irá alimentar a unidade de lixiviação aquosa e a solução concentrada segue para a unidade de cristalização (14) onde serão separados os cristais de Sulfato de Potássio, Magnésio e, conforme o caso, Alumínio.

[00078] Eventualmente, a solução de saída da Osmose reversa (13) contendo estes sulfatos poderá seguir diretamente para tanques de ajuste (pH e concentração) e ser comercializada na forma líquida.

[00079] A Tabela 4 apresenta as solubilidades dos sais presentes na solução a ser enviada para a unidade de cristalização:

Sal	0°C g/L	20°C g/L	40°C g/L	60°C g/L	80°C g/L	100°C g/L
K₂SO₄	73,5	111	148	182	214	241
Al₂(SO₄)₃	313	364	404	592	730	890
MgSO₄	269	-	-	-	629	683
MgSO₄.6H₂O	408	445	478	535	642	740

[00080] A solução, após a passagem pela unidade de osmose reversa (13), apresenta um fator de enriquecimento da ordem de 2.5, gerando as seguintes concentrações aproximadas dos sais dissolvidos.

Tabela 5: Concentração dos sais dissolvidos, após passagem pela unidade de osmose reversa.

Sal	Concentração (g/L)
MgSO ₄	39
K ₂ SO ₄	80

[00081] Avaliando a tabela de solubilidades e as concentrações individuais atingidas após a passagem da solução pela unidade de osmose reversa, constata-se que não foram atingidos valores de solubilidade capazes de promover a cristalização de nenhum dos sais à temperatura ambiente (30°C).

[00082] Também pelos valores de solubilidade contidos na tabela é possível verificar a viabilidade da separação dos sais por cristalização fracionada, estabelecendo-se a temperatura de 30°C como ponto de resfriamento das soluções evaporadas.

[00083] Para a cristalização do K_2SO_4 no primeiro cristalizador, será necessária a evaporação de 35% da solução inicial. O material cristalizado é retirado automaticamente do equipamento, seco e enviado para o ensacamento.

[00084] A solução isenta de potássio é enviada para o segundo cristalizador, que pela evaporação de 10% de seu volume permite a precipitação do $Al_2(SO_4)_3$. Da mesma forma, o material após a secagem é enviado para a unidade de ensacamento.

[00085] Foram produzidos cerca de 17,5 kg de Sulfato de Potássio com pureza superior a 94% correspondendo a um rendimento global de 85,9%.

[00086] Finalmente, a solução contendo $MgSO_4$ em uma concentração da ordem de 67 g/l poderá ser encaminhada para tanques de armazenamento e comercialização tal qual (ou para condições ajustadas de acordo com especificações dos consumidores) ou, enviada para o terceiro cristalizador onde terá cerca de 85% de redução de volume para que permita a sua precipitação. Da mesma forma como nos outros casos, o sulfato de magnésio é enviado para secagem e ensacamento.

[00087] Foram produzidos cerca de 7,96 kg de Sulfato de Magnésio com pureza superior a 94% correspondendo a um rendimento global de 95,3%.

[00088] O sulfato de potássio produzido é comercializado na indústria de fertilizantes. Os coprodutos sulfato de alumínio, sulfato férrico e sulfato de magnésio são destinados à indústria, em geral. O residual contendo mais de 85% de dióxido de silício (SiO_2) é comercializado em fábricas de cimento.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo integrado para a produção de sulfato de potássio e seus coprodutos metálicos a partir do tratamento químico da glauconita, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

- (i) submeter o mineral glauconita à cominuição (1);
- (ii) digerir a glauconita moída proveniente da planta de cominuição (1) obtida na etapa (i) em um sistema de cura ácida formado por reatores (2) adicionando-se ácido sulfúrico concentrado, resultando em um sólido seco e aglomerado;
- (iii) alimentar o sólido seco e aglomerado obtido na etapa (ii) em moinhos (5), obtendo-se uma massa curada;
- (iv) submeter à lixiviação da massa curada obtida na etapa (iii) em tanques de lixiviação aquosa (6) na presença de água gerando um resíduo sólido e uma solução de sulfatos contendo alumínio, magnésio, ferro e potássio;
- (v) filtrar a solução gerada na etapa (iv) e ajustar o pH da solução com a adição de um hidróxido alcalino e peróxido de hidrogênio, ocasionando a precipitação do óxido de ferro, que está contido na polpa de saída do tanque de precipitação I (9).
- (vi) centrifugar (10) a polpa obtida no tanque de precipitação da etapa (v) para separar o precipitado (I) contendo óxido de ferro e a solução;
- (vii) secar o precipitado (I) contendo óxido de ferro, obtido na etapa (vi) ;
- (viii) ajustar o pH da solução resultante após remoção de óxido de ferro da etapa (vi) adicionando hidróxido alcalino e peróxido de hidrogênio, ocasionando a precipitação do óxido de alumínio, que está contido na polpa de saída do tanque de precipitação II (11);
- (ix) centrifugar (12) a polpa obtida no tanque de

precipitação da etapa (viii) para separar o precipitado (II) contendo óxido de alumínio e a solução;

(x) secar o precipitado (II) contendo óxido de alumínio, obtido na etapa (ix);

(xi) filtrar em unidade de osmose reversa (13) a solução resultante após a remoção de óxido de alumínio da etapa (ix), obtendo uma solução salinizada;

(xii) submeter a solução salinizada obtida na etapa (xi) em cristalizadores (14), passando pelo processo de cristalização fracionada;

(xiii) precipitar sulfato de potássio K_2SO_4 em um primeiro cristalizador;

(xiv) precipitar sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3$ em um segundo cristalizador; e

(xv) precipitar sulfato de magnésio $MgSO_4$ em um terceiro cristalizador.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o minério glauconita usado na etapa (i) compreende, com base no peso total do material, 11% de K_2O , 16% de Al_2O_3 , 7% de Fe_2O_3 , 3% de MgO e 58% de SiO_2

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material britado obtido na etapa (i) possui granulometria abaixo de 1”.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material moído obtido na etapa (i) possui granulometria abaixo de 100 mesh (menor que 0,150 mm).

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido sulfúrico concentrado do sistema de cura ácida da etapa (ii) deve ser adicionado na relação de 0,45 m³/t de glauconita.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o processamento da cura ácida da etapa (ii) é realizado sob agitação constante, com a mistura minério/ácido sendo mantida aquecida a uma temperatura de 230°C por um período entre 30 minutos a uma hora.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a lixiviação aquosa da etapa (iv) ocorre pela reação da massa curada com água em uma relação de 3m³ de água por tonelada de massa curada.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pH da solução na etapa (v) é ajustado para pH 1,8 a 2,8 com adição de um hidróxido alcalino.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de peróxido de hidrogênio a ser adicionada na etapa (v) é de 4 a 10 kg/ por m³ de solução tratada resultante.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pH da solução na etapa (viii) é ajustado para pH 3,2 a 3,9 pela adição de um hidróxido alcalino.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade de peróxido de hidrogênio a ser adicionada na etapa (viii) é de 10 a 16 kg/ por m³ de solução tratada resultante.

12. Processo de acordo com as reivindicações 8 e 10, caracterizado pelo fato de que o hidróxido alcalino compreende: hidróxido de potássio ou hidróxido de amônio.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os cristalizadores (14) utilizados na etapa (xii) podem ser operados de maneira contínua ou em batelada.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que opcionalmente, a solução de saída da Osmose reversa (13) contendo sulfatos, obtida na etapa (xi), poderá seguir diretamente para tanques de ajuste de pH e concentração, podendo ser comercializada na forma líquida sem a separação dos sais.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a cristalização do sulfato de potássio da etapa (xiii) ocorre pela evaporação de 32 a 38% da solução inicial.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a cristalização do sulfato de alumínio da etapa (xiv) ocorre pela evaporação de 7 a 13% da solução inicial.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a cristalização do sulfato de magnésio da etapa (xv) ocorre pela evaporação de 80 a 90% da solução inicial.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que o produto final é sulfato de potássio.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o sulfato de potássio apresenta pureza de 90 a 98%.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que os coprodutos metálicos são: sulfato de alumínio, sulfato de magnésio e resíduo de dióxido de silício.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o grau de pureza dos coprodutos compreende: sulfato de alumínio de 91 a 98%, sulfato de magnésio de 91 a 98% e resíduo de dióxido de silício de até 85%.

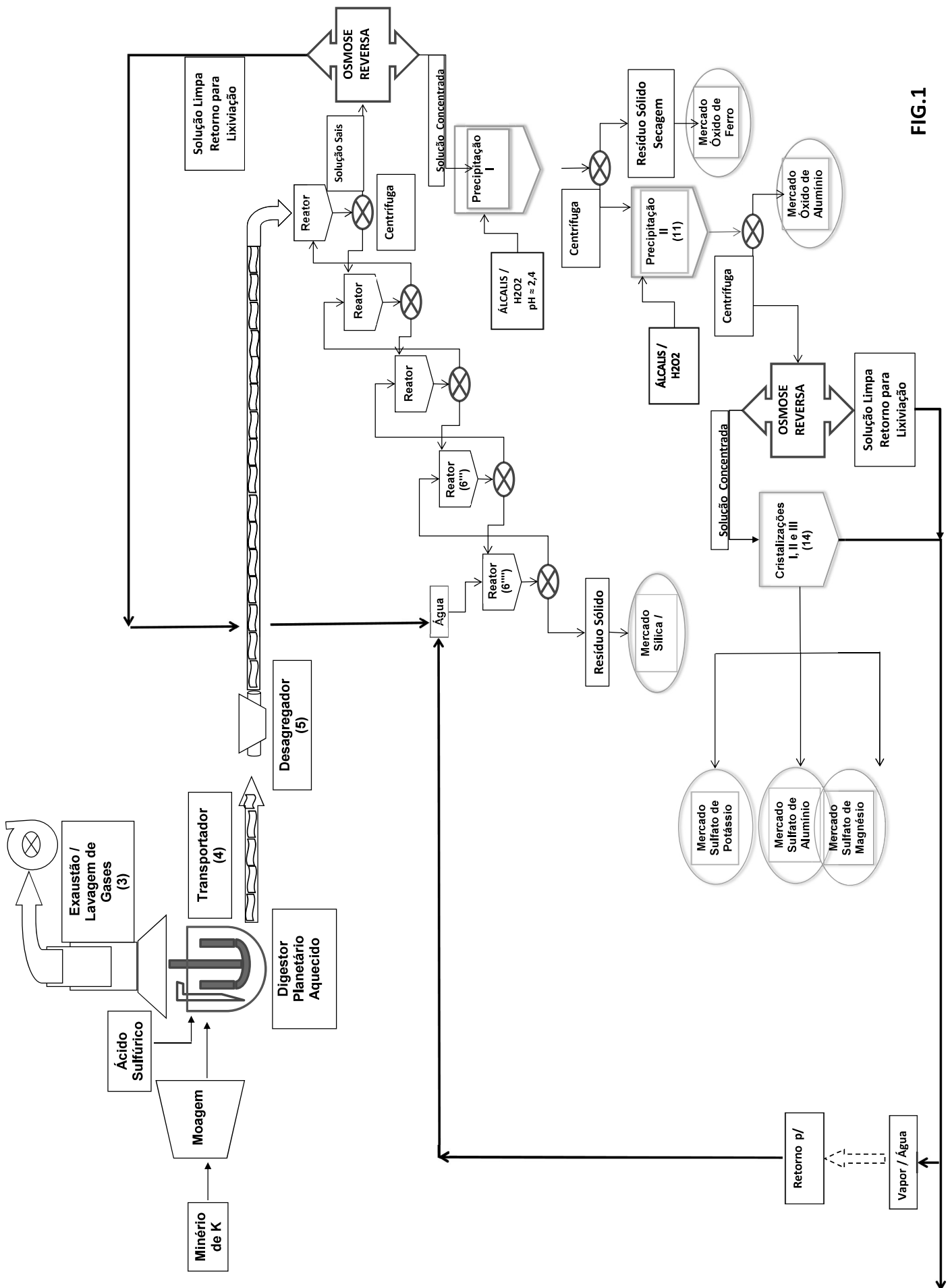


FIG.1