

4 REVESTIMENTOS GASTOS DE CUBA

4.1. Aspectos gerais

Na vida útil dos revestimentos da cuba (5 – 8 anos), durante o processo eletrolítico, os blocos de carbono e o material refratário absorvem parte dos componentes do banho, como criolita (Na_3AlF_6), fluoreto de sódio (NaF), fluoreto de cálcio (CaF_2), sódio (Na) e alumínio metálico. Esta absorção, principalmente da criolita, em alguns casos duplica o peso inicial dos revestimentos, prejudicando grandemente a integridade dos materiais do catodo, inclusive até causando rachaduras nos blocos. As seguintes características são claros indicadores quando um revestimento deve de ser trocado por outro novo:

- Presença excessiva de ferro no alumínio fundido. Ocorre quando o eletrólito entra em contato com barra coletora ou a carcaça.
- Saída do banho ou metal fundido através das paredes da carcaça.
- Aumento de voltagem na cuba eletrolítica.

Estes revestimentos gastos contendo carbono, fluoretos inorgânicos, óxidos inorgânicos e materiais refratários são conhecidos como Revestimentos Gastos de Cuba (RGC), mais comumente conhecidos pelas suas siglas em inglês como SPL (*Spent Potliner*). O SPL pode ser dividido em duas frações, designadas como: SPL de primeiro corte e SPL de segundo corte.

SPL de primeiro corte

Contém aproximadamente 55% dos materiais do catodo, formado principalmente dos blocos de carbono (54 - 66%), esta fração do *spent potliner* pode possuir valores caloríficos na faixa de 14 – 19MJ/kg.

SPL de segundo corte

Representa aproximadamente 45% dos materiais do catodo, principalmente formado por material refratário, também inclui a barra coletora e alumínio fundido. (Chamania, 2000; Miksa *et al.* 2003; Gamsonb *et al.* 1982; Constans, 1998)

A *United State Environmental Protection Agency* (EPA) tem indicado que o transporte, tratamento, armazenagem ou disposição inadequada do *spent potliner* pode prejudicar seriamente a saúde humana e o meio ambiente, por que:

- O SPL contém complexos de cianetos de ferro em concentrações consideráveis.
- Antigamente o SPL era disposto em pilhas não protegidas ou pior ainda disposto em rios, no mar ou enterrado simplesmente. (Pong *et al.* 2000)
- Tanto os cianetos livres como os cianetos complexos são tóxicos.
- Os cianetos livres e os cianetos complexos são lixiviáveis, especialmente quando o SPL é disposto em lugares não protegidos e sob condições de precipitação ácida.
- Os cianetos de ferro são foto-reativos e pode resultar na liberação de ácido cianídrico (HCN).
- A disposição imprópria do SPL tem demonstrado causar perigo substancial ao meio ambiente devido à migração, mobilidade e persistência dos cianetos.
- O SPL é gerado em grandes quantidades.

Por as razões anteriormente mencionadas uma Resolução da EPA, do dia 22 de agosto de 1979, propôs a classificação do SPL como resíduo perigoso. O principal fundamento para propor esta classificação foi a reatividade do material. A classificação do SPL como resíduo perigoso pela RCRA (*Resource Conservation and Recovery Act*) foi o 16 de Julho de 1980. Mas, seis meses depois a classificação do SPL foi *temporariamente* suspensa pela EPA (Spiegel e Pelis, 1990). Finalmente, em setembro de 1988, o SPL de *primeiro corte* foi classificado pela EPA (53 Fed. Reg. 35412) como *resíduo perigoso* - K088, sob 40 C.F.R (*Code of Federal Regulations*) Parte 261, sub-parte D. O *spent potliner* foi classificado como resíduo perigoso por conter altas quantidades de cianeto. Mas além do cianeto este resíduo possui outros

constituintes perigosos como: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e metais tóxicos. Entretanto o SPL de *segundo corte não foi classificado como resíduo perigoso*, indicando-se que este pode ser segregado ou co-disposto. (EPA, 1998; Chamania, 2000; Banker *et al.* 1992; Constans, 1998).

No Brasil, o *spent potliner* também é classificado como resíduo perigoso: Resíduo Sólido Classe I, principalmente por conter quantidades tóxicas de cianetos (complexos):

K088: Catodos exauridos da redução de alumínio primário.

K200: Resíduo de desmonte das cubas de redução na produção de alumínio.
(Norma Técnica Brasileira NBR 10004)

4.2. Impregnação do banho eletrolítico no catodo

Ao longo da operação da cuba, nos blocos catódicos ocorre a formação de carbetos, nitretos, cianetos e a penetração de alguns componentes do eletrólito como sódio, fluoretos, etc. (Copper *et al.* 2006). Segundo Cencic *et al.* (1998) a formação de carbetos ocorre nas regiões onde o alumínio, o eletrólito e o catodo entram em contato, por exemplo, nas paredes do bloco catódico.

Lossius e Oye (2000) avaliaram a penetração dos materiais fundidos do eletrólito em cubas eletrolíticas industriais, os autores afirmam que a penetração do banho no catodo acontece rapidamente nos primeiros dias de operação e logo se estabiliza; atingindo mais de 50% de saturação depois de 400 dias de operação. Segundo Cencic *et al.* (1998) a ação de penetração dos componentes do eletrólito é muito rápida no catodo novo e atinge a saturação depois de 400 - 500 dias de operação normal, quando praticamente este fenômeno pára, Chamania (2000) indica que os revestimentos atingem a saturação nos primeiros 80 - 85 dias de operação. A diferença entre os tempos para atingir a saturação dos blocos, anteriormente indicados, pode ser devida ao tipo de material usado na montagem da cuba.

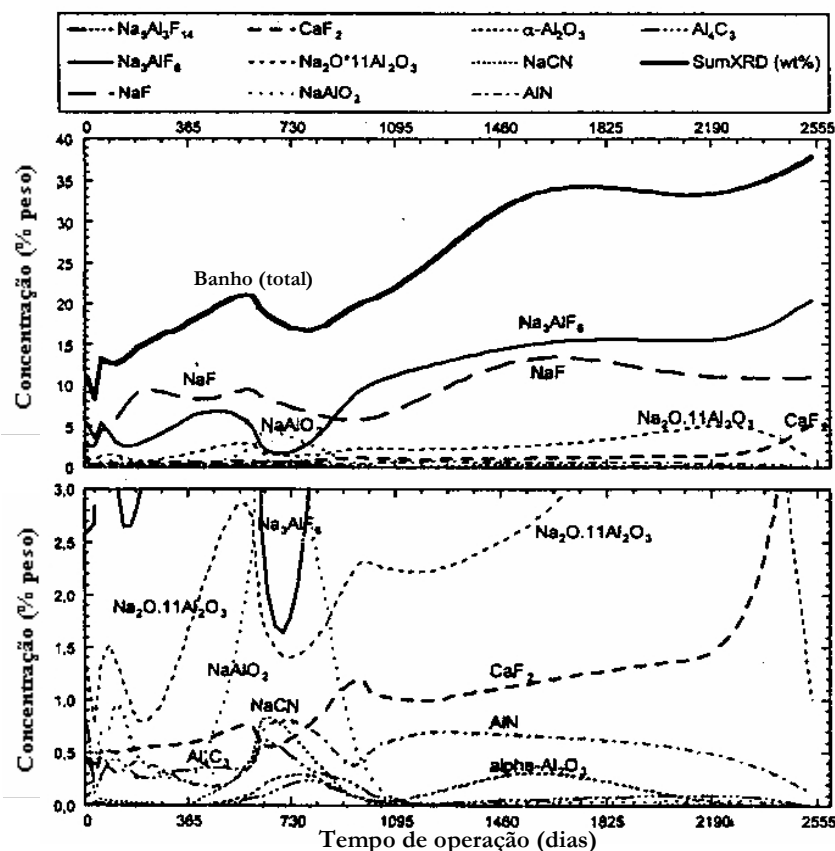


Figura 8. Evolução das fases dos compostos fundidos (% peso) com o tempo, no revestimento. (Lossius e Oye 2000)

Segundo Lossius e Oye (2000), encontram-se principalmente dois tipos de material fundido no material carbonoso, um rico em Na_3AlF_6 sem $\text{NaAlO}_2/\text{NaCN}$ e outro com baixo teor de Na_3AlF_6 com alto teor de $\text{NaAlO}_2/\text{NaCN}$. O material fundido rico em Na_3AlF_6 foi encontrado acima dos 400 dias de operação, enquanto o material pobre em Na_3AlF_6 foi encontrado entre os 500 - 800 dias de operação, tanto em blocos antracíticos como em semi - grafíticos. Em tempos de operação superiores que 800 dias só foi encontrado o material rico em Na_3AlF_6 sem $\text{NaAlO}_2/\text{NaCN}$. O aumento, novamente, da criolita entre os 800 - 1000 dias, é devido provavelmente à grafitação do material de enchimento e à grafitação da pasta catódica, fenômeno que causa o aumento da porosidade e a troca de material fundido (Fig. 8). Exemplo deste fenômeno é mostrado com o aumento da densidade real do carvão de $1800\text{kg}/\text{m}^3$ para mais de $2200\text{kg}/\text{m}^3$; enquanto ao mesmo tempo, a densidade volumétrica é aproximadamente a mesma. Indicando que a porosidade teve um aumento de 15 - 30 % (vol), permitindo a infiltração do banho através da porosidade que aumentou a densidade do bloco.

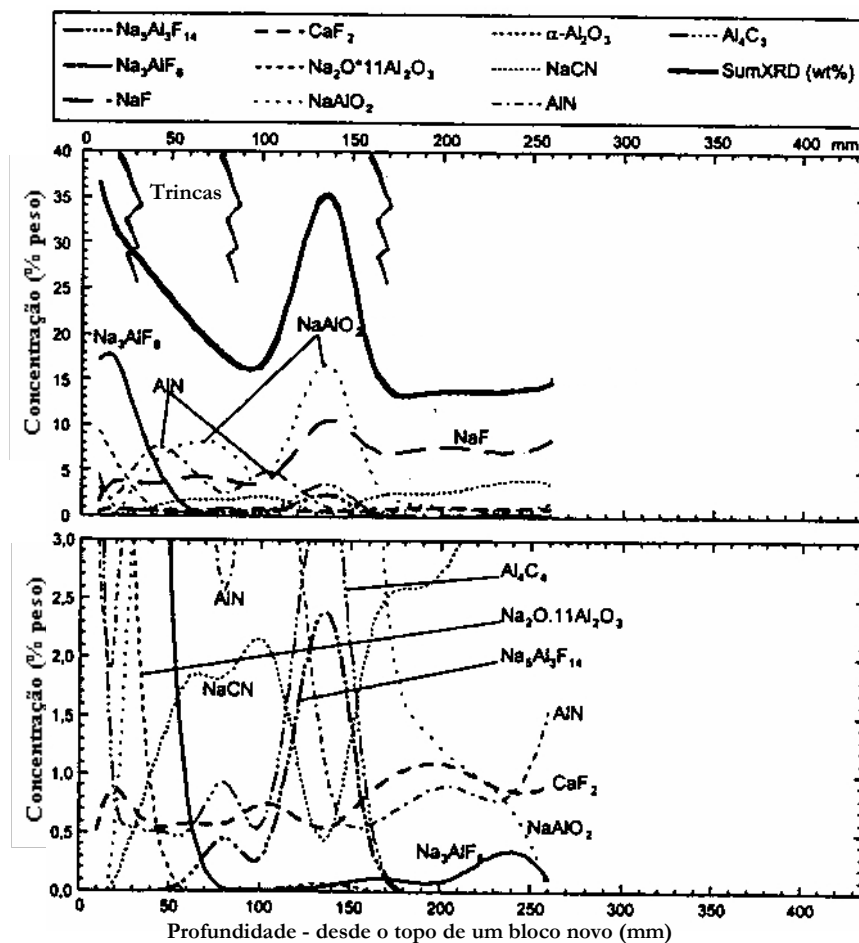


Figura 9. Distribuição de fases em um catodo de carbono SG em 996 dias de operação (%peso) (Lossius e Oye, 2000)

Depois de 1000 dias de operação a concentração de criolita é similar em todo o catodo. Também a partir de 1000 dias de operação, quantidades apreciáveis de material fundido rico em Na_3AlF_6 passam através dos materiais carbonosos do catodo e entram em contato com o material refratário, este fenômeno independe do tipo de carvão usado no bloco catódico. Mas, o teor de produtos originados por reações químicas e o grau de absorção do sódio estão diretamente relacionados ao tipo de material carbonoso empregado nos blocos catódicos, sendo esta quantidade em ordem decrescente: Antracito > semi-grafítico > semi-grafitizados. Os blocos semi-grafitizados apresentam poros de menor tamanho, isto permite uma menor penetração de ar, e devido a este fenômeno se tem uma menor reatividade e menor quantidade de NaCN formado.

A penetração do eletrólito não é distribuída igualmente no material carbonoso, assim o eletrólito tende a estar mais concentrado perto das regiões centrais, que nos costados da cuba (Fig. 9). Entretanto, NaAlO_2 e NaCN são encontrados em maiores concentrações nos blocos laterais da cuba, onde há uma menor penetração do eletrólito, permitindo a formação de NaCN . Este fenômeno é explicado através da reação entre NaCN e a Na_3AlF_6 , ocorrendo a destruição do cianeto quando está presente em uma fase rica em Na_3AlF_6 . Outras possíveis reações químicas que explicam a presença das principais fases observadas no material carbonoso são apresentadas na Tabela 7.

A penetração dos principais componentes do banho eletrolítico ocorre principalmente por três mecanismos: (1) através dos poros dos blocos, (2) através de pequenas trincas formadas durante a operação da cuba e (3) por difusão. A evolução da distribuição das fases cristalinas é função da vazão, da mistura, do acesso aos poros do material carbonoso e das taxas das reações. (Brilloy *et al.* 1993; Lossius e Oye, 2000)

Tabela 7. Principais reações químicas que ocorrem no catodo.

No Eq.	Reação Química	ΔG°_{1223K} (kJ)
	Origem do $\text{Na}_{(C)}$, CO , NaCN e Na_2CO_3	
(2)	$6\text{NaF} + \text{Al}_{(l)} = \text{Na}_3\text{AlF}_6_{(l)} + 3\text{Na}_{(C)}$	+41,7
(3)	$0,5\text{O}_{2(g)} + \text{C}_{(S)} = \text{CO}_{(g)}$	-220,0
(4)	$4,5\text{CO}_{(g)} + 3\text{Na}_{(C)} = 1,5\text{Na}_2\text{CO}_3_{(l)} + 3\text{C}_{(S)}$	-209,1
(5)	$1,5\text{N}_2_{(g)} + 3\text{Na}_{(C)} + 3\text{C}_{(S)} = 3\text{NaCN}_{(l)}$	-164,7
	Reações que mudam a composição da criolita	
(6)	$0,75\text{Na}_3\text{AlF}_6_{(l)} + 1,5\text{CO}_{(g)} + 3\text{Na}_{(C)} = 0,75\text{NaAlO}_2_{(S)} + 4,5\text{NaF}_{(l)} + 1,5\text{C}_{(S)}$	-346,5
(7)	$0,75\text{Na}_3\text{AlF}_6_{(l)} + 1,5\text{Na}_2\text{CO}_3_{(l)} + 1,5\text{C}_{(S)} = 3\text{CO}_{(g)} + 0,75\text{NaAlO}_2_{(S)} + 4,5\text{NaF}_{(l)}$	-137,8
(8)	$\text{Na}_3\text{AlF}_6_{(l)} + 0,5\text{N}_2_{(g)} + 3\text{Na}_{(C)} = \text{AlN}_{(S)} + 6\text{NaF}_{(l)}$	-225,0
(9)	$1,5\text{Na}_3\text{AlF}_6_{(l)} + 1,5\text{NaCN}_{(l)} + 3\text{Na}_{(C)} = 1,5\text{AlN}_{(S)} + 9\text{NaF}_{(l)} + 1,5\text{C}_{(S)}$	-255,0
	Reações que consomem NaCN , além da Eq. [9]	
(10)	$3\text{Al}_2\text{O}_3_{(S)} + 1,5\text{NaCN}_{(l)} + 3\text{Na}_{(C)} = 4,5\text{NaAlO}_2_{(S)} + 1,5\text{AlN}_{(S)} + 1,5\text{C}_{(S)}$	-214,8
	Formação adicional de NaAlO_2	
(11)	$3\text{AlN}_{(S)} + 6\text{CO}_{(g)} + 3\text{Na}_{(C)} = 3\text{NaAlO}_2_{(S)} + 6\text{C}_{(S)} + 15\text{N}_2_{(g)}$	-711,0
(12)	$\text{Al}_2\text{O}_3_{(S)} + \text{CO}_{(g)} + 2\text{Na}_{(C)} = 2\text{NaAlO}_2_{(S)} + \text{C}_{(S)}$	-217,7
	Formação de Al_4C_3	
(13)	$\text{Na}_3\text{AlF}_6_{(l)} + 3\text{Na}_{(C)} + 0,75\text{C}_{(S)} = 0,25\text{Al}_4\text{C}_3_{(S)} + 6\text{NaF}_{(l)}$	-74,3
(14)	$2\text{Al}_2\text{O}_3_{(S)} + 0,75\text{C}_{(S)} + 3\text{Na}_{(C)} = 3\text{NaAlO}_2_{(S)} + 0,25\text{Al}_4\text{C}_3_{(S)}$	-47,5

Lossius e Oye (2000)

4.2.1.

Absorção do sódio no catodo

A absorção do sódio geralmente ocorre nas regiões do catodo com maior temperatura. A penetração de sódio metálico é uma das principais causas da deterioração do catodo, porque este elemento entra na estrutura cristalina do carvão, causando expansão do catodo (sendo esta maior nos blocos amorfos, Fig. 10), rachaduras, tensão dentro do revestimento, além da formação de compostos de intercalação (NaC_{60} e NaC_{64}) nas camadas do grafite, causando expansão e interrupção na transmissão dos íons (Prasad 2000; Banker *et al.* 1992; Imriš *et al.* 2005; Cencic *et al.* 1998; Sleppy, 1966).

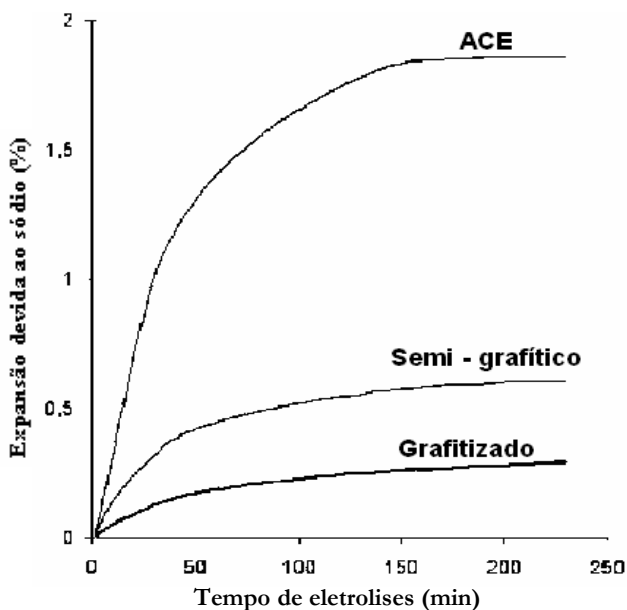
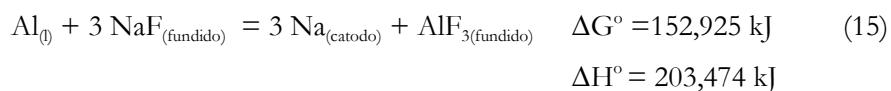


Figura 10. Expansão dos blocos catódicos devido ao sódio (Brisson *et al.* 2005)

Segundo Brisson *et al.* (2006) em cubas industriais o sódio demora em atingir o fundo do bloco de carbono tipicamente entre 50 – 60 dias.

O sódio metálico é formado na cuba eletrolítica pela seguinte reação (Brisson *et al.* 2005):



O valor de ΔG° é positivo, porém a reação (15) se desloca para a direita. Isto resulta do fato que a atividade do sódio é diferente da unidade durante a operação da cuba. O sódio metálico estará presente no carbono desde que a reação tenda para a direita, isto ocorrerá enquanto a matriz do carvão não esteja saturada com sódio e a atividade do sódio não atinja a unidade. O valor da atividade do sódio depende da razão de criolita ($CR = \text{mol NaF/mol AlF}_3$).

A penetração do sódio e os mecanismos de difusão no carbono são complexos e ainda até hoje não estão entendidos completamente. Basicamente são três os mecanismos mais aceitos para explicar este fenômeno:

Mecanismo 1: Certa quantidade de sódio formado (pela reação 15) estará presente no alumínio. Em seguida mediante um processo de transferência de massa, o sódio entrará no carvão (reação 16) devido a um gradiente de potencial químico, já que o sódio é pouco solúvel no carvão.



Mecanismo 2: Neste mecanismo a penetração do sódio é explicada pela redução dos íons sódio na superfície do catodo, seguido de uma inserção no carvão (17).



Mecanismo 3: Sugerido por Dell, que é a absorção do sódio na fase vapor. O autor sugeriu um mecanismo de transporte de vapor, baseando-se na observação que o sódio inicialmente se incorporava naquelas partes com porosidade maiores quando a temperatura da cuba era maior que ponto de ebulição do sódio (883°C). O vapor de sódio pode degradar totalmente os materiais carbonosos em poucas horas.

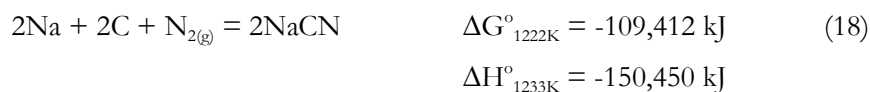
Dewing (1963) sugeriu que a velocidade de penetração do sódio no carbono é diretamente proporcional à raiz quadrada do tempo. Embora o mecanismo de difusão seja o mais aceito, os outros dois mecanismos ainda são considerados prováveis.

Os fatores que influenciam na penetração e difusão do sódio nos blocos de carbono estão relacionados com o tipo de material carbonáceo do bloco catódico e os parâmetros operacionais da cuba. Como já se assinalou anteriormente, a concentração total de sódio metálico decresce com o aumento da grafitização dos materiais carbonosos. Valores encontrados na literatura variam, mas é observado que o teor de sódio em blocos grafitados e semi - grafitados está geralmente na faixa de 1 - 2%. Enquanto em blocos amorfos (antracíticos) o teor de sódio está na faixa de 3 - 5%. (Brisson *et al.* 2005).

Um eletrólito com alto CR (rico em NaF), deslocará a reação (15) para a direita e promoverá um aumento na atividade do sódio, isto resultará em uma grande quantidade de sódio gerado que estará no carvão. Assim, em banhos mais alcalinos, o teor de sódio nos materiais carbonosos será maior. Altas densidades de corrente afetam o CR na superfície do catodo, isto também afetará a atividade do sódio, altas densidades de corrente resultam em maior produção de sódio. Alta temperatura resultará no aumento da mobilidade dos átomos de sódio e assim uma rápida velocidade de penetração. Também a velocidade de penetração do sódio aumenta com o aumento do CR no banho, com o aumento da densidade de corrente e decréscimo no grau de grafitização dos materiais carbonosos. Assim, na indústria há uma tendência em aumentar o uso de blocos catódicos grafitados de forma a limitar a penetração do sódio. (Brisson *et al.* 2005; Brilloit *et al.* 1993)

4.3. Formação de cianetos no *spent potliner*

Inicialmente se pensava que a formação de cianetos ocorria via reação entre carbetos, sódio e ar. Em posteriores pesquisas não se encontraram cianetos nas regiões ricas em carbetos, então este fenômeno foi explicado pela ocorrência da reação entre o nitrogênio do ar, o carbono dos revestimentos, e o sódio do banho eletrolítico, produzindo cianeto de sódio – NaCN. (Cencic *et al.* 1998; Courbariaux *et al.* 2004)



Os compostos de cianeto não são distribuídos igualmente no catodo. Estes são principalmente encontrados nas regiões resfriadas da cuba e perto da superfície em contato com o ar. A reação de formação dos cianetos é favorecida nas regiões frias da cuba e é catalisada por compostos de ferro (Courbariaux *et al.* 2004; Chamania, 2000; Lossius e Oye, 2000; Cencic *et al.* 1998). A Figura 11 apresenta a distribuição de temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) em uma cuba eletrolítica com catodo gráfico. Observa-se que nas paredes laterais se encontram as menores temperaturas do catodo, e como já se descreveu anteriormente nesta área é onde se encontram as concentrações mais elevadas dos compostos de cianeto, devido ao fato que as reações químicas pelas quais se formam os compostos de cianeto são exotérmicas, isto corrobora com as explicações porque esta reação é favorecida nas regiões resfriadas da cuba, além do fato que nestas regiões se encontra a maior quantidade de ar na cuba e menor quantidade de criolita. Na parte central do catodo se tem as maiores temperaturas, e como já se viu anteriormente, nesta zona as concentrações de compostos de cianeto são muito inferiores que nas paredes laterais.

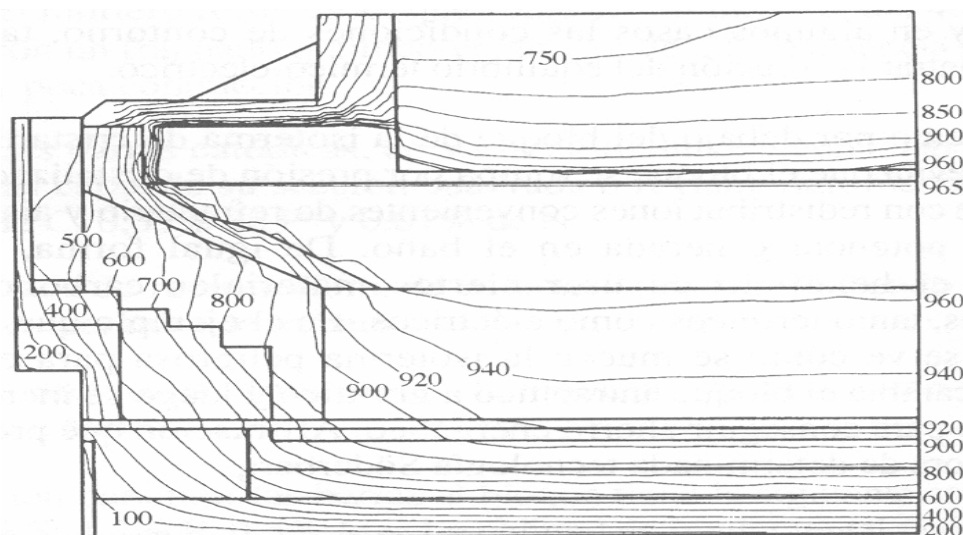


Figura 11. Distribuição de temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) em uma cuba com catodo gráfico com isolamento. (Sancho *et al.* 1994)

Segundo Lossius e Oye (2000), só foi observado NaCN em quantidades apreciáveis no material carbonoso entre os 400 - 800 dias de operação, onde se tem baixo teor de criolita, e NaCN em maiores proporções nas partes laterais da cuba, já que a estabilização do NaCN é inversamente proporcional do teor de criolita.

Quando o *spent potliner* é armazenado, com o tempo os compostos de cianetos entram em contato com água (umidade do ar), a maioria deles reage com esta água e se tornam aptos para formar complexos de ferro $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$, os quais são muito estáveis. Assim, em *spent potliner* armazenados durante muito tempo, 90% dos cianetos encontrados foram na forma de ferrocianetos. Sendo os complexos de ferro muito mais difíceis de oxidar que o cianeto de sódio. Os cianetos que não formam complexos são altamente solúveis e podem ser lixiviados facilmente com a água de chuva. (Courbariaux *et al.* 2004; Smith e Mudder, 1991)

4.4. Características do *spent potliner*

Na literatura se encontra que a composição do *spent potliner* é muito variável, e depende de vários fatores, tais como:

- Tipo e qualidade de alumina empregada no processo.
- Condições de operação.
- Tipo de cuba (cubas Söderberg ou cubas pré-cozidas)
- Tempo de vida da carcaça.
- Tipo de bloco catódico.
- Vida útil do catodo, etc.

4.4.1. Composição química

A EPA fez a caracterização do *spent potliner* de oito usinas produtoras de alumínio primário. A seguir se apresenta as concentrações médias dos principais compostos encontrados no SPL (Chamania, 2000):

- Cianeto total : 18,25mg/kg – 9190mg/kg
- Cianeto lixiviável : 2,6mg/kg – 4800mg/kg
- Fluoreto : 230mg/kg – 135000mg/kg
- Arsênico : <1,1mg/kg – <40mg/kg
- HPAs* : <0,005mg/kg – 200mg/kg

* Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Outra caracterização encontrada na literatura é realizada levando em conta a divisão do SPL em primeiro e segundo corte, como se apresenta nas Tabelas 8 e 9. (Constans, 1998)

Tabela 8. Composição química do SPL - Metais

Metais (mg/kg)	Primeiro Corte K088 (Perigoso)	Segundo Corte (Não Perigoso)
As	ND - 8	3 – 5
Ba	28 -101	90 -180
Cd	ND - 0.6	ND – 5
Cr	12 - 69	30 – 340
Pb	5 - 13	6 – 15
Hg	ND	ND
Se	ND	ND
Ag	ND - 0.5	ND – 3

ND: Não detectado. (Constans, 1998)

Tabela 9. Composição química do SPL - Óxidos

Peso Óxidos (%)	Primeiro Corte K088 - (Perigoso)	Segundo Corte (Não Perigoso)
SiO ₂	1,5 - 8	14 – 45
Al ₂ O ₃	8 – 20	21 – 50
Na ₂ O	10 - 15	15 – 24
K ₂ O	0,05 – 0,1	0,4 – 1,1
MgO	0,05 – 0,25	0,3 – 0,6
CaO	1,5 – 2,25	1,5 – 4,2
Fe ₂ O ₃	0,3 – 1,0	2 - 1,5
TiO ₂	0,04 – 0,25	0,4 – 1,4
P ₂ O ₅	ND	ND – 0,2
SO ₃	0,3 - 1	-
C	54 – 66	1,3 – 4,5
F	9 – 12	9 – 15

Constans (1998)

O alto teor de soda no SPL confere a este resíduo um pH alcalino na faixa de 10 – 12,6; mas parte desta alcalinidade também se deve à hidrolização do AlN (produz amônia) (Saterlay *et al.* 2000). A soda caustica é higroscópica e absorve água da atmosfera (umidade) o que aumenta a mobilidade de alguns componentes tóxicos do *spent potliner*, além disso, torna-o apto para reagir com outros compostos contidos no SPL armazenado (Cooper *et al.* 2006; Silveira *et al.* 2002).

O *spent potliner* também contém quantidades pequenas de compostos orgânicos semi – voláteis que são originados do piche. O piche da parte externa das paredes dos blocos, não é cozido em temperaturas suficientemente altas durante o tempo de operação da cuba, devido a isso o piche empregado na pasta catódica não consegue

carbonizar-se. Assim, pequenas quantidades de compostos orgânicos semi-voláteis permanecem no SPL. Esta quantidade de compostos semi-voláteis também depende do tamanho físico do catodo. (Banker *et al.* 1992)

4.4.2. Propriedades físicas

Young *et al.* (2001) realizou testes para avaliar algumas propriedades físicas dos materiais empregados na montagem de uma cuba eletrolítica, tais como: blocos de carvão, pasta catódica, três tipos diferentes de material refratários usados em diferentes zonas da cuba, e *castable* (material fundível). Os resultados destes testes são apresentados na Tabela 10, observa-se que existe uma pequena diferença de peso específico entre os materiais constituintes do revestimento da cuba, propriedades que podem ser aproveitadas para fazer uma separação física de ditos materiais do SPL.

Tabela 10. Propriedades físicas dos materiais dos revestimentos de cuba

Matéria Prima	Densidade (g/cm ³)	Tamanho (cm)	Composição Química
Pasta	1,4 – 1,8	30 x 60 x 45	C
Bloco de carvão	1,6 – 2,2	6 X 60 X 45	C
Tijolo 1	1,2 – 2,7	6 x 11 x 22	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Tijolo 2	2,2 – 2,9	6 x 11 x 22	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Tijolo 3	0,5 – 2,5	6 x 11 x 22	Al ₂ O ₃ , CaO, SiO ₂
<i>Castable</i>	2,0 – 2,4	variável	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO

Young *et al.* (2001)

A Tabela 11 apresenta os resultados também do trabalho de Young *et al.* (2001), esta mostra a dureza relativa dos materiais constituintes do SPL, dos resultados se observa que com o tempo o material refratário perde dureza, enquanto este fenômeno não acontece com os blocos de carvão.

Tabela 11. Dureza dos materiais constituintes do SPL

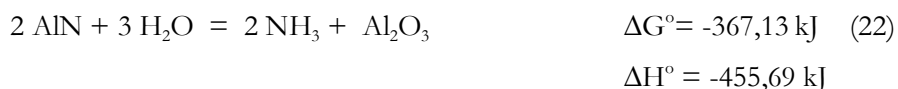
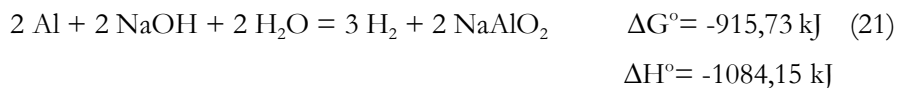
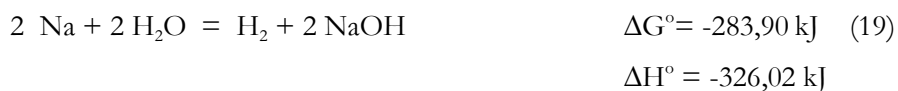
Material	Dureza Inicial	Dureza SPL
Pasta	NA	NA
Bloco de carvão	Muito duro	Muito duro
Tijolo 1	Pouco duro	Pouco frágil
Tijolo 2	Duro	Pouco duro
Tijolo 3	Frágil	Muito frágil
<i>Castable</i>	-	Muito frágil

Young *et al.* (2001)

4.5.

Armazenagem do *spent potliner*

Quando um revestimento catódico precisa ser trocado, o eletrólito e o alumínio são retirados da cuba, e em seguida a cuba é resfriada. Algumas empresas aplicam água ao *spent potliner* (quente) para produzir choque térmico, produzindo rachaduras nos materiais, permitindo a fácil remoção destes; mas em outras empresas permitem o resfriamento lento (sem água) da cuba antes de fazer a demolição. Quando o *spent potliner* é resfriado com água, ocorrem reações como apresentadas abaixo (Cencic *et al.* 1998). Os valores da energia padrão de Gibbs e da entalpia de reação foram calculadas a 960°C, empregando o software *HSC Chemistry 5.0*; com o objetivo de conhecer o comportamento termodinâmico das reações envolvidas neste estágio.



Depois que estas reações param, o *spent potliner* é quebrado com um martelo hidráulico, é disposto de acordo com método adotado por cada empresa.

A EPA, sob regulamento 63 FR 51254, setembro de 1998, promulgou uma proibição indicando que o *spent potliner* não pode ser disposto em aterros sem antes este ter tido um tratamento padrão que faça a destruição ou imobilização dos compostos perigosos contidos no resíduo (EPA-LDR, 2000; Courbariaux *et al.* 2004; O'Connor *et al.* 2002). Como resultado, os produtores de alumínio tiveram que adequar seus processos para acatar as exigências do organismo de controle ambiental.

As áreas, contêiner e/ou espaços designados para a armazenagem do *spent potliner* têm que ser espaços ventilados, mantidos nas condições mais secas possíveis para prevenir a formação e acumulação de concentrações explosivas de hidrogênio e metano; e a formação de amônia (NH_3) e fosfina (PH_3) (Cooper *et al.* 2006; Alcoa, 1998). As concentrações destes compostos têm que ser mantidas em valores menores que os limites máximos permissíveis. Devido a estas razões monitorar as concentrações desses gases é muito importante.



Figura 12. Área de armazenagem do *spent potliner* (Alcoa, 1998)

A armazenagem temporária do *spent potliner*, em contêiner ou em construções como mostrado na Figura 12, têm que estar projetadas e operar para:

- a) Manter o SPL armazenado em condições secas.
- b) Prevenir o acúmulo de gases tóxicos (amônia e fosfina) acima dos limites máximos permissíveis.
- c) Prevenir o acúmulo de gases explosivos (hidrogênio e metano) acima dos limites máximos permissíveis.
- d) Prevenir fugas de SPL, ou pó de SPL ao meio ambiente.
- e) Prevenir a fuga de pó de SPL no momento da armazenagem.
- f) Não permitir o ingresso de pessoal não autorizado á área de armazenagem do SPL.
- g) Prevenir o contato do SPL com ácidos, por que pode gerar ácidos em concentrações letais. (Alcoa, 1998)

4.6.

Tecnologias desenvolvidas para tratar o *spent potliner*

Pawlek (1993) avaliou o custo médio para o tratamento do SPL em cerca de US\$1000 por tonelada. O alto potencial econômico deste tratamento incentivou várias companhias a empreender pesquisas para desenvolver processos para encontrar um tratamento efetivo para o SPL. Em função disto se têm diversos tratamentos publicados na literatura. Porém até hoje não se encontrou um processo que seja suficientemente eficiente para ser implantado mundialmente. Diversos produtores de alumínio têm desenvolvido seus próprios processos, no entanto, estes processos foram desenvolvidos aplicando as condições locais, como resultado, os ditos processos não são globalmente aplicados de forma eficiente. Por estas razões ainda hoje existe a necessidade de encontrar um tratamento padrão, eficiente, flexível e economicamente viável (Courbariaux *et al.* 2004).

As tecnologias desenvolvidas para o tratamento do *spent potliner* incluem principalmente processos como: separação física, lixiviação e processos térmicos.

4.6.1.

Separação física

Os processos de separação física têm sido desenvolvidos aproveitando, principalmente, a diferença de densidade e a diferença de dureza dos materiais constituintes do *spent potliner*. Vários destes processos foram testados em escala de bancada, piloto e simulados, mas nenhum deles é atualmente aplicado em escala industrial.

4.6.1.1.

Separação em meio denso

Massacci e de Nardis (1995) classificaram em cinco os componentes do *spent potliner*, e mediram a dureza e densidade aparente destes. Dos resultados observaram diferenças apreciáveis entre as propriedades dos materiais avaliados e sugeriram a possibilidade de efetuar uma separação física empregando, sobretudo as diferenças de densidades. Para tal, avaliaram o processo de separação em meio denso.

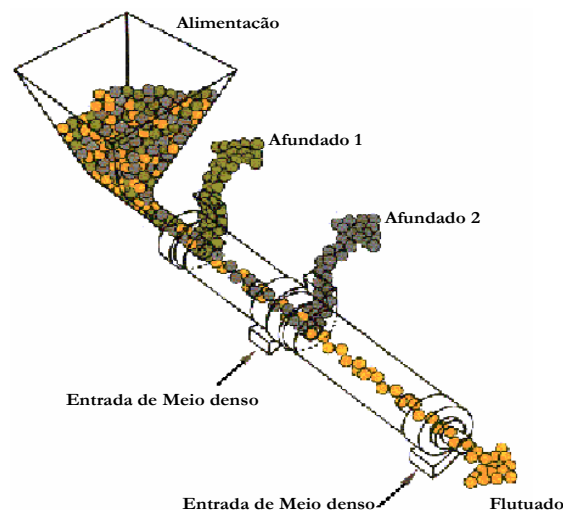


Figura 13. Separador em meio denso Tri-Flo.

Os autores sugeriram um fluxograma com dois estágios empregando um separador em meio denso - Tri-Flo (Fig. 13), no qual se poderia efetuar a separação dos cinco componentes do SPL com eficiências na faixa de 80 - 96%. Este método não foi testado experimentalmente, os autores basearam suas conclusões em resultados simulados.

4.6.1.2. Processo de flotação

Plumpton *et. al.* (1995 e 1996) caracterizaram amostras de SPL de três plantas produtoras de alumínio primário. Os resultados amostraram uma boa liberação para a maioria dos constituintes do SPL nos tamanhos de partícula na faixa de 38 – 106 μ m, isto representa baixos custos no processo de separação física. Os autores avaliaram técnicas a seco e técnicas a úmido; concluindo que a flotação é a técnica com maior eficiência para ser aplicada no tratamento do SPL. O circuito de flotação empregado consistiu de células de flotação *rougher* – *scavenger* e *cleaner* – *scavenger*. O coletor empregado nos testes foi querosene. Neste processo se reportam recuperações de 90%. Os autores observaram que o processo é levemente afetado pela presença de *lamas* devidas à sobre - moagem. (Young *et al.* 2001)

4.6.2.

Processos de lixiviação

Os processos de lixiviação requerem grandes tempos de residência e condições químicas severas (uso de NaOH ou H_2SO_4) para lixiviar os cianetos contidos no resíduo. Além disso, a destruição dos cianetos em solução requer temperaturas elevadas, geralmente acima dos $250^{\circ}C$. Também nestes processos ocorre a dissolução parcial de fluoretos, o que dificulta o tratamento. Os custos de investimento nestes processos são elevados porque se precisa de reatores de grande volume devido aos grandes tempos de residência. Os custos de operação também são elevados porque se empregam grandes volumes de água que precisam ser aquecidos para atingir a temperatura necessária para oxidar os cianetos (Courbariaux *et al.* 2004; Young *et al.* 2001). Alguns destes processos além dos requerimentos já citados também precisam pressões de operação maiores que a atmosférica, o que aumenta ainda mais os custos de processamento.

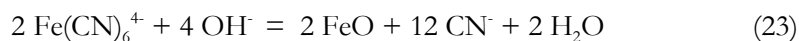
4.6.2.1.

Processo de lixiviação alcalina – Alcan Primary Metal

Inicialmente o *spent polliner* é cominuído para tamanhos de partículas menores que 28malha Tyler ($600\mu m$). Em um primeiro estágio o SPL (cominuído) é lixiviado com água, em diluições na faixa de 1:3 – 1:4 (SPL: H_2O), temperaturas de $20 - 70^{\circ}C$ e durante períodos de 10 – 20 minutos. Em seguida a solução é filtrada, obtendo um resíduo sólido.

No segundo estágio, o resíduo sólido da etapa anterior é submetido a um processo de lixiviação alcalina, empregando uma solução de hidróxido de sódio ($20 - 50 g/L$), com uma diluição do resíduo de 1:6.

A solução do segundo estágio é separada do sólido, em seguida para tornar esta solução adequada para a destruição de cianetos, faz-se o ajuste da concentração de NaOH ($10 - 60 g/L$). Logo após a mesma é aquecida em temperaturas na faixa de $160 - 220^{\circ}C$, sob pressões na faixa de $10 - 24 atm$ por um intervalo de $\frac{1}{2} - 3$ horas, buscando-se a destruição dos compostos de cianeto como mostram as reações apresentadas a seguir.



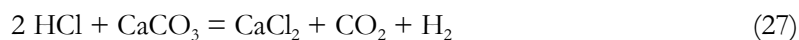
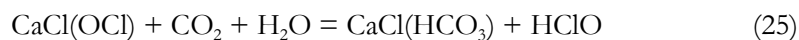
A água é evaporada, ocorrendo a cristalização dos compostos de flúor. (Grolman *et. al* 1995; Kasireddy *et al.* 2000).

Alcan, Aluminerie de Lauralco, Aluminerie Alouvette e Pechiney Becancour juntaram-se para construir e operar uma planta em Jonquire, Québec – Canadá para tratar aproximadamente 60.000ton de SPL/ano. O desenvolvimento da planta teve um investimento de aproximadamente Can\$90 milhões; e a criação de 30 novos postos de trabalho (Pawlek, 2003).

4.6.2.2. Processo Cashman

O método desenvolvido por Cashman (2004) para tratar cianetos complexos contidos no *spent potliner*, inclui a cominuição do material até tamanho de partícula <3mm., em seguida o SPL é misturado com carbonato de cálcio (2 – 5% em peso) e com uma solução aquosa de hipoclorito de sódio (10 – 30%). O processo é executado na pressão e temperatura ambiente. A reação é iniciada após a adição da solução lixiviante ($\text{CaCO}_3/\text{Na}(\text{ClO})_2/\text{CaCl}_2$) e procede até que todo o cloreto é consumido e os cianetos (livre e complexos) são substancialmente destruídos (concentrações <25 ppm), isto acontece após cerca uma hora de operação. O processo usa carbonato de cálcio como fonte de CO_2 , o qual acelera a reação de destruição dos cianetos.

As possíveis reações que ocorrem durante o processo são:



Segundo o autor o resíduo sólido final deste processo pode ser disposto em aterros acatando as exigências dos organismos de controle ambiental.

4.6.2.3. Processo lixiviação ácida e precipitação

No processo desenvolvido por Besida *et al.* (1999), em um primeiro estágio o *spent potliner* é tratado magneticamente para remover o ferro e/ou óxidos de ferro, que serão contaminantes nos próximos estágios do processo. Em seguida o SPL é cominuído até tamanhos de partícula $< 1\text{mm}$. Os principais estágios deste processo são:

- a) O SPL é tratado com água (um volume aproximado de 7 vezes o peso do SPL) por um período de 3 horas e a temperatura ambiente, obtendo-se o primeiro resíduo e a primeira solução. Esta solução contém compostos inorgânicos solúveis em água.
- b) Separação do primeiro resíduo da primeira solução (filtração).
- c) O primeiro resíduo é tratado com uma solução de HF ($\sim 10\%$ em peso), por um período de agitação de 3 horas, formando um segundo resíduo sólido e uma segunda solução, que contém matéria inorgânica. Algumas das possíveis reações neste estágio são:

$$2 \text{ Al} + \text{HF} = 2 \text{ AlF}_3 + 3 \text{ H}_2 \quad (28)$$

$$\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{ HF} = 4 \text{ AlF}_3 + 3 \text{ CH}_4 \quad (29)$$

$$\text{AlN} + 3 \text{ HF} = \text{AlF}_3 + \text{NH}_3 \quad (30)$$
- d) Separação do segundo resíduo da segunda solução (filtração).
- e) O segundo resíduo é tratado com uma solução de H_2SiF_6 ($\sim 25\%$ em peso) ou H_2SO_4 , formando um terceiro resíduo sólido e uma terceira solução que contém matéria inorgânica.
- f) Separação do terceiro resíduo da terceira solução (filtração).

- g) O terceiro resíduo é lavado com água quente (80°C) durante 90 min. formando um quarto resíduo sólido e uma quarta solução contendo matéria inorgânica.
- h) Finalmente a separação do quarto resíduo da quarta solução (filtração).

A primeira solução de lavado contém principalmente NaF, Na₂CO₃ e cianetos. Os cianetos livres são destruídos com H₂O₂ ou com hipoclorito de sódio; mas os cianetos complexos são resistentes à oxidação, assim estes são precipitados com uma solução de ZnSO₄ para produzir um precipitado de Zn₂Fe(CN)₆, que é separado da solução por filtração. Os compostos de flúor contidos nesta solução podem ser recuperados como CaF₂.

A segunda e a terceira soluções contêm abundantes íons de alumínio. Este alumínio (segunda solução) é precipitado como fluoreto de alumínio hidratado, na terceira solução, o ácido fluorsilísico (H₂SiF₆.H₂O, em excesso) é neutralizado com Al(OH)₃. A quarta solução contém principalmente hexafluorsilicato de sódio, que é recuperado da solução por cristalização.

4.6.3. Processos térmicos

Courbariaux *et al.* (2004) classifica os processos térmicos como: processo de temperaturas médias (500 – 850°C) e processos de temperaturas altas (1100 – 1300°C)

4.6.3.1. Processos de temperaturas médias: 500 – 850°C

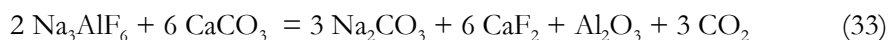
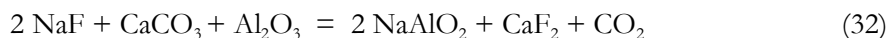
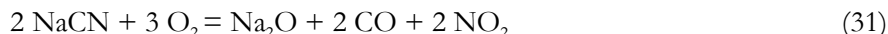
Neste tipo de processo, os cianetos são destruídos por oxidação. O tempo de residência é muito menor comparado com os processos aquosos, mas é necessário ter um controle estrito da temperatura para evitar a aglomeração dos materiais. Também é necessário alimentar outros reagentes para evitar os riscos de aglomeração. Nestes processos os fluoretos são fixados na forma de CaF₂ mediante a adição de calcário. Os investimentos são relativamente menores devido aos pequenos tempos de residência e à característica dos gases de combustão que possuem baixas

concentrações de compostos corrosivos. O calor necessário é fornecido, principalmente, pela fração carbonosa do *spent potliner*, o que reduz os custos de operação (Courbariaux *et al.* 2004). Exemplos deste tipo de processo são:

4.6.3.1.1.

Processo em forno rotativo - Reynolds Metals Company

O *spent potliner* é reduzido até 9,5mm de tamanho de partícula. Em seguida é alimentado no forno juntamente com calcário e sílica (*red clay sand*), a quantidade de alimentação do calcário e sílica varia de acordo às características do SPL (grandes concentrações de cianeto e fluoreto precisam maiores quantidades destes materiais). Percentagens típicas de alimentação dos materiais são: SPL (K088) 25 – 35%, calcário 30 – 50%, sílica 25 – 35%. O forno é aquecido utilizando gás natural como combustível e atinge temperaturas da ordem de 650°C na descarrega do material sólido; esta temperatura garante a destruição total dos compostos de cianeto contidos no *spent potliner*.



A função da sílica é facilitar o fluxo dos materiais através do forno e prevenir a sinterização nas temperaturas de operação. O propósito do calcário (CaCO_3) é reagir com NaF e Na_3AlF_6 para formar fluoreto de cálcio insolúvel.

O material quente (cinzas) descarregado do forno é submetido a um processo de resfriamento rápido com uma solução de cal, para converter os fluoretos solúveis residuais em partículas de fluoreto de cálcio relativamente insolúveis. O processo desenvolvido pela Reynolds Metals reporta a destruição de 92 – 94% do cianeto, os fluoretos são fixados nas cinzas. Na Figura 14 apresenta-se o fluxograma do processo da Reynolds Metals (Chamania, 2000; Banker *et al.* 1992; Young *et al.* 2001).

Reynolds Metals Company construiu em Gum Springs, Arkansas uma planta para tratar SPL com uma capacidade anual de 109kton de SPL, esta iniciou operações em 1993. O custo de investimento para construir esta planta foi estimado em US\$50 milhões. (Pawlek, 2003)

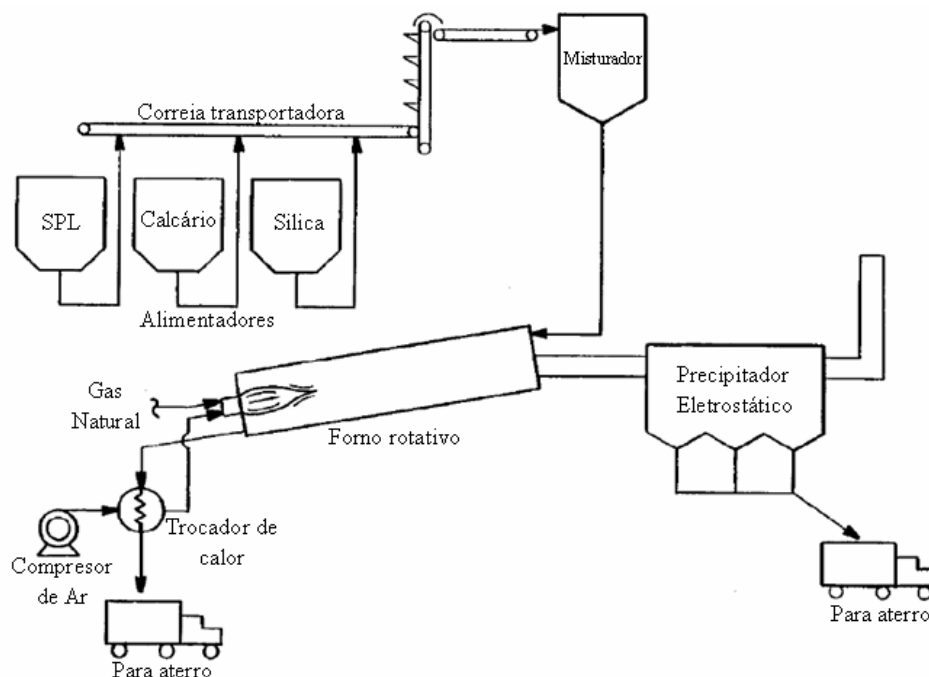


Figura 14. Fluxograma do processo da Reynolds Metals para tratamento do SPL. (Chamania, 2000)

4.6.3.1.2.

Processo de incineração e lixiviação - Atlantic Richfield Company

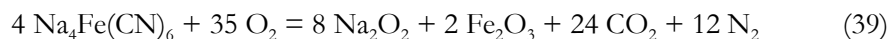
No processo desenvolvido por Snodgrass e Cambridge (1984) o *spent potliner* (primeiro e segundo corte) é cominuído a tamanhos de partícula menores que 1mm. Logo o SPL é incinerado nas faixas de temperaturas de 650°C a 850°C, destruindo os cianetos e limitando substancialmente a volatilização dos fluoretos. A maior parte de carvão é queimado reduzindo-se assim o consumo de energia. O resíduo (cinzas) é lixiviado com água ou soda caustica diluída, em seguida o sólido residual é separado da solução mediante um processo de filtração. Este sólido residual é misturado com ácido sulfúrico diluído para remover os fluoretos residuais e tratá-los com algum composto de cálcio para converter os fluoretos solúveis a fluoreto de cálcio (insolúvel). O fluoreto de cálcio é secado até obter um composto com umidade

menor a 0,1%, em seguida este é tratado com ácido sulfúrico concentrado (93 – 99%) para produzir ácido fluorídrico gasoso (HF) e um composto sulfatado. O HF é alimentado a um reator que contém alumina onde o HF reage com esta para formar AlF_3 , este produto pode ser utilizado no processo de redução eletrolítica da alumina. O sulfato metálico residual é tratado com cal para gerar um produto ambientalmente seguro, que pode ser disposto em aterros.

4.6.3.1.3.

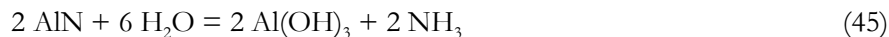
Processo em forno rotativo - Regain Technologies

O processo desenvolvido pela Regain Technologies Pty Ltd para tratar o *spent potliner* consta de três estágios principais: O primeiro é a adequação granulométrica do material, onde o material é cominuído e classificado, até atingir tamanhos de partículas na faixa de 50 μm - 20mm. O segundo estágio é a detoxificação, no qual o SPL é aquecido em presença de ar em temperaturas entre 750 a 800°C por aproximadamente 40 minutos, tendo como objetivo principal a destruição dos cianetos contidos no SPL. Além de destruir os cianetos neste estágio se procura converter os metais e compostos metálicos a óxidos inertes, e queimar gases combustíveis.



Em seguida este produto do forno (quente) é rapidamente resfriado com água para neutralizar os materiais reativos. Nesta parte do processo ocorre a reação de carbetos e nitretos não oxidados no estágio anterior.





O fluxograma do processo da Regain Technologies está apresentado na Figura 15. No terceiro estágio do processo, o *spent potliner* tratado é misturado com outros materiais para produzir produtos minerais de especificações particulares, como lâ de vidro, que pode ser reusados na indústria. (Cooper *et al.* 2006)

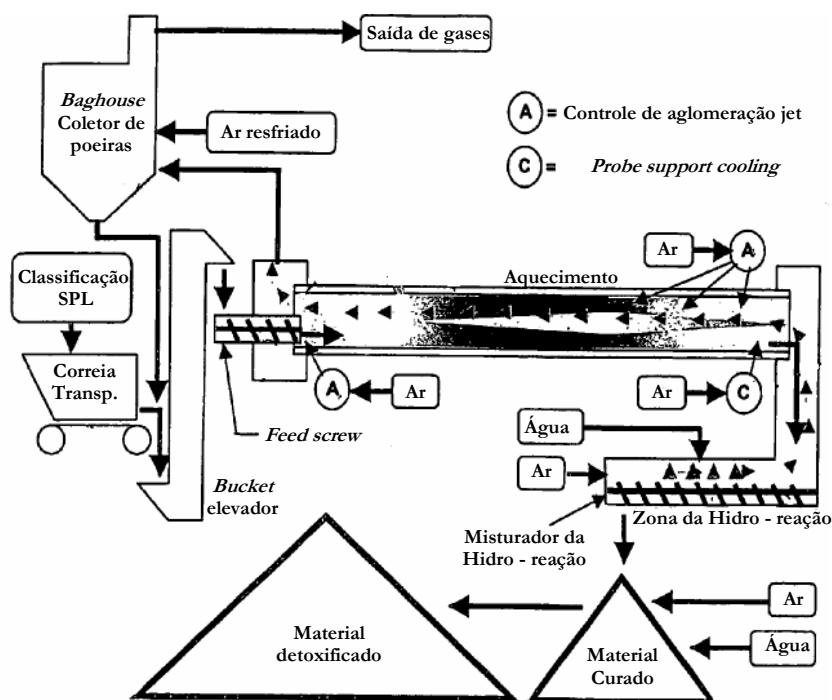


Figura 15. Fluxograma do processo Regain Technologies para tratamento do SPL (Cooper *et al.* 2006)

4.6.3.1.4.

Processo COMTOR - Comalco Aluminium Limited

O processo COMTOR (Comalco Torbed Calciner) desenvolvido por Goodes *et al.* (1990) para tratar o SPL se baseia no processo de *pirosulfolises* (combustão + reação com H_2SO_4). O processo envolve a combustão da parte carbonosa do resíduo e decomposição dos cianetos contidos no SPL, os fluoretos são recuperados através de um processo de sulfatação (em fase líquida) como fluoreto de alumínio e/ou criolita.

Uma planta de tamanho médio para tratar *spent potliner* baseada no processo COMTOR, com capacidade de 10kton/ano custa aproximadamente US\$8 – 10

milhões e o custo de operação, baseado na região (Melbourne - Austrália), é de US\$250 – 300 por tonelada de SPL. (Pawlek, 1993)

4.6.3.2.

Processos térmicos a alta temperatura: 1100 – 1300°C

Nestes processos os cianetos são destruídos termicamente (oxidação), enquanto os outros constituintes do SPL são vitrificados. Para vitrificar os constituintes inorgânicos do SPL são necessárias altas temperaturas, e também para que os fluoretos sejam vaporizados e transformados em HF por contato com vapor de água. A temperatura elevada e a natureza corrosiva dos gases de combustão resultam em elevado custo de operação. A maioria dos processos de vitrificação precisa de aditivos para a formação da escória vítrea, gerando produtos não lixiviáveis (fluoretos remanescentes). Algumas das principais tecnologias desenvolvidas são apresentadas em seguida:

4.6.3.2.1.

Processo de vitrificação Vortec - Ormet Corporation

O *spent potliner* é reduzido de tamanho até aproximadamente 0,4mm. Em seguida é misturado com materiais formadores de vidro, como areia e calcário, para melhorar as características de fusão e melhorar as propriedades físicas e químicas dos produtos vitrificados. Uma mistura contendo aproximadamente 40% de SPL é alimentada continuamente no reator *Counter Rotating Vortec* (CVR) em temperaturas próximas de 1320°C, onde as partículas são suspensas por gases aquecidos, principalmente, gás natural (combustível) e ar pré-aquecido. Os cianetos e os compostos orgânicos são destruídos termicamente. Os materiais inorgânicos se fundem no reator, em seguida escoam para um segundo reator, o *Cyclone Melter*, onde o material fundido e os gases são separados. O material fundido é resfriado com água, produzindo um material vitrificado, como fibras ou lã de vidro.

Os gases de saída são resfriados, obtendo recuperação de calor para o pré-aquecimento do ar, em seguida estes gases são passados por um filtro de mangas primário, onde o fluoreto de sódio é capturado. Em seguida passam por um segundo filtro de mangas, que contém alumina, os gases remanescentes de ácido fluorídrico

reagem com a alumina produzindo fluoreto de alumínio. O AlF_3 e o NaF produzidos são reciclados no processo de redução.

O processo Vortec (Fig. 16) descompõe aproximadamente 99,86% do cianeto lixiviável; 99,93% do cianeto total e remove 99,93% do fluoreto lixiviável. (Chamania, 2000; Young *et al.* 2001). Em 1998, um programa de pesquisa da *Vortec* destinado ao tratamento do SPL e a produção de fibra de vidro foi selecionado como ganhador de um projeto do Departamento de Energia dos Estados Unidos da América. O projeto tinha o valor aproximado de US\$900.000, para ser financiado por dois anos (Pawlek, 2003).

4.6.3.2.2.

Processo Ausmelt - Alcoa, Portland

Este processo utiliza um forno Ausmelt - *Top Submerged Lance* (TSL). Neste processo o carvão do SPL é queimado; e os componentes refratários são fundidos para formar uma escória inerte. O Forno Ausmelt TSL trabalha com uma alimentação maior que 50mm de tamanho de partícula, e temperaturas de 1150 – 1250°C, condição na que os compostos de cianetos e compostos orgânicos são completamente destruídos, a energia requerida para manter estas temperaturas é, principalmente, provida pela combustão do carvão, este método foi desenvolvido para tratar todos os componentes do SPL incluindo o carvão de silício e tijolos refratários. Para melhorar as condições de fundição e as propriedades físico-químicas da escória, adiciona-se material fundente (calcário, ferro e sílica).

Os gases de saída são resfriados para recuperar o NaF , em um primeiro estágio, que será retido em um filtro, em seguida os gases são novamente aquecidos e passam através de um reator que contém alumina, neste estágio o ácido fluorídrico reage com a alumina formando fluoreto de alumínio. O NaF retorna para o forno Ausmelt onde cumpre a função de fundente, e é reduzido para produzir HF ; o AlF_3 é reciclado no processo de redução. (Mansfield, 2002; Floyd e Johnson, 1999)

Alcoa - Austrália investiu A\$2 milhões em pesquisas para o tratamento do SPL (1992 - 1994) e tem investido aproximadamente A\$26 milhões para a construção de

uma planta para tratar cerca de 12.000ton de SPL/ano. (Pawlek, 2003; Mansfield *et al.* 2002). O fluxograma do processo está apresentado na Figura 16.

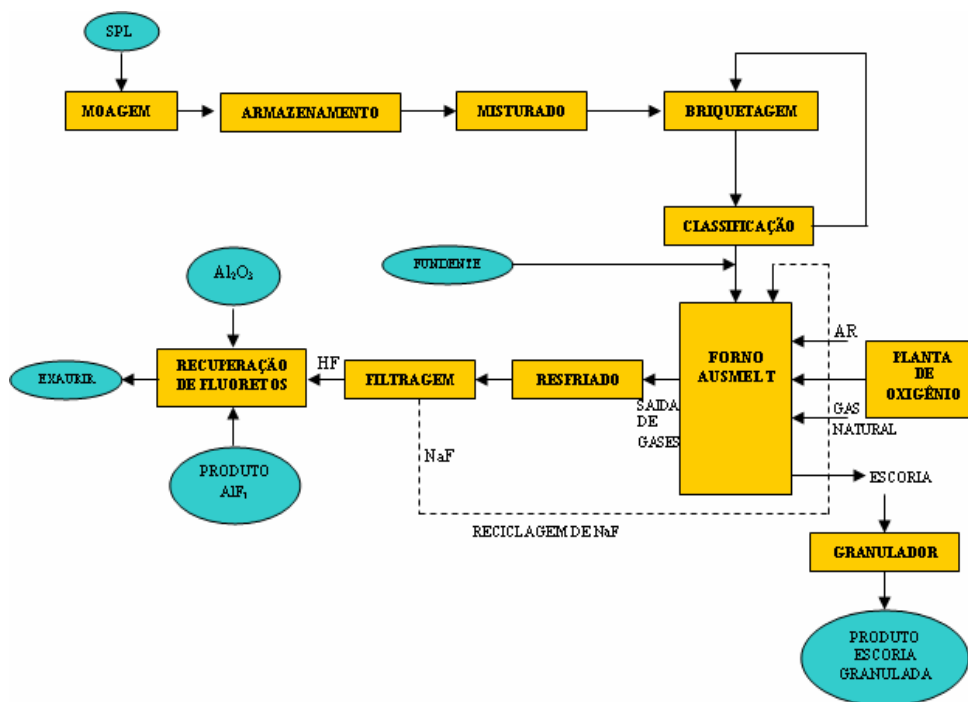


Figura 16. Fluxograma do processo Ausmelt para o tratamento do SPL (Mansfield, 2002)

4.6.3.2.3.

Processo em forno de plasma - Columbia Ventures Corporation

O *spent potliner* é aquecido a 1000 – 1600°C, ocorrendo a gaseificação do carvão, convertendo-o em um gás combustível como: monóxido de carbono, hidrocarbonetos, além de dióxido de carbono. A matéria inorgânica é fundida formando escória. O processo permite a reciclagem dos compostos de flúor volatilizados. O consumo de energia para tratar continuamente 200ton SPL/dia está na faixa de 3,3 – 6,6 MWh, enquanto, a energia gerada pela combustão do carvão é aproximadamente de 14,7 MWh; também se obtém a redução de volume do SPL a 1/3 do volume inicial, estas características peculiares tornam este processo uma opção interessante no tratamento do SPL. Em processos como da Reynolds e Ormet corporation o volume de escória final é o dobro ou triplo do volume inicial do SPL. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 17.

Os cianetos e HPAs são destruídos termicamente e a destruição é completa; os fluoretos são volatilizados, fundidos na escória ou reduzidos a ácido fluorídrico (HF), estes são recuperados como NaF e AlF_3 para ser reciclados no processo de redução de alumina. O material fundido produzido é removido do reator, em seguida é resfriado para formar uma escória sólida que é substancialmente livre de cianetos e resistente à lixiviação, tornando-a um material que pode ser disposto de acordo com as exigências dos organismos ambientais. Esta escória pode ser empregada industrialmente. (Morgenthaler *et al.* 1993)

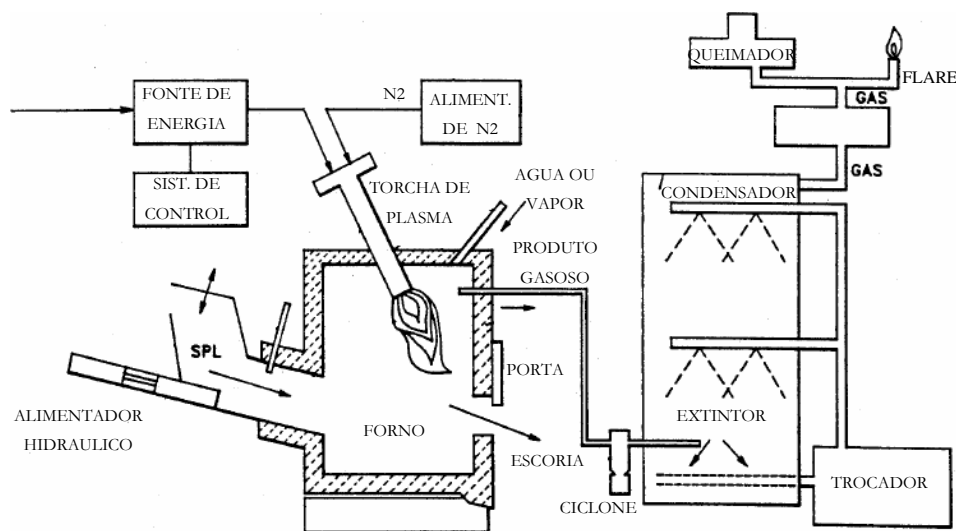


Figura 17. Fluxograma do processo Columbia Ventures para o tratamento do SPL (Morgenthaler *et al.* 1993)

4.6.3.2.4.

Processo em forno rotativo - Aluminium Company of America

Neste processo o *spent potliner* é cominuído até tamanhos de partícula menores que 9,5mm e é alimentado juntamente com sílica e calcário (fundentes) no forno. A temperatura do processo é aproximadamente 1100°C, na qual o material inorgânico é fundido e o carvão e os compostos orgânicos são oxidados a CO_2 gasoso e vapor de água. No processo a temperatura é cuidadosamente controlada para suprimir a volatilização dos compostos de flúor, mantendo-os fixados na escória, como um produto sólido vítreo não lixiviável, apto para ser disposto em aterros. Para melhorar o grau de vitrificação, a escória é descarregada do forno em um banho de água agitada, que produz a fragmentação da escória em fibras com tamanhos de partículas

de aproximadamente 3mm. Este resfriamento instantâneo controla a formação de cristais, mantendo o sólido em um estado vítreo. (Hittner *et al.* 1998)

4.6.3.2.5.

Processo de gaseificação - Global Environmental

O método desenvolvido por Vick e Steiger (2000 e 2001), emprega um Gaseificador de fluxo de arraste. Este tipo de tecnologia é preferido quando os materiais a serem gaseificados possuem constituintes sólidos (na cinza) maiores a 1 – 1,5%.

Em um primeiro estágio o *spent potliner* é cominuído. Este processo se faz em britadores cônicos e/ou moinho de bolas até que as partículas atinjam tamanhos de 0,0036 – 0,09mm. Nos testes desenvolvidos pelos autores, o material a ser gaseificado foi co-injetado juntamente com oxigênio, vapor de água e gás natural.

Quando o SPL entra na zona de reação, reage instantaneamente nas temperaturas do processo (1400 – 1600°C), conseguindo a gaseificação de 54% do carbono constituinte do SPL e se gera gás de síntese com uma composição de H₂:17,1%; CO:32,5%; CO₂:19,4%; N₂:30,9; e também se forma uma escória compostas pelos materiais inorgânicos do SPL, estas escórias são solidificadas formando um produto de lâ de vidro.

Segundo os autores, nos testes de avaliação do método, não se detectaram compostos de flúor, nem compostos orgânicos no gás de síntese. No material vítreo, além de apresentar baixa lixiviabilidade para fluoretos, não foram detectados compostos de cianeto e nem arsênico. O teor total de fluoretos no produto vítreo foi reportado ser maior que 14%.

4.6.3.2.6.

Co - processamento em fornos de clínquer

O cimento Portland consiste principalmente de silicato de tricálcio e silicato de dicálcio (clínquer). Usualmente dois são os tipos de matéria prima requerida para a produção do cimento Portland, uma rica em cálcio, como calcário e outra rica em sílica, como areia. A maioria dos fornos de clínquer queima carvão pulverizado para

produzir temperaturas elevadas ($\sim 1500^{\circ}\text{C}$) requeridas para ter uma clínquerização efetiva. Assim, uma vez iniciada a combustão é possível queimar qualquer tipo de combustível nestes fornos.

Em 1984, a Alumax Inc. demonstrou que o *spent potliner* pode ser usado eficientemente como substituto parcial do carvão em fornos rotativos de produção de clínquer em escala industrial (Fig. 18). Somente a parte carbonosa do SPL (primeiro corte) foi queimada nos fornos de clínquer no processo desenvolvido pela Alumax Inc. Antes de ser alimentado no queimador o SPL juntamente com o carvão foram cominuídos até tamanhos de entre 0,0736 – 0,1498mm. O SPL substituiu a alimentação de carvão na ordem de 2 a 5%; isto permitiu economizar mais de US\$100.000 por ano em consumo de energia. As substituições de SPL maiores do que as anteriormente indicadas podem alterar adversamente a temperatura de combustão, devido ao poder calorífico do SPL que é próximo de 20MJ/kg, enquanto do carvão é de aproximadamente 32MJ/kg.

Estudos mostraram que o fluoreto contido no *spent potliner* atua como catalisador aumentando a velocidade de formação do clínquer. Segundo Dickie (1984) os compostos de cianeto contidos no SPL são completamente destruídos, as emissões gasosas foram as mesmas que quando não se empregou o SPL como combustível alternativo. Todos os fluoretos que se alimentaram no forno foram encontrados no clínquer (60 – 70%) e nas poeiras recicladas (30 – 40%).

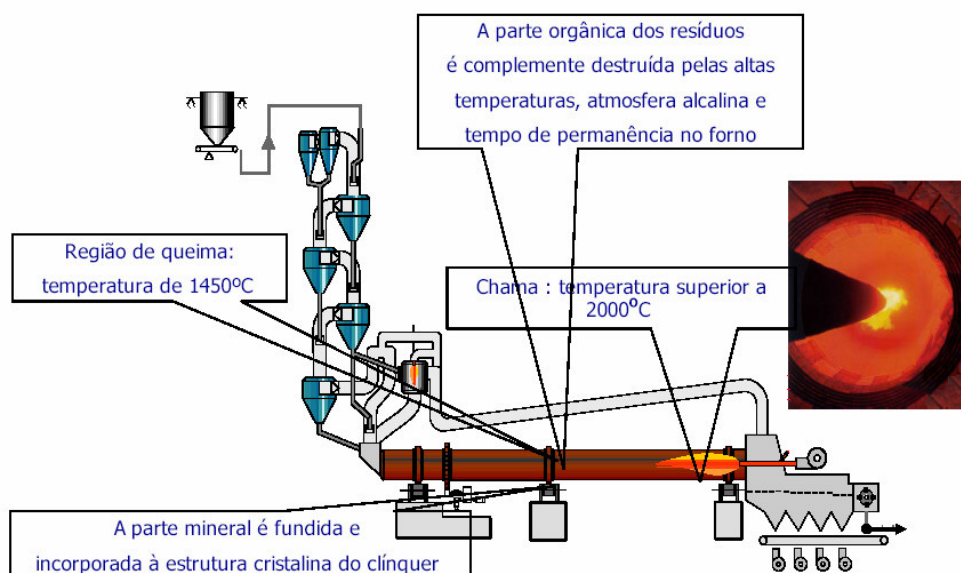


Figura 18. Fluxograma do co-processamento de SPL em fornos de clínquer

As companhias cimenteiras reportaram que a produção não foi alterada, e que as propriedades e composição química do produto (clínquer/cimento) estiveram dentro das especificações requeridas. (Dickie, 1984 e 1986; Cencic *et al.* 2003)

Bush (1986) realizou estudos em uma planta piloto, o autor reportou fatos distintos aos que foram reportados por Dickie (1984) e (1986), assinalou que os compostos de cianeto do SPL não foram totalmente destruídos, que foram detectados fluoretos nas emissões gasosas e que as impurezas nos produtos foram elevadas.

O co-processamento do SPL em fornos de clínquer tem algumas desvantagens, principalmente, devido a fatores econômicos, pois muitas das empresas produtoras de alumínio primário ficam a grandes distâncias das empresas cimenteiras tornando economicamente inviável o transporte do resíduo para ser co-processado.

No Brasil a Resolução CONAMA N° 264, do 26 de agosto de 1999, permitiu aos fabricantes de cimento licenciados co-processar o *spent potliner* em seus fornos de clínquer. Assim algumas empresas produtoras de alumínio primário estão co-processando o SPL (primeiro e segundo corte) em fornos rotativos de produção de clínquer. A taxa de co-processamento de SPL no clínquer é baixa da ordem de 0,25 – 0,75% de SPL/ton de clínquer, este valor depende do teor de flúor no SPL.

4.7.

Custos de gerenciamento do *spent potliner*

Os custos unitários usados para avaliar o impacto econômico do gerenciamento de resíduos sólidos são apresentados na Tabela 12.

Os custos são consistentes com os regulamentos padrões no tratamento de SPL de 1998 da EPA (EPA, 2000). Os custos dos britadores e dos moinhos de martelo foram calculados baseando-se nos custos proporcionados pelo fornecedor, Nordberg; além disso, tem-se assumindo 10 anos de vida do equipamento, 20 anos de vida da planta e 30 por cento de margem de utilidades.

Em 1996, uma planta projetada para tratar 36ton/dia foi construída em Paducah, Kentucky, pela DOE (Departamento de Energia dos Estados Unidos) a um custo de US \$11,6 milhões (EPA, 2000).

Tabela 12. Custos relacionados ao tratamento de SPL

Método de gerenciamento	Custo unitário (US\$/ton)
Tratamento térmico <i>off-side</i> (Reynolds, Gun Springs, Arkansas)	\$200 - \$500
Armazenagem <i>off-site</i> (Chem Waste Management, Oporlliam, Oregon)	\$245 Tratamento = \$80 Disposição = \$80 Armazenamento = \$85
Britadores (assume-se uma de cada unidade) (estimado a partir de preços comerciais) 1 - 30" x 42" britador de mandíbulas (150 hp motor) 1 - 78" x 40" moinho de impacto (150 hp motor)	Mesmo preço por unidade: 5,000 tpa = \$47/ton/unidade 10,000 tpa = \$39/ton/unidade 85,000 tpa = \$25/ton/unidade
Moinho de martelo (10,000 tons/ano; +200 malha a 1" tamanho inicial)	Preço por unidade: 5,000 tpa = \$79/ton 55,000 tpa = \$45/ton
Transporte (sólido)	\$683,33 carga mínima \$2,41/milhas: 200-299 mi. \$1,87/milhas: 1.000+ mi.
Incineração <i>off-side</i>	\$650/ton - \$1 300/on
Vitrificação <i>off-side</i> (ground solid) ECHOS (vitrificação <i>in situ</i>) NHW <i>Vitrification System</i> (3,000 tons/ano) Custo Capital (\$1,000,000) Custos operacionais (\$150/ton - \$300/ton)	Assume-se \$300/ton \$300/ton \$240 - \$430/ton
<i>GeoMelt Vitrification</i>	\$370 - \$420/ton
Custos analíticos	
Cianeto (TCLP*)	\$82/teste
Cianeto total	\$22/teste
Fluoreto TCLP	\$74/teste

*Toxic characteristic leaching procedure. (EPA , 2000)