

CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE REVESTIMENTOS GASTOS DE CUBA ORIUNDOS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALUMÍNIO

Jose Giovanni Concha Lazarinos ¹

Francisco José Moura ²

André Bastos Cardoso ³

Resumo

Os Revestimentos Gastos de Cuba (RGC) são resíduos provenientes da indústria de alumínio. O RGC é formado por duas frações: carbonácea e refratária. Segundo a NBR 10004 o RGC é classificado como resíduo perigoso devido ao fato de possuir elevadas quantidades de complexos de cianeto. O objetivo principal do presente trabalho é caracterizar e estudar um método para tratar os RGC; especificamente se busca a destruição dos compostos de cianeto contidos na fração carbonácea, tornando assim o RGC um resíduo não perigoso. O RGC foi tratado em um sistema de Gaseificação e Combustão Combinada (GCC) em escala piloto (20 Kg/h). Os Sistemas GCC são constituídos de duas seções. A primeira seção é um Reator de Gaseificação e a segunda é um Reator de Combustão. A alimentação do RGC no reator foi de 1kg RGC/kg lenha. Mediante este processo conseguiu-se destruir aproximadamente o 99% dos compostos de cianetos. Com a destruição dos compostos de cianeto se buscará a classificação das cinzas (do RGC) do processo como resíduo não perigoso.

Palavras-chave: Revestimentos; Cianetos; Gaseificação.

CARACTERIZATION AND TREATMENT OF SPENT POTLINER

Abstracts

Spent Potliner (SPL) is an aluminum industry hazardous waste. SPL is formed by two fractions: carbon and refractory material. In Brazil the spent potliner is listed as hazardous waste according to NBR 10004, because it contains high amounts of cyanide complexes. The main objective of this work is to characterize and to study a method to treat SPL, mainly searching the destruction of cyanide compounds; cyanides are mostly contained in the carbon fraction of the waste. In this project Spent Potliner was treated in a Gasification-Combustion System (GCS) in a pilot scale (20 Kg/h). The GCS system is constituted of two sections. The first is a Gasification Reactor and the second is a Combustion Reactor. The feeding into the GCS was 1 kg SPL/kg of wood. In the GCS system, cyanide destruction was approximately 99%. With the elimination of most part of cyanide compounds SPL could be treated as no hazardous waste.

Key words: Spent potliner; Cyanides; Gasification.

I INTRODUÇÃO

O alumínio é produzido industrialmente pela redução eletrolítica (processo Hall-Heroult) da alumina (Al_2O_3) dissolvida em um banho de fluoretos fundidos. O processo Hall-Heroult se desenvolve em cubas eletrolíticas as quais possuem dois componentes principais: o anodo e o catodo. Os principais materiais constituintes do cátodo são: o material refratário, a pasta catódica e os blocos de carvão. Na vida útil do cátodo durante o processo eletrolítico, de 5 a 8 anos, os blocos de carvão e o material refratário absorvem parte dos componentes do banho. A absorção, principalmente da criolita prejudica a integridade dos materiais do cátodo, em alguns

casos causando a sua fratura. Estes materiais danificados são conhecidos como Revestimentos Gastos de Cuba - RGC (*Spent Potliner* – SPL). O RGC pode ser dividido em duas frações: RGC de primeiro corte (fração carbonácea) e RGC de segundo corte (fração refratária).^(1,2) O RGC de primeiro corte foi classificado pela United State Environmental Protection Agency (EPA) como resíduo perigoso (K088), em 1988, devido às quantidades elevadas de cianeto contidas.⁽²⁾ No Brasil, o RGC também é classificado como resíduos perigosos, Resíduo Sólido Classe I.⁽³⁾

¹Engenheiro Químico, M.Sc., Aluno de mestrado do DCMM - PUC - Rio, Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea. 22453-900 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil, jose.concha@outotec.com

²Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Prof. Assistente do DCMM – PUC – Rio, Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea. 22453-900 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil, moura@puc-rio.br

³Engenheiro Químico, M.Sc., White Martins, Rua Guianas 80, Jardim Piratininga. 25225-170 - Duque de Caxias, RJ, Brasil, andre_cardoso@praxair.com

A formação de cianetos nos blocos catódicos ocorre pela reação entre o nitrogênio do ar, o carbono do revestimento e o sódio do banho eletrolítico, produzindo cianeto de sódio – NaCN.^(1,4) A reação de formação dos cianetos é favorecida nas regiões frias da cuba e catalisada pelos compostos de ferro.⁽¹⁻⁴⁾ Os cianetos, contidos no RGC armazenado, com tempo formam complexos de ferro $(Fe(CN)_6)^+$, os quais são altamente estáveis. Assim, nos RGC armazenados durante muito tempo, 90% dos cianetos encontrados foram na forma de ferrocianetos. Os cianetos que não formam complexos são altamente solúveis e podem ser facilmente lixiviados com a água de chuva.⁽⁴⁻⁶⁾

Segundo Courbariaux, Chaouki e Guy,⁽⁴⁾ a nível mundial são geradas aproximadamente 800.000 – 1.000.000 toneladas de RGC por ano. A geração de RGC por tonelada de alumínio primário produzido está na faixa de 25 kg a 5 kg. A produção Brasileira de alumínio primário em 2006 atingiu 1,601 milhões de toneladas,⁽⁷⁾ baseado neste dado pode-se estimar que no Brasil, em 2006, teria sido gerado entre 40.000 toneladas-56.000 toneladas de RGC.

Atualmente no Brasil existem basicamente dois destinos para o RGC: a disposição em aterros industriais ou co-processamento na indústria cimenteira. A quantidade de RGC estocada nas fábricas de alumínio é alta e está na espera de um método apropriado para tratá-las, enquanto que o co-processamento de RGC na indústria cimenteira, nem sempre é o método mais adequado, principalmente, pelos custos envolvidos e riscos de acidentes no transporte para a fábrica de cimento.

O presente trabalho tem por objetivos a caracterização e estudo de um processo que permita tratar eficientemente o RGC. Além disto, busca-se o uso eficiente da fração carbonácea do RGC para recuperação de energia. O processo estudado foi o de gaseificação, que pode ser definido como a conversão térmica de um material combustível (sólido ou líquido) em outro gasoso, que contém CO, H₂, CO₂, H₂O, hidrocarbonetos, gases inertes e contaminantes (particulados, alcatrões etc.).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das Amostras

Os Revestimentos Gasto de Cuba estudados neste trabalho foram fornecidos pela Valesul Alumínio S.A. O resíduo, que se encontrava armazenado em pilhas, foi coletado mediante uma amostragem aleatória simples. Foram retiradas amostras da fração carbonácea, a qual tinha sido previamente separada da fração refratária. As amostras foram quebradas para tamanhos de partícula menores que 10 cm. Foi utilizado como combustível adicional aparas de pinho, de 20 cm a 30 cm, com cerca de 10% de umidade e 1% de cinzas.

2.2 Caracterização das Amostras

A composição química foi feita em um laboratório externo credenciado para determinar cianetos, fluoretos, compostos inorgânicos, fração carbonácea e poder calorífico. As amostras analisadas foram os revestimentos gastos de cuba de primeiro corte (fração carbonácea) e as cinzas do processo de gaseificação.

As amostras foram embutidas em resina epóxica e preparadas seguindo um procedimento padrão para serem analisadas no microscópio petrográfico.

Para as análises por difração de Raios-X, as amostras foram cominuídas até tamanho de partículas menores que 105 μ m. Os difratogramas foram obtidos (Siemens, modelo D5000) com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,406\text{\AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30mA e passo de varredura de 5° a 90° (2 θ) com uma largura de 0,02° e tempo de aquisição de 2 segundos por passo.

2.3 Descrição do Equipamento Piloto

Os experimentos foram realizados empregando tecnologia de Gaseificação e Combustão Combinada (GCC) da *Termoquip Energia Alternativa Ltda.* em escala piloto (20 Kg/h). O Sistema GCC é constituído, principalmente, de duas seções: Reator de Gaseificação e Câmara de Oxidação (combustão). A fotografia do sistema GCC e as principais partes deste são apresentadas na Figura 1.



Fonte: Termoquip Energia Alternativa Ltda.

Figura 1. Fotografia do reator GCC – Termoquip.

O reator de gaseificação é de leito fixo e fluxo cruzado e utiliza a lenha como combustível auxiliar. No interior do reator de gaseificação, a lenha e o RGC são submetidos a uma decomposição termoquímica que se processa em quatro etapas: secagem, pirólise, oxidação e redução. O produto do reator de gaseificação é uma mistura

combustível de gases leves e cinzas (constituídos por materiais inorgânicos presentes no RGC e na lenha). A grelha do reator de gaseificação foi projetada de modo que as cinzas tenham um tempo de residência mínimo de uma hora no interior do equipamento, a fim de atender a Norma NB-1265 da ABNT referente à incineração de resíduos sólidos perigosos. Na Câmara de oxidação o gás combustível é totalmente queimado com ar. O projeto do reator de oxidação prevê um tempo de residência mínimo de dois segundos para que os gases provenientes do processo de gaseificação sejam totalmente destruídos, sendo o efluente constituído essencialmente de uma mistura de vapor de água, CO₂, N₂ e O₂, e no caso da gaseificação do RGC fluoretos voláteis.

2.4 Procedimento Experimental do Processo de Gaseificação

A alimentação inicial do reator foi de aproximadamente 30 kg de lenha/h, durante um período de 3 hr, isto permitiu obter um perfil adequado de temperatura (>850°C) necessário para otimizar a destruição de cianetos durante o processamento do RGC. Após as três horas de alimentação com lenha, iniciou-se a alimentação do RGC de forma alternada com a lenha, 15 kg RGC/h e 15 kg lenha/h. No total foram alimentados 50 kg de RGC. Cada meia hora foi efetuada medições de temperatura na câmara de combustão, antes e depois da alimentação do RGC, com o objetivo de avaliar o efeito do RGC na geração dos gases combustíveis. A destruição dos compostos de cianeto foi avaliada mediante um balanço de massa, empregando as análises químicas das cinzas geradas no processo.

Aplicando a lei da conservação de massa:

$$m_{\text{CN-destruído}} = m_{\text{RGC}} \cdot C_{\text{CN-RGC}} - M_{\text{RGC-cinza}} \cdot C_{\text{CN-cinza}} \quad (1)$$

onde $m_{\text{CN-destruído}}$ é a quantidade de cianeto destruído na gaseificação (ppm); m_{RGC} é a massa de RGC alimentada no processo (kg); $C_{\text{CN-RGC}}$ é a concentração do cianeto no RGC alimentado no processo (ppm); $m_{\text{RGC-cinza}}$ é a massa da cinza produzida a partir da gaseificação do RGC (Kg); e $C_{\text{CN-cinza}}$ é a concentração do cianeto na cinza gerada a partir do RGC (ppm).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do RGC

Os resultados das análises químicas dos principais elementos e compostos contidos no RGC encontram-se na Tabela I.

A quantidade de cianetos ultrapassa o valor de 0,07mg/L (ppm) permissível para que um resíduo sólido seja classificado como resíduo não perigoso. Confirmando assim a classificação do RGC de primeiro corte como Resíduo Classe I.

As imagens da fração carbonácea dos revestimentos gastos de cuba obtidas no microscópio ótico, são apresentadas nas Figuras 2 e 3.

Tabela I. Composição química dos Revestimentos Gastos de Cuba de primeiro corte.

Elemento	Unidade	Valor
S	%	0,26
C	%	58,66
H	%	0,08
N	%	0,75
Na ₂ O	%	16
K ₂ O	%	0,1
Cl	%	0,29
F	%	11,64
CN	ppm	1.088,2
PCS	MJ/Kg	16

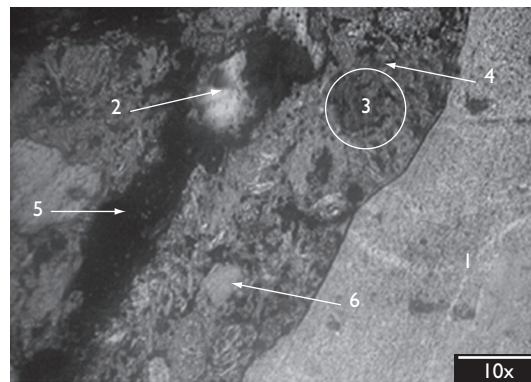


Figura 2. Micrografia de uma partícula de RGC de primeiro corte.

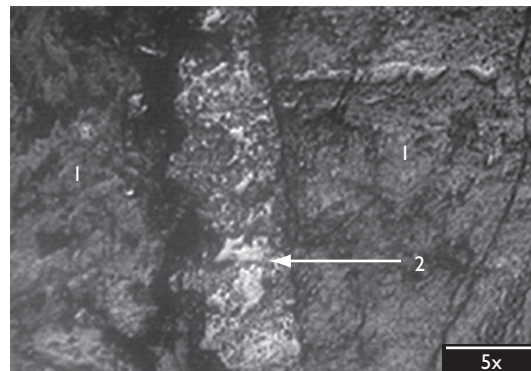


Figura 3. Micrografia de RGC de primeiro corte com infiltração de banho eletrolítico.

Na Figura 2, observa-se a imagem típica de uma fração de um bloco catódico danificado, onde: (1) partícula de antracito (bloco amorfo), (2) banho eletrolítico infiltrado no bloco catódico, (3) pasta, a qual é uma mistura de piche e grãos de coque, (4) porosidade na pasta catódica, (5) trincas, as quais teriam sido geradas durante o processo de redução ou durante a desmontagem da cuba danificada e (6) material de enchimento da pasta (coque ou antracito). Na Figura 3, que

também é uma amostra de RGC de primeiro corte, encontrou-se banho eletrolítico infiltrado entre as partículas de antracito do bloco, onde: (1) partículas de antracito e (2) banho eletrolítico infiltrado no bloco catódico.

As principais fases cristalinas encontradas no RGC de primeiro corte foram determinadas mediante análises de Raios-X. O difratograma do RGC é apresentado na Figura 4.

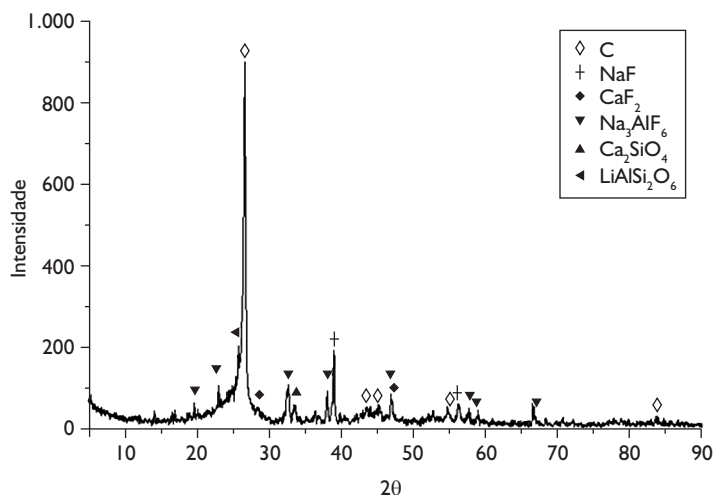


Figura 4. Difratograma do RGC de primeiro corte (fração carbonácea).

Na caracterização ótica do RGC (Figuras 2 e 3) se confirmou a penetração de banho eletrolítico nos blocos catódicos. A infiltração do banho danifica a estrutura do bloco. Um dos principais responsáveis por este fenômeno é o sódio, que penetra no carvão reage e produz inchamento na estrutura do bloco, esta expansão produz tensões causando a aparição de trincas, aumentando assim a penetração do banho. O inchamento devido à penetração de sódio e a formação de compostos por reação química (NaCN) é maior nos blocos amorfos que nos blocos grafitizados.

A penetração do banho foi comprovada pela análise de difração Raios-X (Figura 4), que mostraram que a presença principalmente de NaF e Na_3AlF_6 .

3.2 Gaseificação

A percentagem de conversão (gaseificação) alcançada no processo GCC foi 21%. A composição química das cinzas geradas no processo de gaseificação é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química das cinzas do processo de gaseificação.

Elemento	Unidade	Valor
Carbono	%	49,7
Fluoreto total	%	4,56
Cianeto total	mg/L	ND
Cianeto lixiviável	mg/L	ND
pH		11,02
SiO_2	%	4,55
Al_2O_3	%	11,08
Fe_2O_3	%	0,52

Nas cinza do processo GCC, observou-se que aproximadamente 60% das partículas apresentaram uma camada de cor branca, contendo no interior um núcleo não reagido da fração carbonácea, como é apresentado nas Figuras 5 e 6.

A Figura 7 apresenta o difratograma da camada branca formada durante o processo de gaseificação do RGC de primeiro corte.

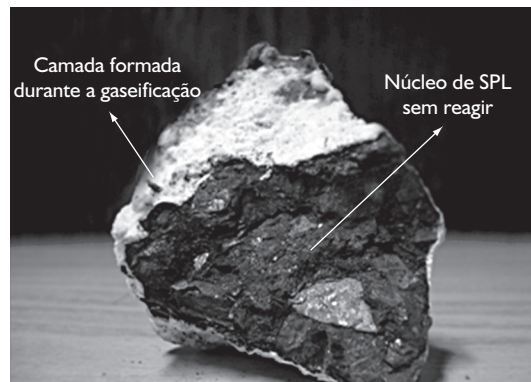


Figura 5. Partícula de RGC gaseificada.

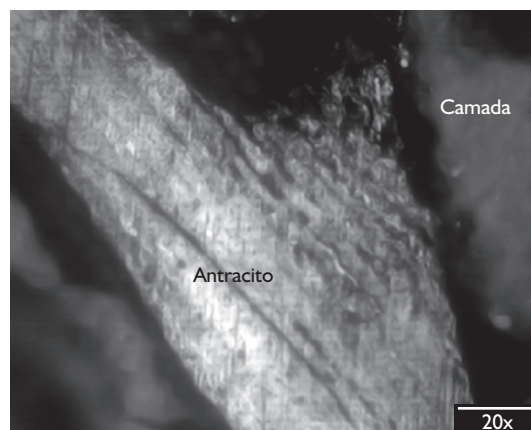


Figura 6. Micrografia da camada branca, do RGC gaseificado.

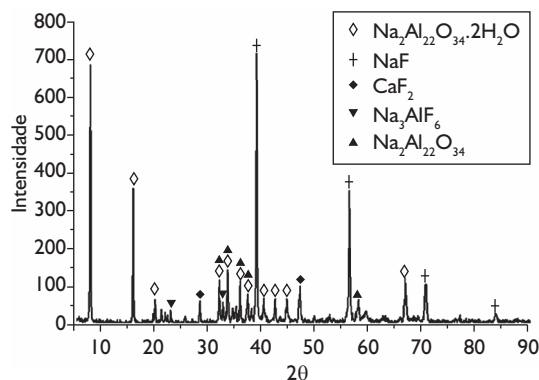


Figura 7. Difratograma da camada branca formada durante a gaseificação do RGC.

Segundo o difratograma da camada branca formada sobre o núcleo não reagido (Figura 7), as fases cristalinas são principalmente, NaF , $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ e Na_3AlF_6 , e em menor proporção CaF_2 .

A gaseificação da fração carbonácea do RGC é um processo complexo devido à grande quantidade de compostos contidos, muito dos quais altamente reativos. Estes compostos durante a gaseificação reagem formando novos compostos ou novas estruturas cristalinas, em alguns casos prejudicando a gaseificação. Este é o caso da camada branca formada em torno da fração carbonácea (Figuras 5 e 6). Segundo Goodes, Wellwood e Hayden Jr.⁽⁸⁾ em temperaturas maiores que 875°C , a combustão da fração carbonácea do RGC é limitada pela formação de uma camada impermeável em torno das partículas. A formação desta camada é possivelmente uma das principais causas da baixa conversão do RGC no processo GCC. A camada atua como uma barreira impedindo a difusão do agente oxidante para o núcleo não reagido, evitando que ocorram as reações de gaseificação da fração carbonácea do RGC. As cinzas do processo GCC possuem ainda um alto teor de carbono (superior a 45%), estas poderiam ser usadas como substituto de matéria prima na indústria do aço. No processo GCC as temperaturas alcançadas na zona de reação no reator de gaseificação são maiores que 900°C , levando a aglomeração e sinterização de partículas. Para evitar estes problemas, os quais danificam seriamente os reatores, diversos autores recomendam trabalhar em temperaturas menores que 850°C .⁽⁵⁾

Durante o processo GCC registrou-se um aumento considerável da temperatura na câmara de combustão (Figura 8), inicialmente de 1.000°C (sem adição de RGC), elevando-se para temperaturas maiores que 1.250°C , aproximadamente uma hora depois de ter sido alimentado o RGC. A variação da temperatura na câmara de combustão é apresentada na Figura 9.



Figura 8. Câmara de combustão/GCC.

Em um processo convencional de gaseificação usando lenha como combustível, empregando o mesmo reator e as mesmas condições operacionais que foram utilizadas no processo de gaseificação do RGC, é possível atingir temperaturas máximas de

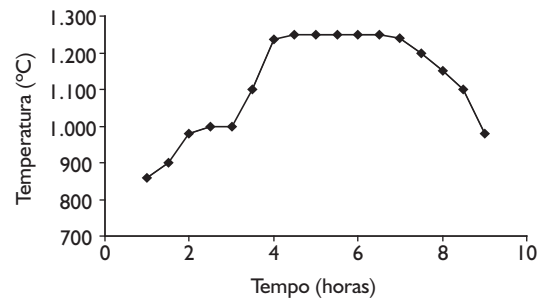
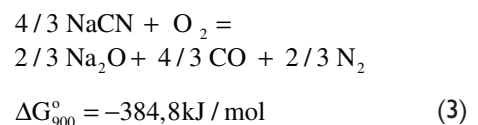
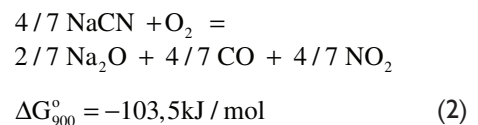


Figura 9. Variação da temperatura na Combustão.

1.100°C . O aporte do RGC no poder calorífico dos gases combustíveis gerados durante o processo de gaseificação foi apreciável, produzindo temperaturas superiores a 1.250°C . A influência do RGC no aumento do poder calorífico dos gases da gaseificação, deve-se ao maior poder calorífico da fração carbonácea e também se deve a ação catalítica de algumas substâncias inorgânicas contidas no RGC (ex.: potássio, cálcio).

3.3 Destruição de Cianetos

A destruição do cianeto de sódio, que é a principal forma na qual se encontra presente o cianeto no RGC quando este é desmontado, ocorre por oxidação; as duas possíveis reações são:



Os valores de energia livre padrão (ΔG°) mostra que as duas reações propostas para a destruição do NaCN são viáveis na temperatura de operação do reator Termoquip 900°C (zona de reação). Segundo Snodgrass e Cambridge⁽⁹⁾ em temperaturas na faixa de $760 - 850^\circ\text{C}$ os cianetos são completamente destruídos.

No processo GCC - Termoquip (temperatura de 900°C e o tempo de residência maior que 1 h) as análises químicas das cinzas provenientes do teste de gaseificação mostraram que a destruição dos compostos de cianeto foi aproximadamente 99%. Além disto, se ocorrer volatilização de cianetos durante a gaseificação (ex. HCN), estes seriam destruídos termicamente na câmara de combustão, onde os gases produzidos durante o processo de gaseificação são oxidados.

4 CONCLUSÕES

Os compostos de cianeto contidos no RGC foram totalmente destruídos no processo GCC, evidenciando a alta eficiência do processo.

A gaseificação de RGC gerou gases combustíveis com alto poder calorífico, produzindo temperaturas superiores em mais de 150°C (câmara de combustão) que em processos de gaseificação de lenha. Isto principalmente se deveu ao poder calorífico do RGC e também a alguns compostos inorgânicos os quais atuam como catalisadores no processo de gaseificação (Ca, K, entre outros).

A porcentagem de conversão da fração carbonácea do RGC foi baixa (~21%), uma das principais causas seria a fusão dos fluoretos (principalmente NaF, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ e Na_3AlF_6) formando uma camada branca, a qual limitaria a gaseificação do RGC.

O carbono poderia funcionar como carburante e os fluoretos, principalmente, NaF e criolita, atuam como agentes fundentes substituindo parcialmente o consumo de fluorita (CaF_2).

Agradecimentos

Os autores agradecem à Termoquip Energia Alternativa Ltda. pela cessão do equipamento e pelo apoio durante a execução dos experimentos e à Valesul Alumínio S.A. pelo fornecimento das amostras, e J. G. Concha Lazarinos agradece ao CNPq/CAPES pela bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

- 1 CENCIC, M.; KOBAL, I.; GOLOB, J. Thermal hydrolysis of cyanides in spent pot lining aluminum electrolysis. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 6, p. 523-532, June 1998.
- 2 CHANANIA, F.; EBY, E. **Best demonstrated available technology (bdat) background document for spent aluminum potliners** – K088. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, 2000.
- 3 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 – Resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 1987.
- 4 COURBARIAN, Y.; CHAOUKI, J.; GUY, C.; Update on spent potliners treatments: kinetics of cyanides destruction at high temperature. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 18, p. 5828-37, Aug. 2004.
- 5 SATERLAY, A.J.; HONG, Q.; COMPTON, R.G.; CLARKSON, J. Ultrasonically enhanced leaching: removal and destruction of cyanide and other ions from used carbon cathodes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 7, n. 1, p. 1-6, Jan. 2000.
- 6 SMITH, A.; MURDDER, T. **The chemistry and treatment of cyanidation wastes**. London: Mining Journal Books, 1991.
- 7 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Notícias: consumo de alumínio crescerá 6,4% em 2007. Disponível em: http://www.abal.org.br/noticias/lista_noticia.asp?id=345. Acesso em: 13 out 2008.
- 8 GOODES, C.G.; WELLWOOD, G.A.; HAYDEN JR., H. **U.S. Patent No 4900535: recovery of fluoride values from waste materials**. Melbourne: Comalco Aluminum, 1990.
- 9 SNODGRASS, J.B.; CAMBRIDGE, E.L. **U.S. Patent No 4444740: method for the recovery of fluorides from spent aluminum potlining and the production of an environmentally safe waste residue**. Los Angeles: Atlantic Richfield Company, 1984.

Recebido em: 31/07/08

Aceito em: 14/11/08

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 62., 2007, Vitória, ES. São Paulo: ABM, 2007.