

8 APRESENTAÇÃO E ANÁLISES DOS RESULTADOS

8.1. Gerenciamento dos revestimentos gastos de cuba

A Valesul Alumínio S.A., empresa do grupo Companhia Vale do Rio Doce, possui uma linha com 216 cubas com anodos pré-cozidos distribuídas em duas salas operando, atualmente, com uma corrente média de 167 kA. A Valesul é responsável por 6% da produção total de alumínio primário no Brasil. O *spent potliner* na Valesul pode ser gerado da recuperação do catodo de uma cuba levemente danificada, gerando cerca de 7ton de SPL ou da demolição total do catodo, gerando 70ton de SPL. A taxa de geração de SPL é de 300ton/mês ou 37-40kg de SPL/ton de Alumínio primário produzido.

O projeto das cubas da Valesul, inicialmente feito pela Reynolds, era composto apenas de bloco catódico, pasta catódica e alumina. Este projeto é conhecido como cuba P-19. A Figura 28 mostra o perfil do revestimento de uma cuba P-19.

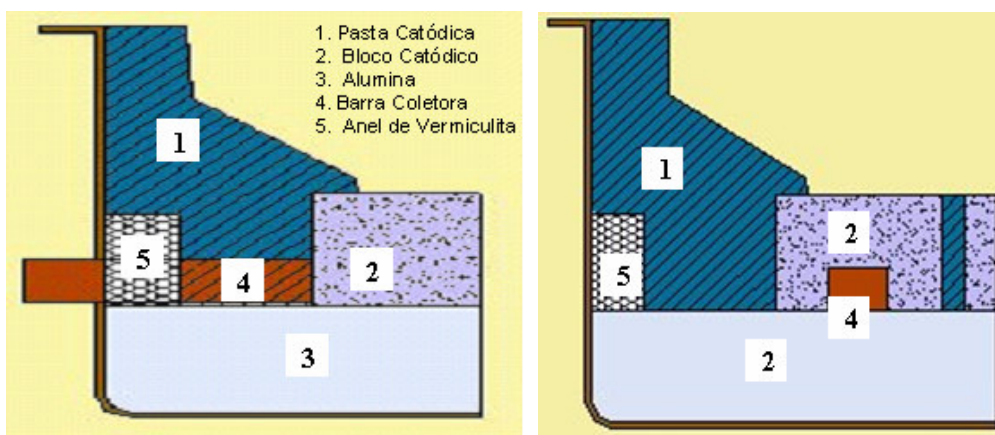


Figura 28. Perfil do Revestimento de uma cuba Reynolds P-19 (lateral e transversal) – Valesul

Em 2001, a Valesul iniciou um novo projeto de revestimento de cuba, denominada J-20, utilizando tijolos refratários no fundo em substituição da alumina e carbetto de silício nas laterais diminuindo a quantidade de pasta catódica. Estas mudanças foram realizadas visando uma melhor troca térmica e melhor voltagem de operação da cuba, que reflete num menor consumo específico de energia. A Figura 29 mostra o perfil de uma cuba J-20.

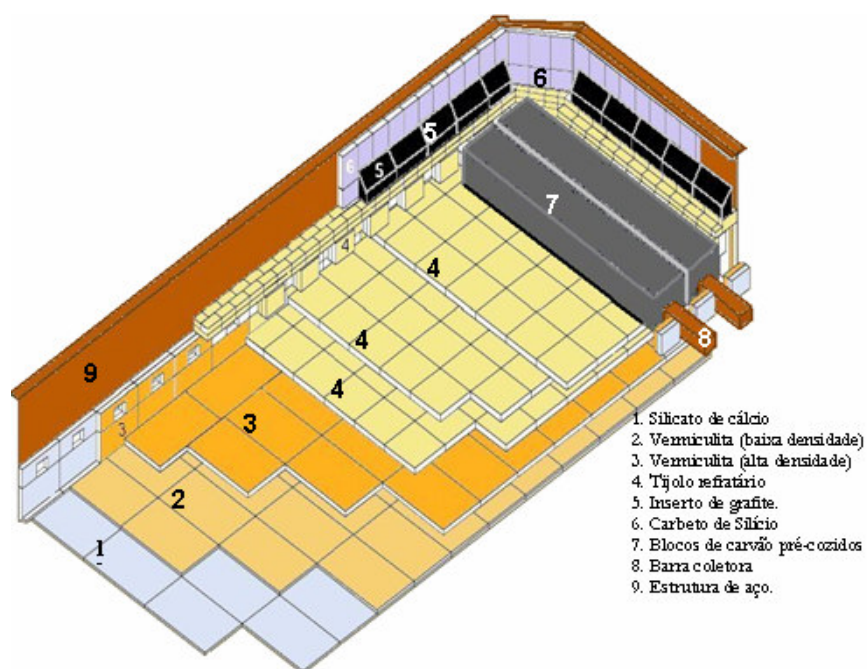


Figura 29. Perfil do revestimento de uma cuba J-20 - Valesul

A substituição destes materiais alterou o peso e o tipo de *spent potliner* gerado. A Tabela 14 apresenta os materiais constituintes e o peso unitário de cada material nas cubas J-20 e P-19.

No passado, a Valesul buscando alternativas ambientalmente corretas, estocou o SPL com todas as suas partes juntas. No presente trabalho, para realizar a caracterização do SPL foram realizadas análises físico-químicas de cada parte dos materiais da cuba visando desenvolver novas formas econômicas e ambientalmente corretas de reciclá-los. Atualmente, o SPL da Valesul é destinado para ser co-processado em fornos de clínquer, constituinte ativo do cimento, onde é alimentado com uma taxa de 0,25–0,75% de SPL no combustível dos fornos, dependendo do teor de flúor.

Tabela 14. Peso unitário de cada material por cuba

	J-20	P-19
MATERIAL	Kg	kg
Silicato de cálcio	501	0
Vermiculita de baixa densidade	674	600
Vermiculita de alta densidade	3635	0
Tijolo refratário SF	19410	0
Refratário de alta densidade	380	0
Tijolos de carbeto de silício	3000	0
Insertos de carbono	1175	0
Argamassa refratária - SiC	300	0
Concreto de vedação - SiC	175	175
Alumina	371	16000
Pasta de socagem	5000	13000
Bloco catódico amorfo	11500	11500
Barra coletora	11800	11800
Ferro fundido	3800	3800
Chapa de aço de 6mm	0	600

O processo de demolição de uma cuba é realizado com rompedor hidráulico de alta potência e a separação física dos diversos componentes do catodo é difícil. Com o objetivo de avaliar as frações do resíduo durante a demolição, este foi dividido em dois cortes. O primeiro corte refere-se à parte carbonácea do catodo, esta fração representa 40% na cuba J-20 e 60% na cuba P-19. O segundo corte refere-se à parte refratária, e que representa 60% na cuba J-20 e 40% na cuba P-19. Na Figura 30 se apresenta uma fotografia da desmontagem de uma cuba danificada, após ter sido retirado o banho eletrolítico e o alumínio metálico.

**Figura 30.** Fotografia de uma cuba eletrolítica danificada

Uma cuba pode ter sua produção paralisada por dois motivos: baixa eficiência de produção ou falha prematura do revestimento. Quando uma cuba tem uma falha prematura se realiza uma operação chamada de autópsia, mediante esta operação se procura determinar as causas que provocaram a falha. Na Figura 31 se apresenta a fotografia da autópsia de uma cuba que teve sua produção paralisada.



Figura 31. Fotografia da autópsia de uma cuba eletrolítica danificada

Segundo a NBR 10004, o *spent potliner* é classificado como resíduo perigoso (K088) por conter quantidades apreciáveis de cianeto complexos. Os cianetos são formados pela reação do carbono (bloco catódico), nitrogênio (ar) e sódio (banho infiltrado nos blocos). Assim a maior parte dos compostos de cianeto se encontra na fração carbonosa do resíduo. Os organismos de controle ambiental, como a *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos, classificam somente a fração carbonosa do *spent potliner* como resíduo perigoso, indicando que a fração refratária pode ser segregada ou co-disposta. (Chamania, 2000)

A Tabela 15 mostra as características físico-químicas dos dois cortes. Observar-se que a fração carbonácea do catodo (primeiro corte) tem alto poder calorífico (16 MJ/kg) e, portanto pode ser utilizado como combustível substituto parcial em processos de combustão. Além disso, o cianeto é facilmente oxidado em temperaturas maiores que 650°C. Porém, se o SPL for utilizado em processos de combustão em altas temperaturas, e/ou em altas taxas de alimentação, o teor fluoreto

nos gases de saída será elevado e será necessário que os gases sejam tratados para recuperar os fluoretos volatilizados, para que as emissões gasosas cumpram com os limites máximos permissíveis estabelecidos pelos organismos de controle ambiental. O método mais usado em escala industrial é a recuperação de fluoretos mediante reação com alumina. Na Tabela 15 aprecia-se também que o primeiro corte é a fração onde se encontra o cianeto em elevadas concentrações, enquanto que na fração refratária esta quantidade é muito menor. Os cianetos encontrados no segundo corte se devem principalmente à pequena fração de material carbonáceo aderido no material refratário, material que não se conseguiu separar durante a segregação do primeiro e segundo cortes. Observa-se na Tabela 15, que o segundo corte (fração refratária) tem 4,97% de carbono.

Tabela 15. Composição química dos cortes do SPL.

Composição	Unidade	Primeiro Corte (Material carbonáceo)	Segundo Corte (Material refratário)
S	%	0,26	0,02
C	%	58,66	4,97
H	%	0,08	0,08
N	%	0,75	0,17
Na ₂ O	%	16	23,25
K ₂ O	%	0,1	0,2
Cl	%	0,29	0,03
F	%	11,64	21,8
CN	mg/kg	1088,2	185,09
PCS	MJ/kg	16	0,21

Baseando-se nas análises de composição química dos materiais do SPL de primeiro e segundo cortes foi realizada a caracterização conforme a NBR 10004. A caracterização foi feita, separadamente, para cada parte do SPL e os resultados da classificação deste resíduo são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Classificação do SPL conforme a NBR 10004.

Material	Classificação NBR 10004
Alumina P-19	I
Bloco Carbonáceo	I
Borra de Alumínio	IIA
Tijolo Refratário	IIA
Carbeto de Silício	IIA

Como mostrado na Tabela 16, apenas o primeiro corte do SPL e a alumina (cuba P-19) são caracterizados como Resíduo Classe I (resíduo perigoso).

O processo de separação física das frações de carbono e refratária não é simples, envolve pessoas e máquinas e exposição de risco à saúde. Por este motivo é comum fazer a mistura dos dois tipos de resíduos – perigosos com não perigosos e, portanto é assumido, após a mistura, que todo o resíduo é Classe I. O custo de separação do SPL pode ser comparado com o custo de não separar e enviar para co-processamento em fornos de cimento.

Atualmente, na Valesul as duas partes do SPL estão sendo segregadas operacionalmente (Fig. 32). A parte refratária é composta por tijolos de carbeto de silício (SiC) os quais retornam para montagem de outra cuba ou são vendidos, os tijolos refratários são vendidos para a indústria de refratários, e a alumina e o banho eletrolítico (alto teor de flúor) estão sendo britados e retornam como matéria-prima no processo de redução. Com esta segregação o SPL remanescente, o qual possui teores menores de flúor, pode ser consumido com maior taxa na indústria de cimento.



Figura 32. Classificação do *spent potliner* primeiro corte (esquerda) e segundo corte (direita)

Com base nos altos potenciais de reciclagem e reutilização dos materiais das cubas eletrolíticas, na Valesul foi definida a área de resíduos como uma área de produção, aumentando o número de pessoas trabalhando para fazer a segregação dos materiais.

A classificação e segregação do SPL permitiram à Valesul a recuperação e reutilização deste resíduo, manifestando-se em ganhos econômicos estimados na ordem de R\$600000/ano e ganhos ambientais, observados na redução da geração de SPL na ordem de 4%.

8.2.

Caracterização dos revestimentos gastos de cuba

O *spent potliner* de primeiro corte (fração carbonácea) foi caracterizado por análises químicas, microscopia ótica, MEV/EDS, difração Raios-X e análise TG.

8.2.1.

Composição química

As análises químicas do SPL de primeiro corte são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17. Composição química do SPL de primeiro corte

Elemento	Unidade	Valor
Carbono	%	59,7
Fluoreto total	%	22,39
Cianeto total	mg/kg	93,73
pH		10,90
PCS	MJ/kg	16

O teor de cianetos encontrado no SPL analisado foi muito menor dos valores usuais ($>1000\text{mg/kg}$) e dos valores reportados na literatura ($300\text{-}9000\text{mg/kg}$), sugere-se que isto se deve ao elevado teor de fluoretos, pois o teor de cianetos no SPL é inversamente proporcional ao teor de criolita. O elevado teor de fluoretos observado indica que o SPL utilizado seria oriundo de um bloco com mais de 1000 dias de operação e/ou o SPL seria oriundo de blocos da parte central-inferior da cuba (região com altas temperaturas e rica em criolita) e/ou o SPL seria oriundo da seção danificada da cuba onde a penetração do banho eletrolítico teria ocorrido com maior intensidade.

O valor de pH do SPL é altamente alcalino e está dentro da faixa (10 – 12,1) reportada por outros autores (Cooper *et al.* 2006; Silveira *et al.* 2002; Saterlay *et al.* 2000). O teor de carbono do SPL utilizado neste trabalho mostra que a operação de separação e classificação dos cortes do SPL foi realizada com alta eficiência, permitindo ter um resíduo com elevado poder calorífico.

8.2.2. Microscopia ótica

As imagens obtidas no microscópio ótico da fração carbonácea do *spent polliner*, são apresentadas nas Figuras 33 e 34.

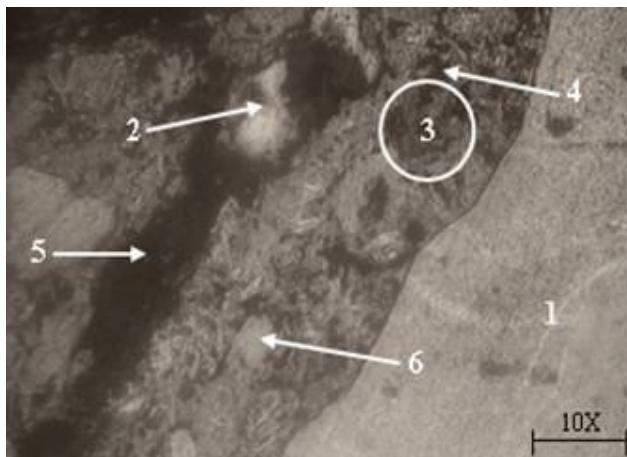


Figura 33. Micrografia de uma partícula de SPL de primeiro corte

Na Figura 33, observa-se a imagem típica de uma fração carbonácea de um bloco catódico danificado, onde:

- 1: Partícula de antracito.
- 2: Banho eletrolítico infiltrado no bloco catódico.
- 3: Pasta de catódica.
- 4: Porosidade na pasta catódica.
- 5: Trincas.
- 6: Material de enchimento da pasta (coque ou antracito, grafite).

Os blocos catódicos usados na Valesul são do tipo amorfo (antracito), este tipo de blocos é resistente à abrasão, porém a impregnação de sódio é maior. Na Figura 33, a seção 1 representa uma partícula de antracito, esta é uma seção uniforme e compacta em comparação com as outras. A pasta catódica, também conhecida como pasta de socagem é representada pelo número 3, esta é feita de antracito ou coque, piche e/ou resinas. Devido às elevadas temperaturas (960°C) em que as cubas são operadas a pasta se torna porosa, embora a porosidade também dependa da granulometria do material de enchimento. Através da porosidade da pasta e do bloco ocorrem as primeiras impregnações do banho. A formação das trincas nos blocos ocorre pelas tensões ocasionadas pela absorção do sódio. Através das trincas também ocorre a penetração do banho eletrolítico, como é mostrado na seção designada com

o número 2. Na Figura 34, pode-se apreciar mais claramente o banho eletrolítico infiltrado entre uma trinca formada no bloco de antracito, onde:

- 1: Partículas de antracito.
- 2: Banho eletrolítico infiltrado no bloco catódico.

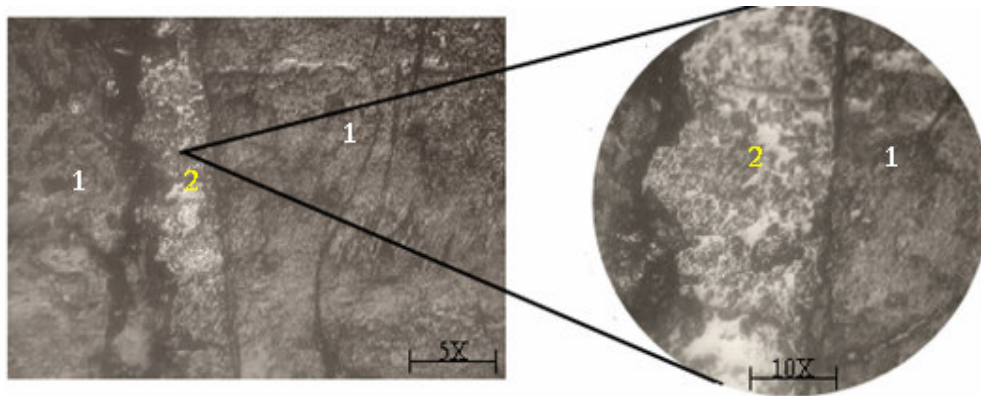


Figura 34. Micrografia de SPL de primeiro corte com infiltração de banho eletrolítico

8.2.3. MEV/EDS

Na caracterização via microscopia ótica se observou algumas fases infiltradas na fração carbonácea (bloco amorfo), estas fases foram indicadas de forma geral como banho eletrolítico. Mediante as análises de MEV/EDS confirmou-se que as fases identificadas efetivamente eram penetrações do banho e obtiveram-se as análises elementares destas fases cristalinas.

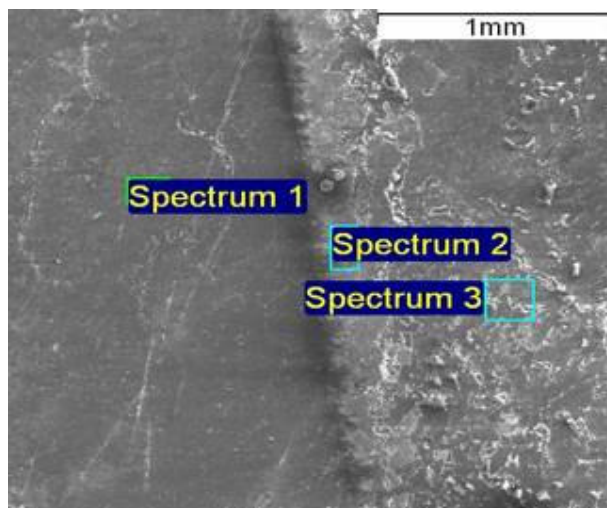


Figura 35. Micrografia de SPL

A Figura 35 apresenta a micrografia de uma fração da superfície do *spent potliner* de primeiro corte. Nesta figura pode se observar que a morfologia desta fração é heterogênea, apresentando três tipos de seções diferentes, designadas como *spectrum 1, 2 e 3*, onde: 1) superfície lisa e de cor homogênea, 2) superfície em relevo e 3) superfície rugosa e de cor heterogênea, manchas brancas. As três seções foram selecionadas para fazer análise por EDS.

A Figura 36 apresenta a análise química elementar do *spectrum 1*, aprecia-se que esta fração do SPL é principalmente carbono, mas também se encontraram em pequenas quantidades a presença dos principais elementos do banho, sódio, flúor e alumínio; além de silício. Mostrando que a penetração do banho eletrolítico nesta fração teria ocorrido através da porosidade do bloco carbonoso.

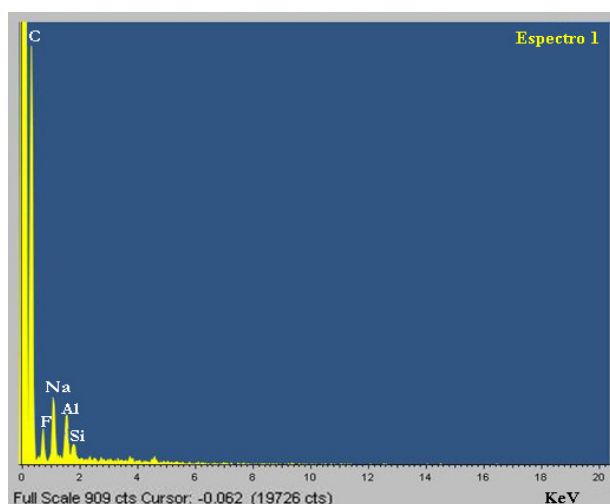


Figura 36. Análise elementar por EDS do SPL - *spectrum 1*

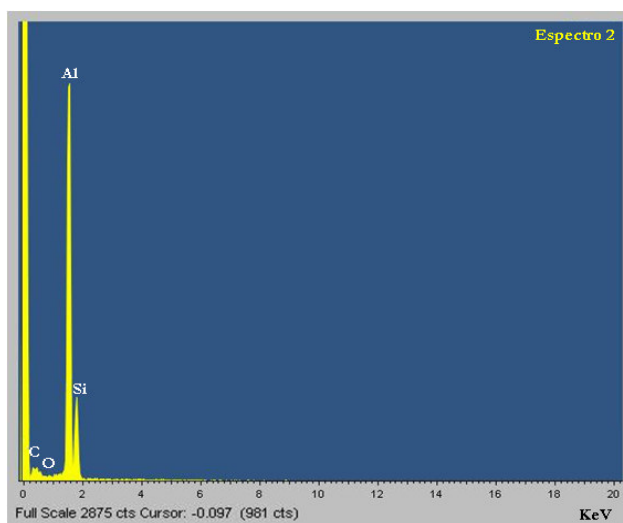


Figura 37. Análise elementar por EDS do SPL - *spectrum 2*

A análise química elementar do *spectrum 2* é apresentada na Figura 37, basicamente esta seção é alumínio e em menor quantidade silício, carbono e oxigênio, pela morfologia desta seção a infiltração do alumínio, teria ocorrido através de uma trinca formada no bloco de carbono. Isto indica que a fração do SPL analisada, seria uma seção de um bloco da parte inferior da cuba, lugar onde se deposita o alumínio metálico produzido no processo Hall - Héroult.

A Figura 38 apresenta a análise química elementar do *spectrum 3*. Nesta seção principalmente se encontra carbono e em menor quantidade Na, F, Al e Ca.

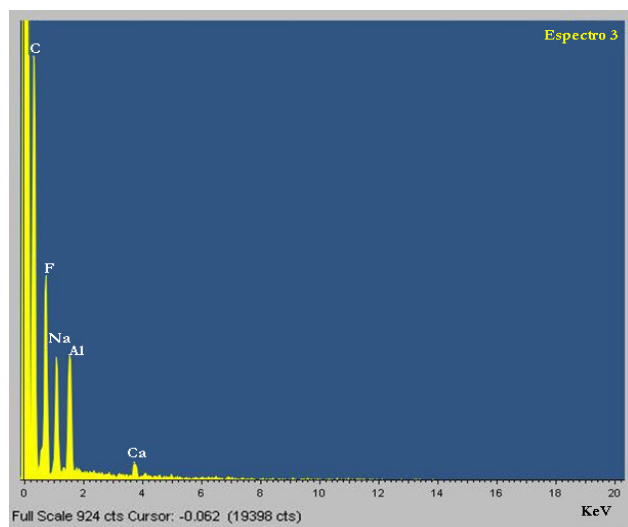


Figura 38. Análise elementar por EDS - *spectrum 3*

A Figura 39 apresenta a magnificação da seção do *spectrum 3* da micrografia do SPL (Fig. 35). Esta análise foi feita com o propósito de realizar uma melhor avaliação da morfologia e identificar com maior precisão os elementos químicos contidos nas fases cristalinas de cor branca. Na Figura 39 observa-se, principalmente, a presença de duas frações (1) lisa de cor cinza (*spectrum 1*) e (2) rugosa de cor branca (*spectrum 2 e 3*). Ao redor das fases de cor branca observa-se a estrutura danificada do bloco de carbono e trincas, através das quais teria acontecido a penetração do banho eletrolítico.

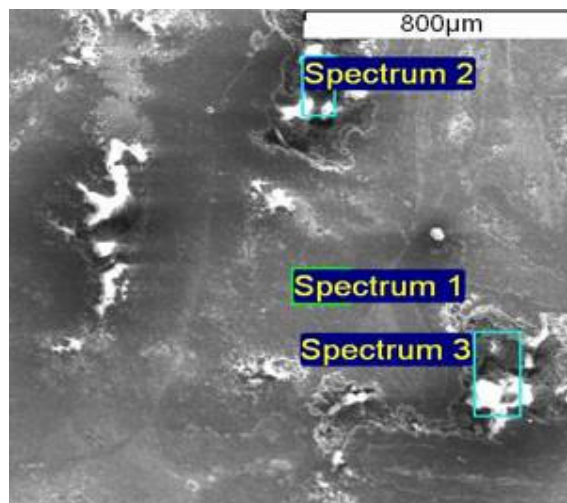


Figura 39. Micrografia de SPL

A análise química elementar (EDS) do *spectrum 1* está apresentada na Figura 40, está é principalmente carbono com pequenas quantidades dos elementos do banho eletrolítico (Na, F, Al e Ca) que teriam penetrado através da porosidade do bloco. A Figura 41 apresenta a análise química elementar por EDS do *spectrum 2 e 3*. Segundo a análise, os principais elementos contidos nesta fase (cor branca) são F, Na, Al, e em pequenas quantidades Ca e Fe. O carbono que aparece na análise química (EDS), corresponde ao carbono do bloco que está ente as partículas da fase cristalina de cor branca da área que foi selecionado para realizar a análise.

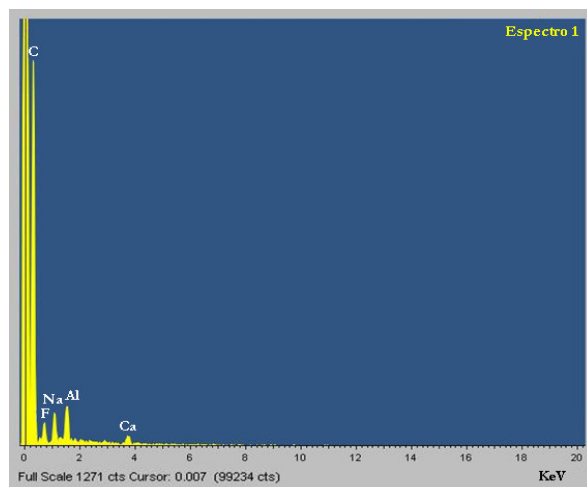


Figura 40. Análise elementar por EDS - *spectrum 1*

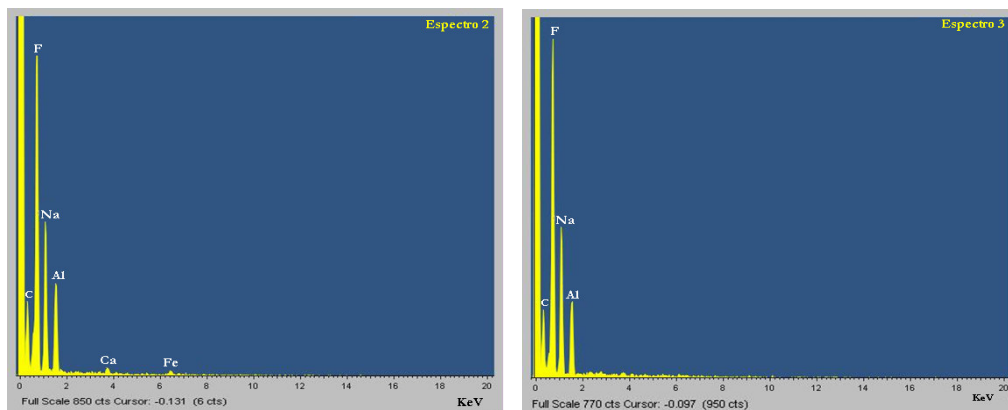


Figura 41. Análise elementar por EDS da segunda seção - *spectrum 2 e 3*

Através das análises de MEV/EDS se identificou dois mecanismos através dos quais ocorre a penetração do banho eletrolítico nos blocos catódicos durante o processo de redução da alumina (processo Hall - Héroult), estes foram, através da porosidade dos blocos e através das trincas formadas durante a operação da cuba. Os principais elementos químicos encontrados foram F, Na, Al e em menor proporção Ca, Fe, e Si. Assim os principais compostos impregnados, seriam Na_3AlF_6 , alumínio metálico e NaF.

8.2.4. Difração de Raios-X

O difratograma de Raios-X (DRX) que consta na Figura 42 apresenta os principais compostos presentes no *spent potliner* de primeiro corte.

Segundo o difratograma (Fig. 42) o principal elemento químico presente no SPL é carbono, em menores proporções encontra-se compostos como, NaF, Na_3AlF_6 , CaF_2 e SiO_2 . Os compostos encontrados em menores proporções são os principais componentes do banho eletrolítico, os quais penetraram no bloco catódico (carbono) através da porosidade e trincas. Conforme o indicado nas análises de MEV/EDS.

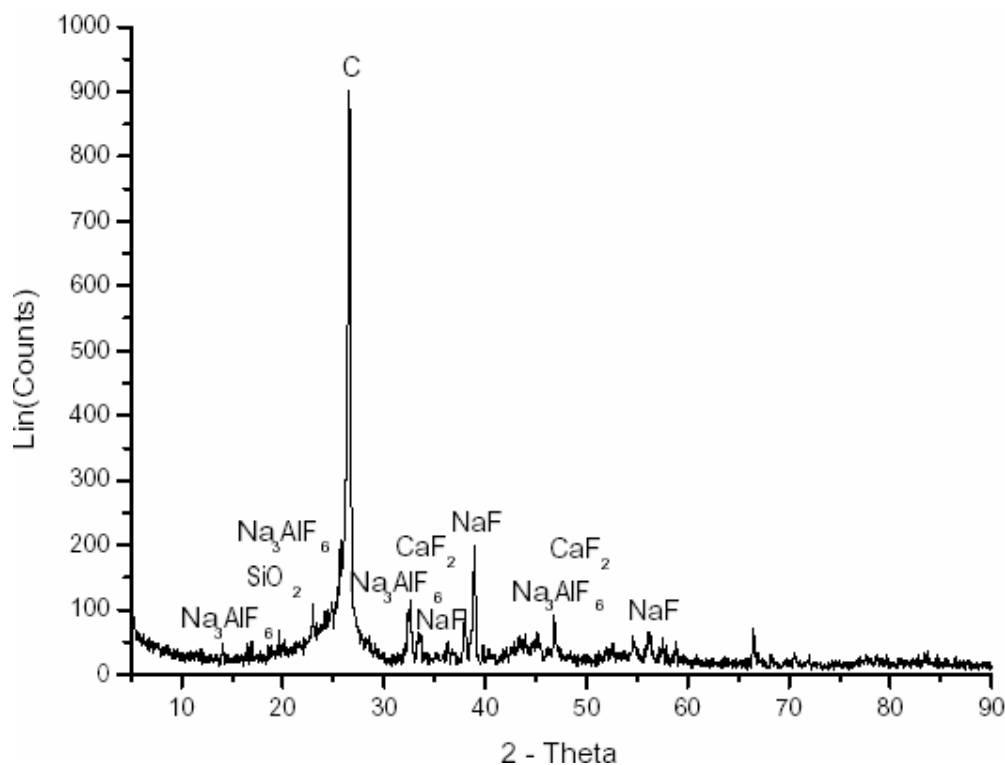


Figura 42. DRX do *spent potliner* de primeiro corte

8.2.5.

Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas vêm sendo amplamente usadas na caracterização de diversos materiais combustíveis, como carvão, biomassa, resíduos municipais, coque de petróleo entre outros (Soares *et al.* 1997). Estes estudos são realizados para determinar, análise aproximada (umidade, cinzas, voláteis), temperatura de ignição, cinética da pirólise, cinética da combustão, etc.

Existem vários fatores que influenciam nos resultados de uma análise termogravimétrica, tais como os relacionados ao instrumento (taxa de aquecimento, atmosfera, forma do forno e porta-amostra) e também os relacionados à amostra (solubilidade dos gases na amostra, quantidade de amostra, tamanho de partícula, condutividade térmica, entre outros).

No presente trabalho, foi possível realizar somente uma análise TG devido à elevada quantidade de compostos reativos contidos no SPL. Estes ocasionaram a contaminação do cadinho mesmo sendo de platina. O cabo (de platina) que sustenta

a porta-amostra também foi danificando. Ensaios adicionais poderiam por em risco a integridade do equipamento, assim por precaução se evitou realizar mais experimentos.

A análise termogravimétrica foi desenvolvida em três etapas. A primeira foi desenvolvida entre 60°C e 600°C. A Figura 43 mostra a curva de perda de massa (TG) e a primeira derivada (DTG), da primeira etapa. A curva Diferencial Termogravimétrica (DTG) permite apreciar mais claramente as diferentes etapas pelas quais atravessa a amostra durante o processo, visto que nestas curvas aparece representada na forma de picos.

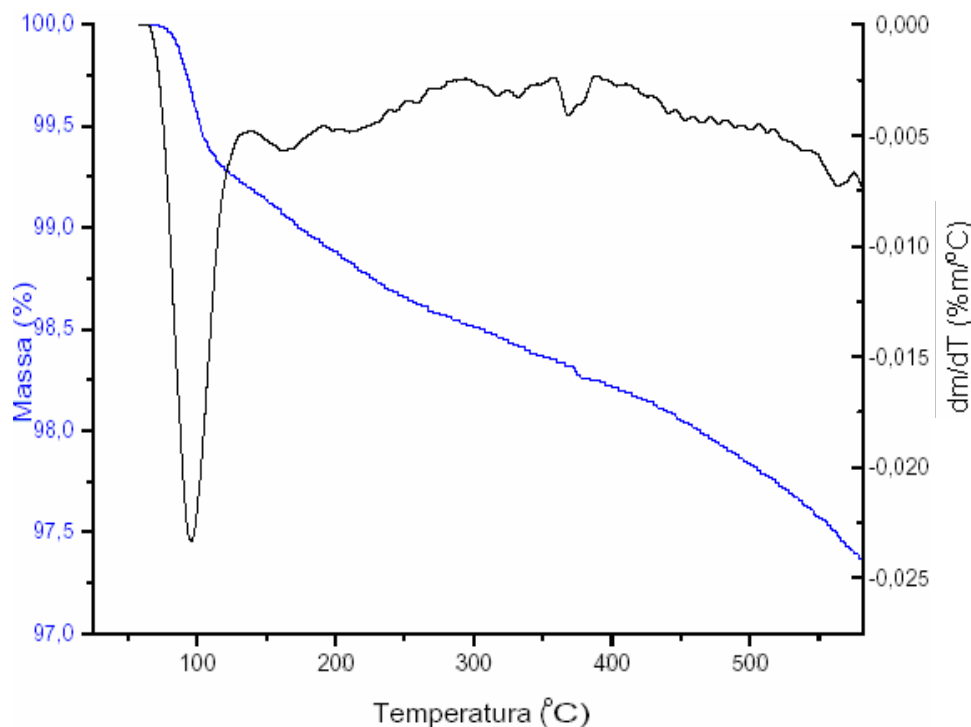


Figura 43. Curvas da análise TG e DTG do SPL, primeira etapa ($T=60 - 600^{\circ}\text{C}$, $V_{Ar}=50\text{mL/min}$)

Segundo a curva da análise TG e DTG da primeira etapa (Fig. 43), pode-se apreciar que a perda de massa nesta etapa foi de 2,68% da massa inicial, dos quais 1,34% da massa inicial foram perdidos em temperaturas entre 90°C e 250°C. Na curva de DTG, observa-se que o maior pico está próximo dos 100°C, indicando que a perda de massa mais abrupta foi, principalmente, função da perda de umidade livre. Na composição química do *spent potliner* observa-se uma quantidade apreciável de

compostos higroscópicos, que têm a tendência de captar umidade do ar. O segundo pico observado foi aproximadamente a 380°C, este foi devido ao desequilíbrio no sistema de alimentação do gás, e não à volatilização ou decomposição de algum composto contido no SPL. A quantidade de massa perdida entre 250 – 600°C é, principalmente, função da decomposição de alguns compostos orgânicos, oriundos da pasta catódica. A perda de massa na primeira etapa foi relativamente pequena, o que mostra que o teor de compostos voláteis no *spent potliner* é baixo e a maior parte deles seria água da umidade livre.

A segunda etapa foi desenvolvida entre 600 e 900°C. No caso da análise TG do *spent potliner*, a temperatura máxima (900°C) foi selecionada levando em conta, principalmente, dois critérios. Primeiro, em temperaturas maiores que 900°C potencializa-se a volatilização de compostos de flúor, os quais poderiam danificar seriamente o equipamento, assim trabalhando nesta temperatura procurou-se minimizar a volatilização de fluoretos. No segundo critério considerou-se que no reator de gaseificação de leito cruzado (Termoquip) as temperaturas típicas atingidas na câmara de reação estão na faixa dos 900°C.

Na segunda etapa, usou-se um gás oxidante (oxigênio) com uma vazão de 50mL/min. A troca de gás inerte para oxidante, foi realizada manualmente quando a temperatura atingiu 590°C, de forma tal que quando a amostra atingisse 600°C, a atmosfera seria de oxigênio e a operação seria estável. Esta operação de troca de gases ocasionou um distúrbio nos dados coletados entre 590 e 600°C, assim para a construção das curvas de TG e DTG das duas primeiras etapas estes dados foram omitidos.

Segundo os dados da análise de TG, a segunda etapa foi onde ocorreu a maior perda de massa (Fig. 44), 68% da massa inicial. A percentagem de massa perdida acumulada, da primeira e segunda etapa, foi de aproximadamente 71%. Segundo a análise da curva de DTG, observa-se que a temperatura em que inicia abruptamente a perda de massa é aproximadamente em 610°C. Nesta etapa existe um único grande pico (curva DTG), que está localizado entre 610 – 730°C. A grande quantidade de massa perdida é devida principalmente à combustão da fração carbonácea do *spent potliner*, mas nesta etapa também poderia ter ocorrido a volatilização de alguns

compostos de flúor; além da destruição dos compostos de cianeto e HPAs. Como o teor de carbono no SPL usado neste teste é de 59,7% e o teor de voláteis é 2,68%, sugere-se que em temperaturas menores que 780°C o carbono teria sido completamente queimado.

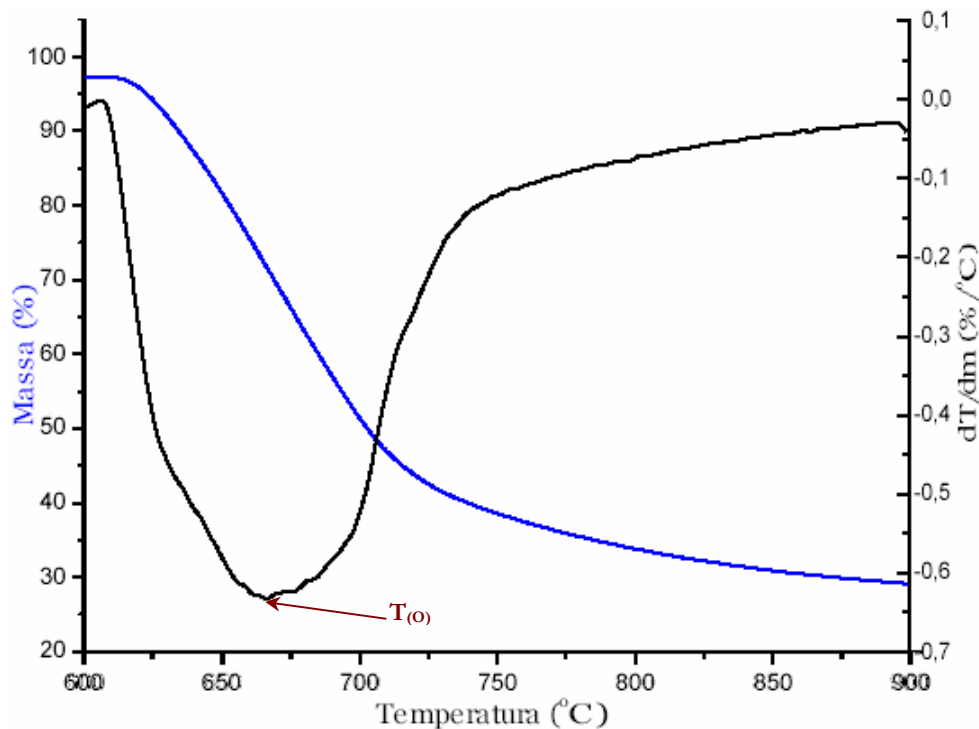


Figura 44. Curvas da análise TG e DTG do SPL, segunda etapa ($T = 600 - 900^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{O}_2} = 50 \text{ ml/min}$)

Courbariaux *et al.* (2004) realizaram análises TG do SPL, os autores reportam que a fase de volatilização inicia-se em 90°C e termina próximo dos 230°C , esta fase corresponderia à emissão de compostos voláteis, como dióxido de enxofre, metano e hidrogênio. A perda de massa reportada nesta etapa foi aproximadamente de 1%. A segunda fase iniciaria ao redor dos 350°C e terminaria em 800°C . Nesta fase a perda de massa teria sido somente de 14% da massa inicial da amostra, devido ao teor de carbono do SPL (menor que 14%) que eles usaram no teste. Os resultados encontrados neste estudo coincidem como os resultados reportados por Courbariaux *et al.* (2004).

Segundo Hooker (2005) a temperatura de oxidação (T_o) é definida como aquela temperatura onde ocorre a maior taxa de perda de massa (dm/dT_{max}), no caso da combustão do *spent potliner* esta temperatura foi 666,31°C.

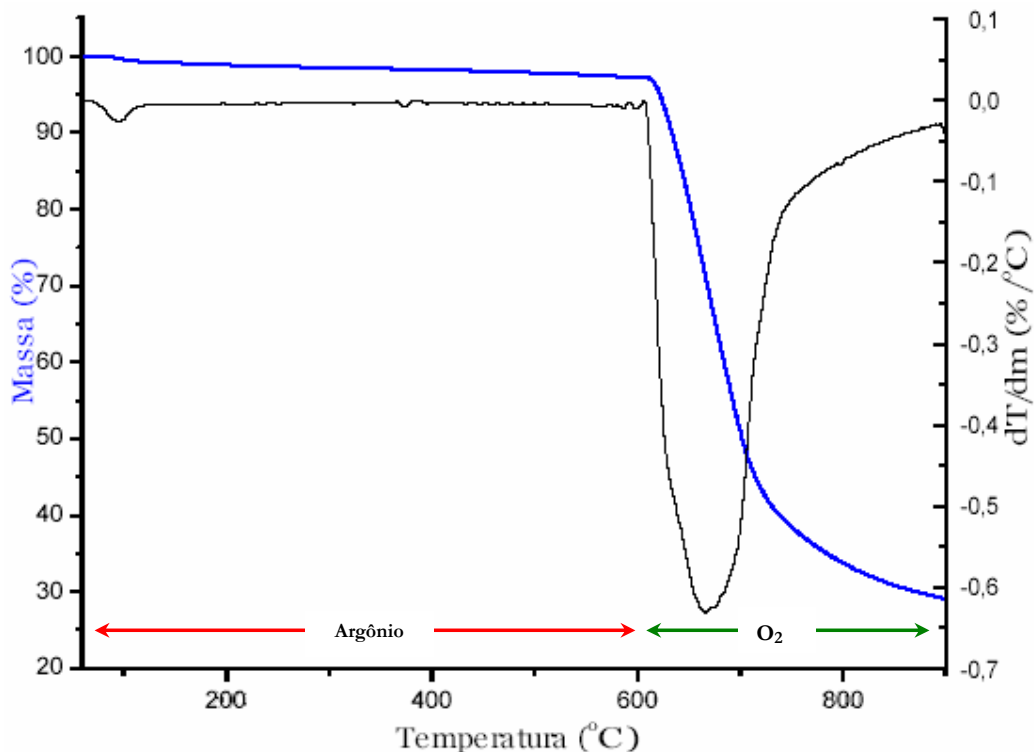


Figura 45. Curvas agrupadas da análise TG-DTG das duas primeiras etapas (Pirólises/ Combustão)

A Figura 45 apresenta as curvas de TG e DTG agrupando as duas primeiras etapas, observa-se que entre 60°C e 900°C existem principalmente dois picos, o primeiro aproximadamente em 100°C, como já foi dito, devido à perda de água da umidade contida no resíduo, e o segundo pico, muito maior, também já dito, este pico representa, principalmente, a combustão da fração carbonácea do resíduo. Na Figura 45, também pode se observar o distúrbio que ocorreu quando se fez a troca do argônio para o oxigênio entre 590 e 600°C.

A terceira etapa do teste foi isotérmica (900°C), esta foi desenvolvida para avaliar a evolução da perda de massa do *spent potliner* com o tempo de encharque. Nesta etapa a atmosfera também foi oxidante (oxigênio), e transcorreu por um período de 45 minutos. A perda de massa nesta etapa foi de 2,34% da massa inicial.

Sendo a metade de esta (1,17%) perdida nos primeiros 7 min. A massa perdida neste estágio (3) se deveria, principalmente, à volatilização de fluoretos. A perda de massa acumulada das três etapas da análise TG foi de 73,32% da massa inicial.

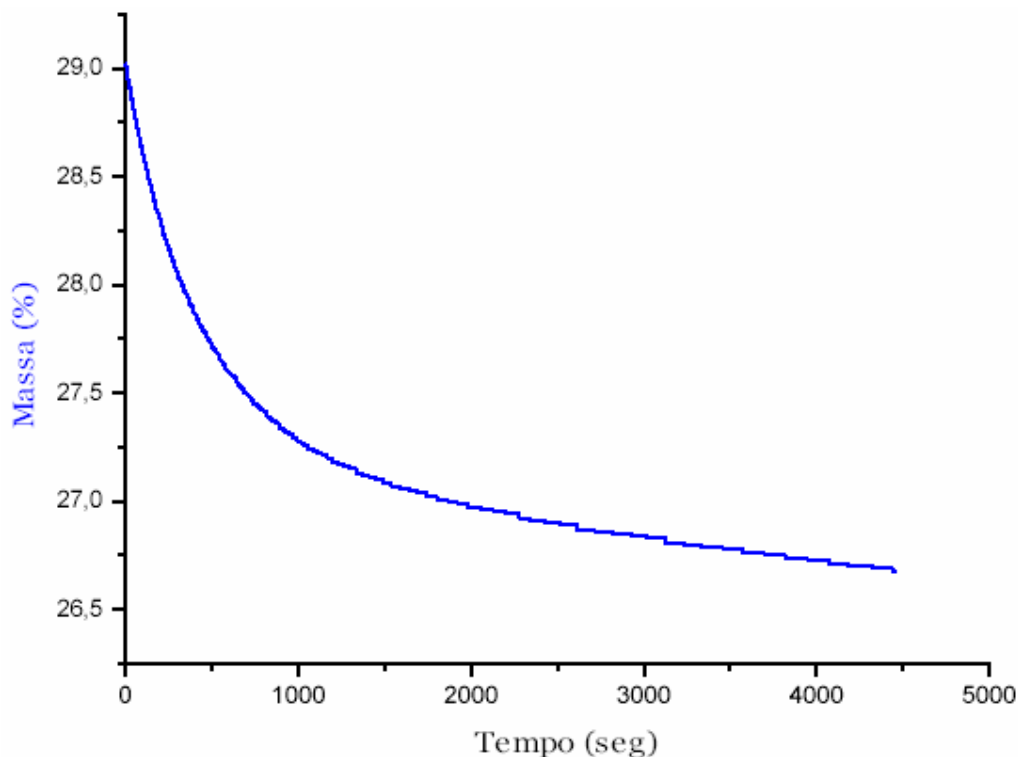


Figura 46. Curva de TG do *spent potliner* da etapa isotérmica (900°C)

8.3.

Gaseificação de SPL em reator GCC - escala piloto

Os testes de gaseificação no sistema GCC foram realizados como foi descrito no capítulo de Métodos, em um gaseificador de leito fixo de fluxo cruzado, tecnologia Termoquip.

O primeiro estágio para o processamento do resíduo foi a fragmentação manual para adequar o tamanho de partícula (7-10cm). O SPL de primeiro corte é um material muito duro e difícil de ser fragmentado. Este mesmo comportamento foi reportado por Young *et al.* (2001), que avaliaram a dureza relativa dos materiais constituintes do revestimento da cuba, indicando que com o tempo o material refratário perde dureza, enquanto com os blocos de carvão acontece o contrário.

Givens (1989) reporta valores de HGI para o SPL na faixa de 34 a 66, enquanto para um carvão (*Illinois*) o valor médio é de 45. *Hadrgrrove Grindability Test* é um teste para medir a facilidade com que um carvão é cominuído, este teste dá o número de HGI, que indica a dureza do material comparado com *U.S. Bureau of Mines Standards*. Baixos índices representam compostos duros, enquanto altos índices representam decréscimo na dureza relativa do material.



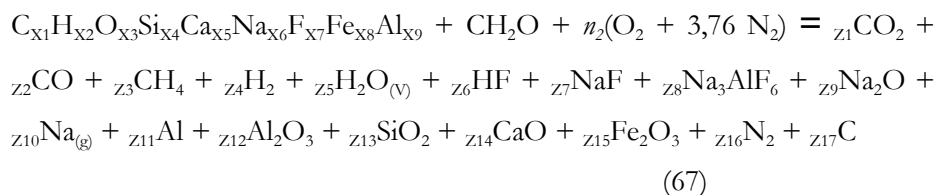
Figura 47. *Spent potliner* de primeiro corte usado no processo de gaseificação.

Na fragmentação do SPL observou-se a presença de lamelas de alumínio nos interstícios de algumas partículas do resíduo carbonoso (Fig.47). A presença do alumínio no SPL deve-se à infiltração do alumínio fundido (produzido no processo eletrolítico) pelas trincas geradas nos blocos catódicos durante o processo Hall - Hérault.

Foi observado também que algumas partículas do bloco catódico apresentaram material refratário grudado na partícula carbonácea (SPL de primeiro corte), estas pequenas frações do material refratário e as lamelas de alumínio são muito difíceis de ser separados durante a operação de desmontagem e classificação dos materiais da cuba danificada. Assim durante o processo de fragmentação não foram retiradas as lamelas de alumínio nem o material refratário, estes foram considerados parte dos constituintes típicos do SPL de primeiro corte.

A composição do SPL é complexa, apresenta uma grande quantidade de compostos reativos, tornando a sua combustão altamente complicada. A reação

global simplificada que ocorre no processo de gaseificação do *spent potliner*, usando ar como agente oxidante, seria a seguinte:



Onde o primeiro termo da esquerda representa a formula empírica do *spent potliner* (incluído a umidade), o segundo termo representa a formula simplificada da lenha (15% de umidade). Nesta formula só foram considerados os elementos químicos presentes em maiores quantidades. Alguns dos elementos químicos que não foram considerados na formula empírica desempenham um papel muito importante no processo de gaseificação, principalmente os compostos inorgânicos; alguns dos quais atuam como catalisadores nas reações de gaseificação, por exemplo, o potássio, cálcio entre outros.



Figura 48. Partículas de SPL sinterizadas na grelha

Segundo Rickman *et al.* (1988) e (1990) para obter a combustão estável do *spent potliner* se precisa de temperaturas maiores que 760°C, mas nesta temperatura muitas das partículas do *spent potliner* e das cinzas apresentam tendências à aglomeração. Este fenômeno foi observado no processamento *spent potliner* no sistema GCC, onde

algumas partículas do resíduo ficaram aderidas sobre a grelha do reator, como mostrado na Figura 48.

O teor de cinzas da lenha foi aproximadamente 1%, assim, no processo de gaseificação utilizou-se 270kg de lenha, portanto a quantidade de cinza gerada pela lenha foi de aproximadamente 2,7kg.



Figura 49. Cinzas do SPL gaseificado

A percentagem de gaseificação alcançada no processo GCC foi aproximadamente 21%. As principais causas da baixa conversão seriam o tamanho de partícula do SPL (7-10cm) alimentado e a formação de uma camada (branca) ao redor das partículas do SPL obstruindo a difusão do gás oxidante.

Como dito anteriormente a formação da camada e o tamanho de partícula (7-10cm) de alimentação do SPL foram as principais causas da baixa conversão (gaseificação) da fração carbonácea tratada no sistema GCC. Assim foi realizado um teste adicional no sistema GCC, escala piloto, com tamanho de partícula menor, entre 1–2,8mm. O SPL foi alimentado em sacos plásticos, os quais teriam derretido inicialmente e deixado vazar o material sobre o leito de madeira. Embora a conversão neste teste tenha sido maior que quando se trabalhou com partículas maiores (7-10cm), muita das partículas permaneceram ainda pouco atacadas, confirmando que o Gaseificador de Leito Fixo de Fluxo Cruzado não é apropriado para conseguir elevadas taxas de gaseificação do SPL. A principal causa da baixa conversão (nas partículas pequenas) deve-se ao baixo tempo de residência.

Baseando-se no fato que uma alta percentagem das partículas na faixa de 2mm foram totalmente convertidas, o reator mais apropriado para o tratamento do SPL, buscando conseguir altas taxas de gaseificação da fração carbonácea, seria um Gaseificador de Leito Fluidizado. Neste tipo de reator se teria maior contato entre o agente gaseificante e o SPL, e maior transferência de calor nas partículas.

8.3.1. Temperatura na câmara de combustão

Durante o experimento (gaseificação), mediu-se a variação da temperatura na câmara de combustão; antes, durante e depois da alimentação do SPL. Registrou-se um aumento da temperatura considerável, inicialmente de 860°C (sem adição de SPL), elevando-se para temperaturas superiores que 1250°C (depois a adição do SPL), como se apresenta na Figura 50.

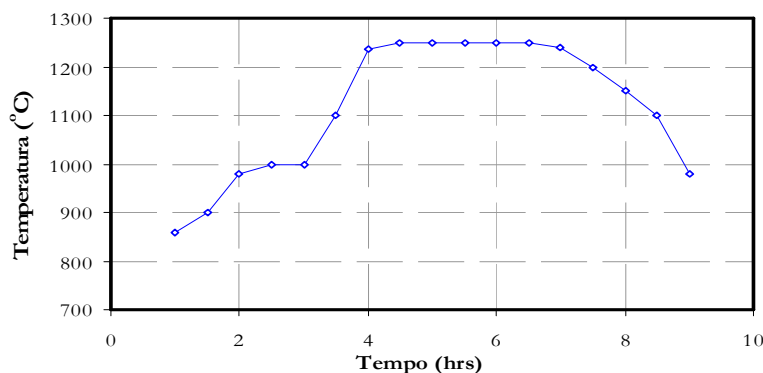


Figura 50. Variação da temperatura na câmara de combustão

Aproximadamente uma hora depois ter sido alimentado o SPL, reportou-se temperaturas superiores que 1250°C na câmara de combustão. 1250°C foi o valor máximo possível de medir com o termopar disponível para os testes, mas, segundo experiência do operador do reator, ter-se-iam atingido temperaturas maiores que 1300°C (Fig.51).

Em um processo convencional de gaseificação usando lenha como combustível e empregando o mesmo reator e as mesmas condições operacionais que foram utilizadas no processo de gaseificação do SPL, é possível atingir temperaturas máximas, na câmara de combustão, de 1100°C. Assim o aporte do SPL no poder

calorífico dos gases (CO , H_2 e C_xH_y) gerados durante o processo de gaseificação é relevante, produzindo temperaturas de aproximadamente 150°C superiores.



Figura 51. Fotografia da câmara de combustão durante o processamento do SPL.

O aumento do poder calorífico dos gases gerados durante a gaseificação do SPL, deve-se principalmente à reação entre a água da umidade da lenha e a fração carbonácea do SPL (*shift reaction* – reação 51), que aumenta a produção de gases combustíveis (CO e H_2), também se deve ao aporte calorífico da fração carbonácea do SPL (16 MJ/kg), e à presença de substâncias inorgânicas contidas no SPL, que se comportariam como catalisadores. A atividade catalítica das impurezas inorgânicas depende de fatores como, quantidade, dispersão, grau de contato, tamanho de partícula da substância catalítica na matriz do carbono. Assim a reatividade de carbonos ao CO_2 aumenta com o aumento do teor de CaO contido no carbono. Álcalis, alcalinos terrosos e metais de transição são as principais substâncias particularmente ativas na catálise da reação carbono- CO_2 (Lopes, 1992). Como foi mostrado na caracterização do SPL, este resíduo apresenta uma quantidade considerável de compostos alcalinos e alcalinos terrosos, os quais teriam atuado como catalisadores no processo de gaseificação, incrementando a reatividade do material combustível (SPL + lenha), gerando gases combustíveis com maior poder calorífico, fato que se viu registrado no aumento da temperatura na câmara de combustão.

8.3.2.

Caracterização das cinzas do processo GCC

As cinzas do processo GCC, foram caracterizadas por análises químicas, microscopia ótica, MEV/EDS e Raios-X.

8.3.2.1.

Composição química das cinzas

A composição química das cinzas geradas no processo GCC está apresentada na Tabela 18. As cinzas analisadas do testes com tamanho de partícula de 1-2,8mm foram aquelas que atingiram a conversão total. Observa-se que o teor de carbono é elevado, consequência do baixo grau de gaseificação do SPL. Nas cinzas ainda encontra-se cianeto, indicando que este não foi totalmente destruído, esta discussão será apresentada mais adiante.

Tabela 18. Composição química das cinzas

Elemento	Unidade	Valor	Tamanho de SPL alimentado ao GCC
Carbono	%	49,7	7 – 10 cm
Fluoreto total	%	11,70	7 – 10 cm
Cianeto total	mg/kg	14,98	7 – 10 cm
pH		11,02	7 – 10 cm
Fluoreto total	%	12,94	1 – 2,8 mm
Cianeto total	mg/kg	< 1	1 – 2,8 mm

O pH das cinzas é altamente alcalino e levemente maior que o pH do SPL, isto seria devido, principalmente, à vaporização da água de umidade, à combustão da fração carbonosa e à vaporização de outros compostos como fluoretos, provocando assim a concentração dos compostos que dão a característica alcalina ao *spent potliner*.

8.3.2.2.

Microscopia ótica

No processo de gaseificação no sistema GCC foi observada a formação de uma camada de cor branca envolvendo as partículas do SPL. A Figura 52 apresenta a micrografia da camada branca ao redor de uma partícula de SPL.

Onde:

- 1: Partícula de antracito.
- 2: Fase cristalina, camada branca.

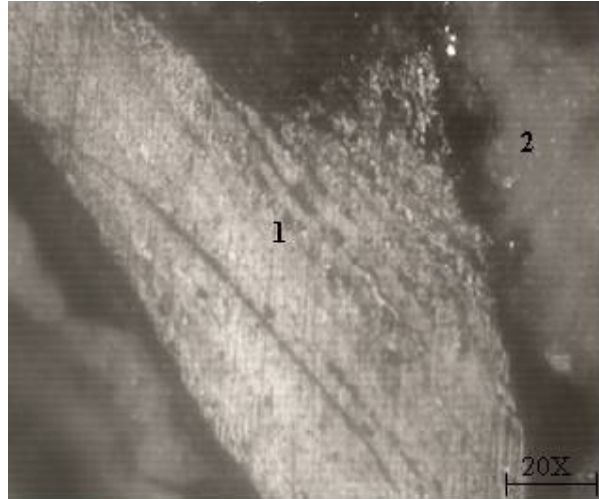


Figura 52. Micrografia de uma partícula de SPL com camada

Na Figura 52 observa-se uma partícula de carbono (1), e entorno dela uma fase cristalina de cor branca. Esta fase cristalina seriam os fluoretos que teriam fundido durante a gaseificação, segundo o reportado por Snodgrass e Cambridge (1984).

8.3.2.3. MEV/EDS

As principais fases e morfologias identificadas através microscopia ótica foram estudadas mediante MEV/EDS, permitindo determinar a análise química elementar de cada uma destas. Observou-se que a morfologia do núcleo não reagido (SPL) não mudou indicando o baixo grau de gaseificação.

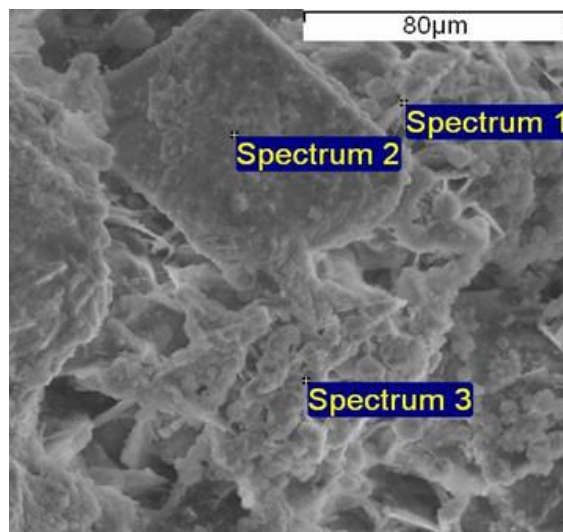


Figura 53. Micrografia da camada branca formada na gaseificação do SPL

A Figura 53 apresenta a micrografia da camada branca formada ao redor das partículas do SPL durante o processo de gaseificação. Encontram-se principalmente dois tipos de morfologias, identificadas no *spectrum 1,3* e no *spectrum 2*.

As análises químicas elementares (EDS) dos *spectrum 1 e 3* são apresentadas na Figura 54. Os principais elementos encontrados foram F, Na, Al e em menores proporções C, Ca, K e P. Confirmando que parte dos cristais da camada são formados principalmente por fluoreto de sódio e criolita, compostos do banho eletrolítico.

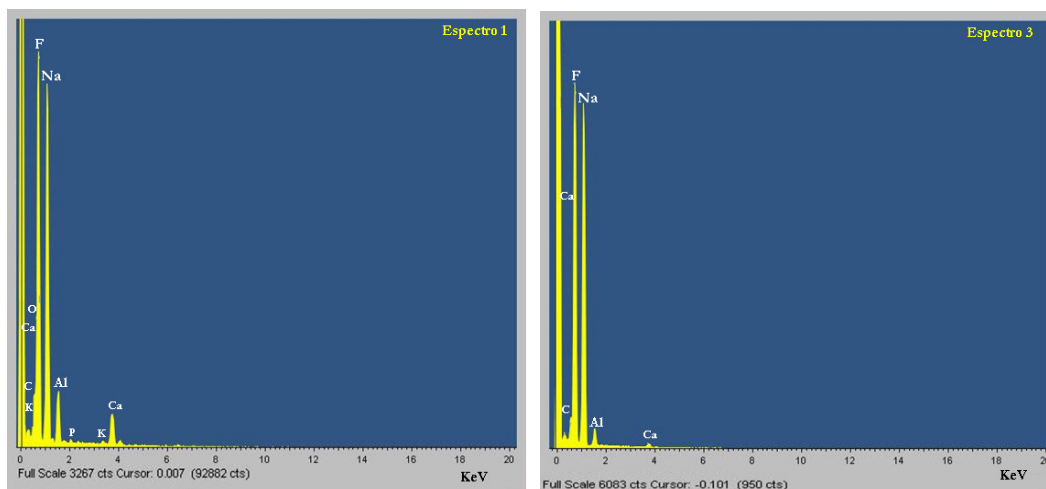


Figura 54. Análise elemental por EDS camada branca - *spectrum 1 e 3*

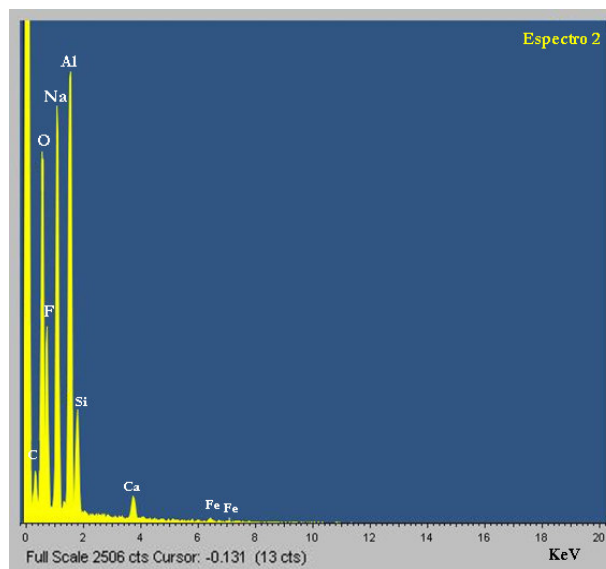


Figura 55. Análise elemental por EDS camada branca - *spectrum 2*

A Figura 55 apresenta a análise química elementar (EDS) do *spectrum 2*. Segundo a análise, os principais elementos presentes são: Al, Na, O, F e em menor proporção Si, C, Ca e Fe, estes elementos químicos também são oriundos do banho eletrolítico.

Segundo as análises químicas elementares (EDS) das principais morfologias da camada, podemos concluir que a camada é formada pelos elementos químicos do banho eletrolítico infiltrado na fração carbonácea do SPL, que se teriam fundido e em seguida resfriado formando estas fases cristalinas. A camada apresenta, principalmente, duas morfologias, uma de cristais pequenos de forma irregular e outra de forma planar, cuja estrutura é maior. As duas morfologias apresentam composições diferentes, como foi apresentado nas Figuras 54 e 55.

8.3.2.4. Difração de Raios-X

Na Figura 56 está apresentado o difratograma de Raios-X (DRX) das cinzas do SPL gaseificado.

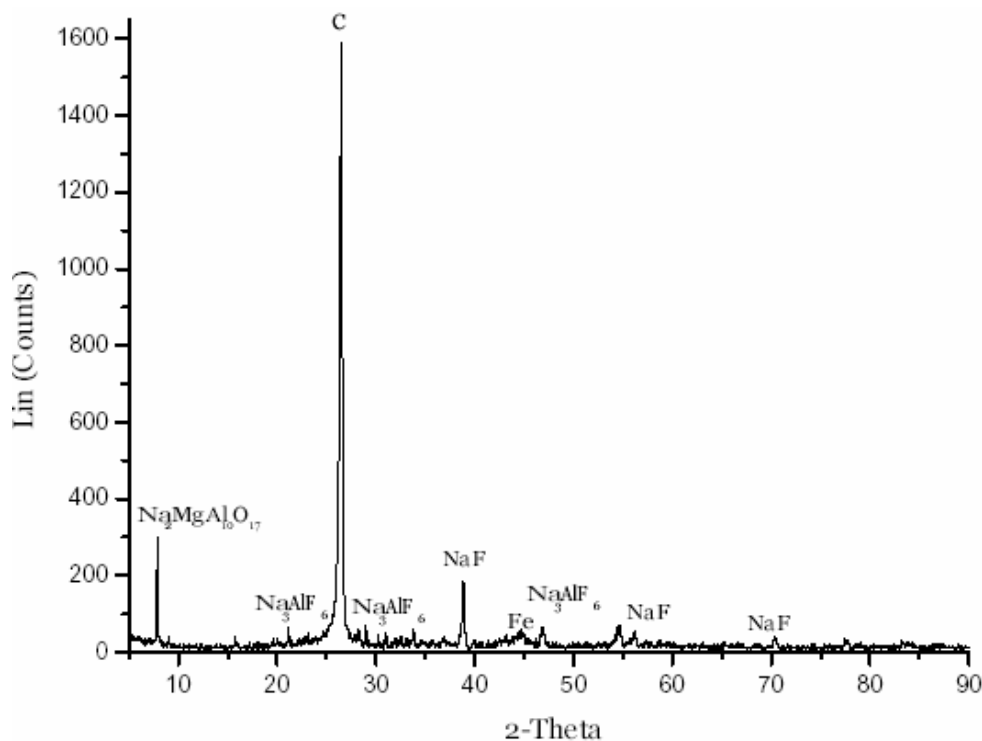


Figura 56. DRX das cinzas do SPL do processo GCC

Segundo o DRX (Fig. 56) o elemento encontrado em maior proporção é o carbono, indicando o baixo grau de gaseificação alcançado durante o processo GCC, e elementos do banho eletrolítico, principalmente, fluoreto de sódio e criolita.

O difratograma de Raios-X da camada formada ao redor das partículas de SPL durante o processo gaseificação é apresentado na Figura 57. Segundo o difratograma as principais fases encontradas são NaF, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) e em menor proporção criolita e fluoreto de cálcio confirmando que a camada é formada pelos compostos do banho eletrolítico infiltrados no bloco catódico.

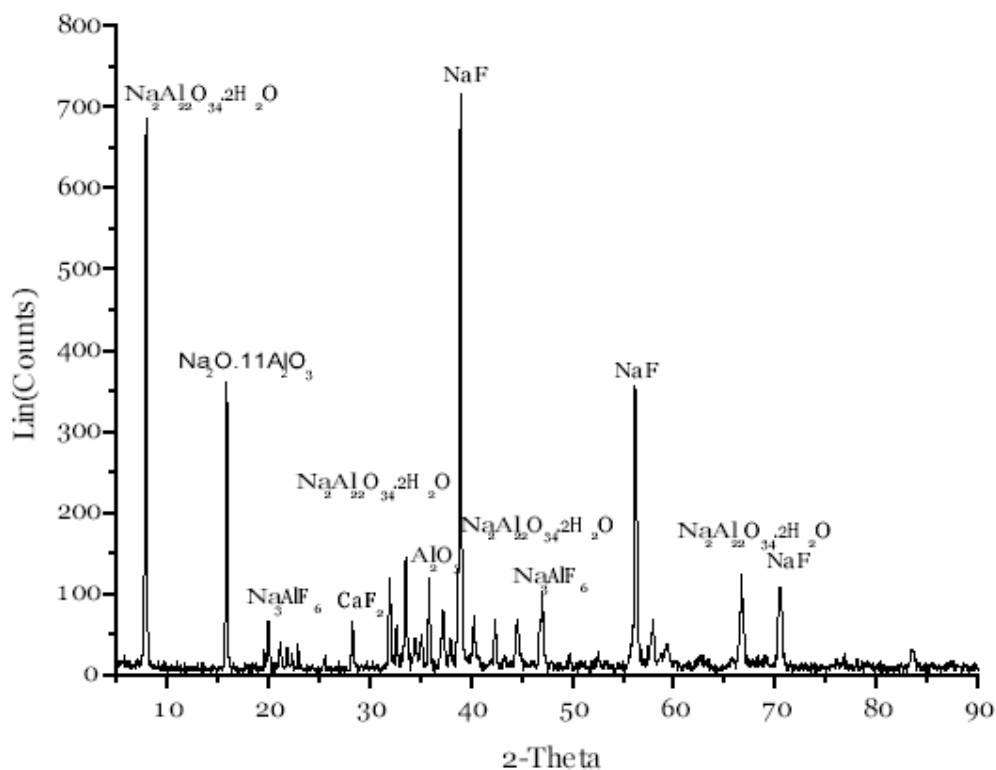


Figura 57. DRX da camada branca formada durante a gaseificação do SPL.

8.3.3. Avaliação das cinzas do processo GCC

Uma das possíveis causas do baixo grau de conversão da fração carbonosa do SPL na gaseificação se deveria a um fenômeno difusional. Das amostras retiradas da cinza do SPL, observou-se que uma grande quantidade (~60%) das partículas apresentava uma camada de cor branca envolvendo-as, apresentando no interior um núcleo não reagido da fração carbonosa, como é apresentado na Figura 58.

Todas as partículas nas quais se formou esta camada o grau de conversão do carvão foi mínimo (Fig. 58). A camada atua como uma barreira física à difusão do agente oxidante (ar) para o núcleo não reagido, dificultando o progresso das reações de gaseificação e também a transferência de calor.

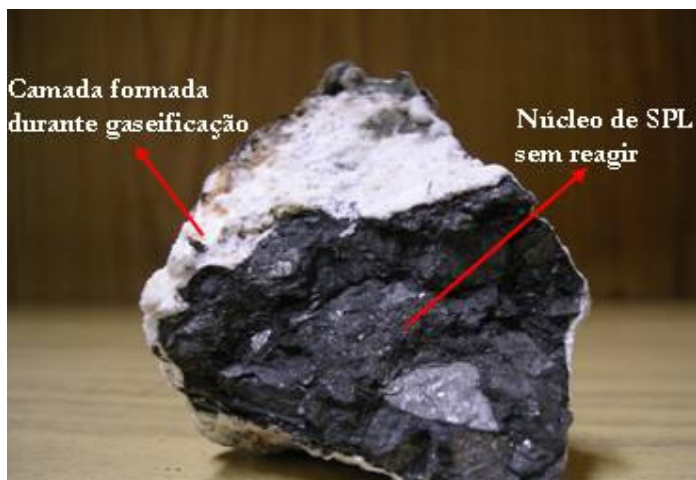


Figura 58. Partícula de SPL gaseificada, apresentando camada.

A literatura reporta que o grau de gaseificação de um combustível depende diretamente da estrutura física e química da partícula do material combustível. Segundo Lopes (1992), tem sido observado durante a gaseificação de carvão que a reação química toma lugar na área superficial interna das partículas. Experimentos feitos com CO_2 e grafite têm mostrado que a taxa de reação é proporcional à área superficial interna do grafite. A reatividade de uma partícula carbonífera depende do tipo e concentração dos *sítios ativos*, bem como da estrutura porosa da partícula. A influência da porosidade interna na reatividade durante a gaseificação é de suma importância, visto que determina a concentração local de CO e CO_2 e consequentemente a difusão destes gases nos poros da partícula. Com a formação da camada (banho fundido) durante o processo de gaseificação do SPL, a porosidade da partícula teria diminuído evitando assim a difusão dos gases reagentes, tendo como resultado o decréscimo no grau de gaseificação da fração carbonácea do *spent potliner*.

Outra característica observada nas cinzas foi a sinterização de algumas partículas do resíduo, vide Figura 59. As partículas sinterizadas do SPL foram

encontradas principalmente perto da zona de maior temperatura no reator de gaseificação, entre a zona de reação e o queimador.

A sinterização do *spent potliner* durante o processo de gaseificação é devida, principalmente, à própria composição do SPL. Como se observou na análise química, o SPL tem vários compostos de álcalis, alcalinos terrosos, halogênios. Estes formam eutéticos com baixos pontos de fusão, produzindo assim a sinterização e aglomeração de partículas. Segundo Givens (1989), o principal componente responsável por causar a sinterização durante a combustão do SPL é o sódio, embora alguns autores incluam também o potássio.

Tem-se encontrado que o *glue* do processo de aglomeração no tratamento térmico do SPL está composto por 51% F, 30% Na, 16% Al e outros elementos em menores quantidades (Courbariaux *et al.* 2004).

Segundo Tabery (1991), a aglomeração do SPL em processo de gaseificação em leito fluidizado, inicia em 700°C. Segundo Courbariaux *et al.* (2004), o SPL usado em sua pesquisa se aglomera em temperaturas próximas de 800°C. Segundo Byers (1984), em temperaturas menores que 760°C se limita a aglomeração durante a combustão do SPL. A temperatura de aglomeração depende diretamente da composição do SPL.

Devido aos diversos problemas operacionais apresentados neste ponto, alguns autores recomendam que os processos de tratamento do SPL operem em temperaturas inferiores a 850°C (Rickman, 1990; Courbariaux *et al.* 2004; Goodes *et al.* 1990), para evitar principalmente os problemas de aglomeração e fusão das partículas do SPL. Goodes *et al.* (1990) sugere que no tratamento do SPL é desejável manter a temperatura na faixa de 700 – 850°C, pelas seguintes razões:

- em temperaturas inferiores que 700°C se tem baixas taxas de combustão do carvão e taxas inaceitáveis de destruição de cianetos,
- em temperaturas superiores a 875°C, pode ocorrer aglomeração, devido à presença de sais de baixo ponto de fusão.

Para evitar ou diminuir a aglomeração durante a combustão do SPL, muitos processos empregam aditivos para aumentar o seu ponto de fusão. Estes aditivos são materiais particulados inertes. Um material inerte significa que o material não deve de fundir na temperatura de operação do processo (ex. 760 – 1000°C), que não reaja com o SPL na temperatura de operação e que não mude sua forma química no processo. Estes aditivos podem ser silicatos com teores menores de 10% (massa) em metais alcalinos e halogênios, mais especificamente, materiais como caulim e silicatos de alumina (Rickman *et al.* 1988). A seleção de aditivos não deve ser avaliada somente sob o ponto de vista de sua eficiência, também se deve considerar os aspectos econômicos, disponibilidade do material no mercado e a quantidade do aditivo usado em relação ao SPL. Para evitar a aglomeração o processo da Reynolds Metals Company (forno rotativo) utiliza uma tonelada de sílica por cada tonelada de SPL. Rickman *et al.* (1988) estimou a quantidade de aditivos necessária para a combustão (reator de leito fluidizado) do SPL em 20% do peso inicial do SPL.

No teste com as partículas de maior tamanho (7-10cm) foi observado que cerca de 3% do resíduo chegaram a fundir-se, formando uma camada vítrea de cor verde em torno da partícula, como é apresentado na Figura 59. Estas partículas foram aquelas que tinham uma fração de material cerâmico em sua composição. Baseando-se na morfologia pode-se dizer que a fração carbonosa das partículas fundidas apresentou maior grau de conversão. Na parte interna destas partículas se encontrou uma estrutura porosa e conseqüentemente menor densidade, enquanto que as partículas não reagidas (com camada) apresentaram uma estrutura compacta e elevada densidade.

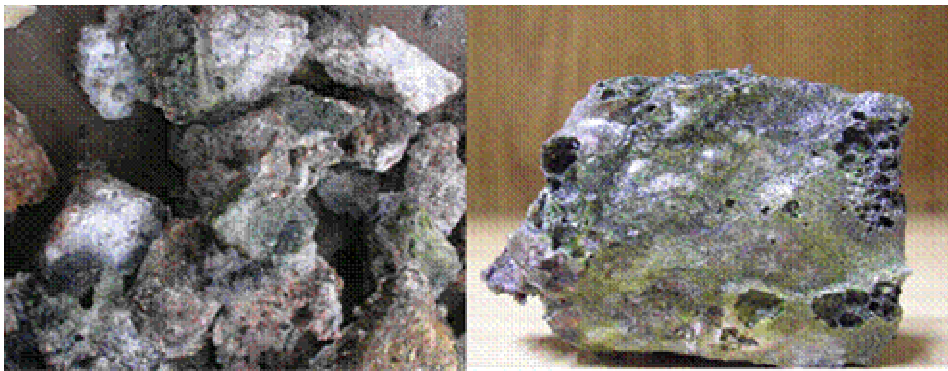


Figura 59. Partículas de SPL sinterizadas durante o processo de gaseificação.

Segundo Givens (1989), alguns dos óxidos contidos no SPL, TiO_2 , Al_2O_3 (óxidos ácidos) e Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O (óxidos básicos) como espécies independentes exibem elevados pontos de fusão, mas durante a combustão, como resultado de sua mistura formam compostos com baixos pontos de fusão, provocando a formação de escórias.

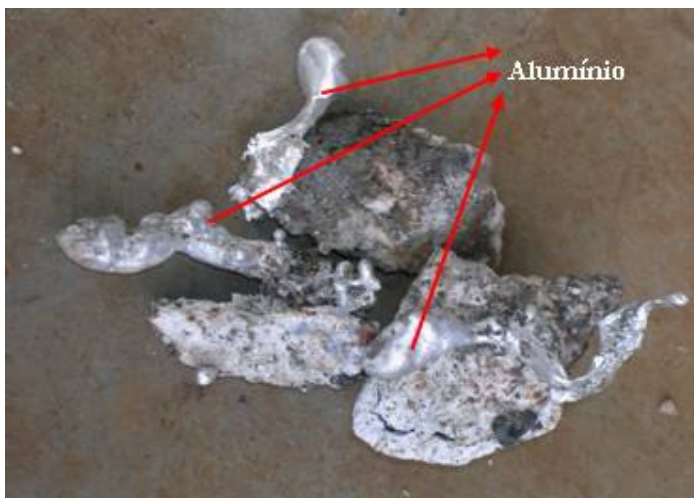


Figura 60. Alumínio fundido durante o processo de gaseificação.

Como anteriormente dito, durante o processo de cominuição se observou lamelas de alumínio contidas nos interstícios de alguns blocos do SPL de primeiro corte, as quais não foram retiradas. Este alumínio foi encontrado nas cinzas localizadas embaixo da grelha, como apresentado na Figura 60. O alumínio se apresentou de maneira concentrada, permitindo sua fácil recuperação a partir das cinzas. A concentração do alumínio nas cinzas aconteceu devido à fusão deste ($660,45^\circ\text{C}$) durante o processo de gaseificação. Em futuros trabalhos em escala industrial este seria outro co-produto que poderia ser recuperado no processamento do SPL.

8.3.4. Queima de uma partícula de SPL

No teste de gaseificação no sistema GCC observou-se a formação do núcleo não reagido nas partículas do SPL, realizou-se então um teste qualitativo adicional para avaliar a formação da camada ao redor das partículas de SPL. Este teste

consistiu da queima de uma partícula de SPL (~3,0cm de diâmetro) com um maçarico.

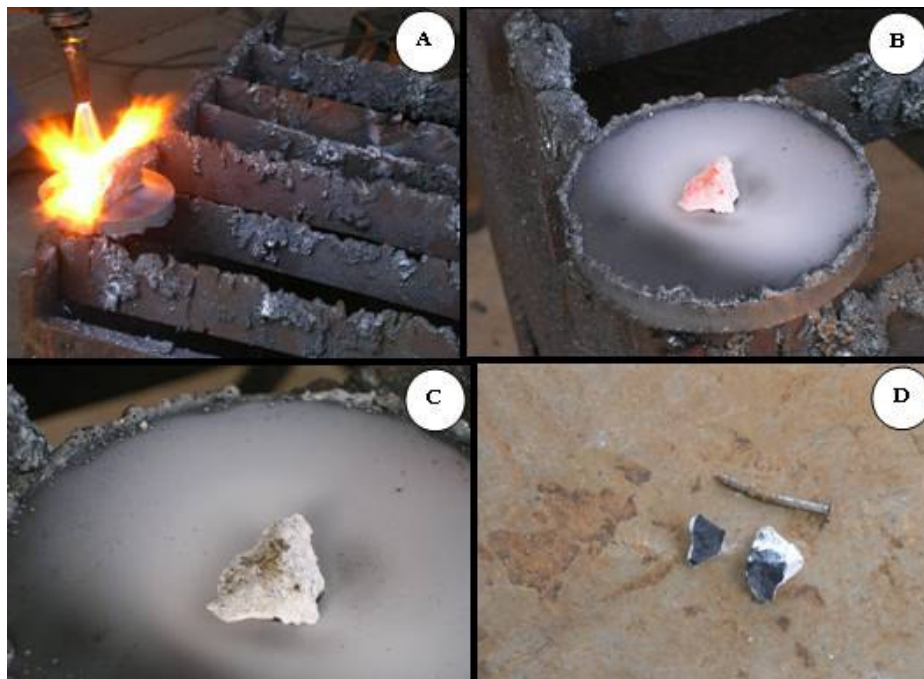


Figura 61. Teste de queima com maçarico de uma partícula de SPL

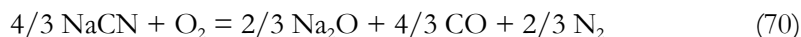
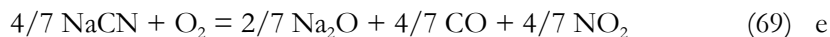
Após a retirada da fonte de calor (maçarico) sobre SPL, observou-se claramente, durante o resfriamento, o aparecimento da camada de cor branca, como apresentado na Figura 61 – B e C. Na placa onde foi queimada a partícula de SPL depositou-se uma camada de cor branca (Fig. 61 – B e C), este material volatilizado durante a queima do SPL possui as mesmas características do material da camada. Depois de resfriada, a amostra foi fragmentada (Fig. 61 - D) e observou-se a formação de uma camada envolvendo a partícula.

8.3.5. Análises da destruição do cianeto

Um dos principais parâmetros para avaliar a eficiência do processo, foi o grau de destruição dos compostos de cianeto contidos no SPL. Como foi dito segundo a NBR 10004 e a EPA o SPL é classificado como resíduo perigoso devido a suas elevadas concentrações de cianeto.

Na literatura a temperatura mínima de destruição de compostos de cianeto contidos no SPL é da mais variada, segundo Goodes *et al.* (1990), 700°C asseguram a destruição completa dos compostos de cianeto, o processo da Reynolds Company reporta que em temperaturas maiores que 650°C se obtém entre 92 e 94% da destruição dos compostos de cianeto (Chamania, 2000). Segundo Rickman *et al.* (1988), a combustão de *spent potliner* destruiu eficientemente os compostos de cianetos, assim em temperaturas de 760°C, os cianetos são oxidados para N₂, CO₂ e óxidos de nitrogênio. Segundo Snodgrass e Cambridge (1984) em temperaturas na faixa de 760 – 850°C, os compostos de cianetos são destruídos completamente e a maior parte da fração carbonácea do SPL é combustada (>80%), reduzindo assim o consumo de energia no processo de combustão deste resíduo. Segundo Personnet e Bouzat (1999) temperaturas na faixa de 700 – 950°C são suficientes para assegurar a destruição dos cianetos.

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



Para avaliar termodinamicamente a viabilidade das duas reações propostas construiu-se um diagrama de estabilidade, apresentado na Figura 62 (dados obtidos no *HSC Chemistry 5.0*).

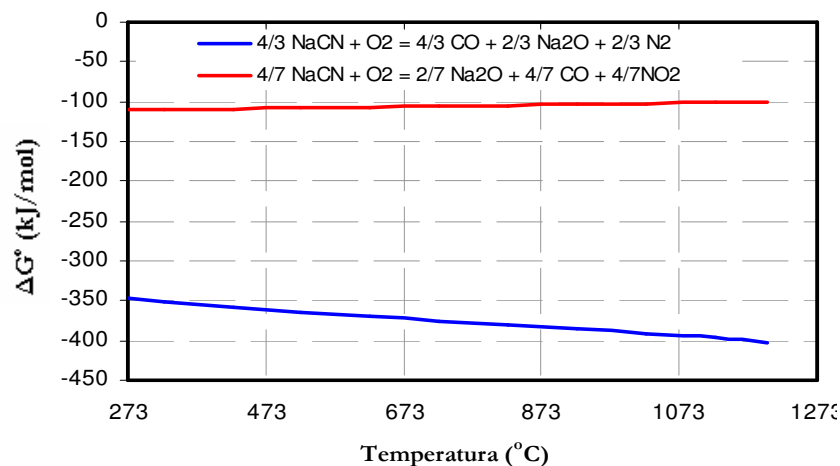


Figura 62. Diagrama de estabilidade da oxidação do cianeto de sódio

O diagrama de estabilidade, mostra que as duas reações propostas para a destruição do NaCN são factíveis (ΔG° negativo) na temperatura de operação do reator Termoquip 900°C (zona de reação).

Segundo o balanço de massa, a percentagem de destruição dos compostos de cianeto no processo GCC foi aproximadamente de 86% para o teste realizado com tamanho de partícula de 7-10 cm. Baseado na literatura e na análise termodinâmica, a temperatura no reator de gaseificação (GCC) seria suficientemente alta para assegurar a destruição total dos compostos de cianeto, porém devido ao alto teor de fluoretos (que ocasiona a formação da camada) e o tamanho de partícula de alimentação do SPL (7-10 cm) não foi possível conseguir a destruição total destes compostos. No entanto, nas cinzas das partículas totalmente convertidas (teste com tamanho de partícula de 1-2,8mm) o teor de cianeto foi $< 1\text{mg/kg}$. Conseguindo-se uma destruição dos compostos de cianetos maior que 99%. Indicando que com um adequado tamanho de partícula e tempo de residência, o processo GCC é altamente eficiente na destruição dos compostos de cianeto.

No sistema GCC 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.

8.3.6.

Análises da volatilização de fluoretos

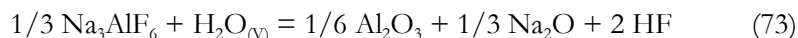
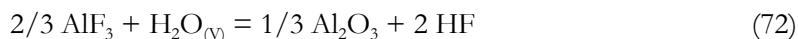
Devido ao alto teor de fluoretos no SPL, um parâmetro importante para avaliar é a volatilização destes durante o processo de gaseificação. A volatilização de fluoreto no co-processamento do SPL na indústria cimenteira é um dos fatores que limita a taxa de alimentação do SPL nos fornos de clínquer. No Brasil existem limites máximos de emissão de gases no co-processamento de resíduos, no caso do HF o limite máximo é 5mg/Nm^3 , corrigido a 7% de oxigênio (base seca). (Resolução CONAMA nº264)

Na literatura se encontram vários trabalhos sobre volatilização de fluoretos na combustão de SPL e carvão, trabalhos que apresentam diferentes variáveis mediante as quais se pode limitar ou potencializar a volatilização destes compostos. Segundo

Snodgrass e Cambridge (1984), Courbariaux *et al.* (2004) em temperaturas menores que 850°C não há decomposição apreciável dos compostos de flúor, limitando-se substancialmente a volatilização destes (<6%). Segundo Liu *et al.* (2006) a volatilização de fluoretos é favorecida pelo aumento da temperatura; segundo Courbariaux *et al.* (2004) processos que operam em temperaturas entre 1100 – 1300°C, os fluoretos são vaporizados e transformados em ácido fluorídrico quando entram em contato com vapor de água.

Outro fator que favorece a volatilização dos fluoretos na combustão do SPL é o enriquecimento em oxigênio do ar de combustão. Segundo Mansfield *et al.* (2002), enriquecimento em oxigênio acima de 40% aumenta a concentração do HF nos gases de saída na combustão de SPL, de igual forma Liu *et al.* (2006) afirma que a concentração de oxigênio aumenta a volatilização dos fluoretos na combustão de carvão. Com o enriquecimento em oxigênio, a taxa de combustão dos materiais carbonosos aumenta (Liu *et al.* 2006), também aumenta a temperatura na zona de reação do reator devido ao menor teor de N₂ nos gases, favorecendo a decomposição e vaporização dos compostos de flúor. Este fenômeno é favorável quando se tem um processo no qual se deseja recuperar os fluoretos volatilizado, na forma de AlF₃.

Quando o SPL é aquecido, em temperaturas elevadas, na presença de uma mistura de ar e vapor de água, ocorre um processo chamado *piro-hidrólises*, nestas condições de operação ocorre a liberação de fluoretos, na forma de fluoreto de hidrogênio. No processo de *piro-hidrólises* a recuperação de fluoretos é favorecida por temperaturas maiores que 1000°C, pelo aumento do tempo de residência e pelo uso de quantidades consideráveis de vapor de água (Gamson e Hayden, 1982; Dahl, 1977). As possíveis reações dos compostos de flúor e vapor de água, durante a combustão do SPL, seriam as seguintes:



A Figura 63 apresenta o diagrama de estabilidade termodinâmica das reações anteriores (71-73), os dados de energia padrão de Gibbs foram calculados utilizando o software *HSC Chemistry 5.0*. Observa-se que todas as reações são favorecidas pelo aumento da temperatura (reações endotérmicas), mas as reações 71 e 73 apresentam valores positivos de ΔG° em toda a faixa de temperatura avaliada (25-1200°C). Esta faixa de temperatura foi selecionada levando em consideração as condições de operação do sistema GCC. A reação entre o fluoreto de sódio e o vapor de água é a que apresenta o maior valor de ΔG° (+) em toda a faixa de temperatura (K_{eq} de $3,26 \times 10^{-9}$ em 1200°C). De acordo com a avaliação termodinâmica, esta reação é a menos factível das reações estudadas. Da mesma forma, a reação entre a criolita e o vapor de água é uma reação que apresenta um alto valor de ΔG° (K_{eq} de $1,09 \times 10^{-5}$ em 1200°C), mas este valor é menor que o valor da reação do fluoreto de sódio. A reação do fluoreto de alumínio apresenta um valor negativo de ΔG° , para temperaturas maiores que 840°C, indicado que das três reações estudadas, esta é a reação mais provável de acontecer, nas condições nas que foram avaliadas. A análise termodinâmica está de acordo com o apontado por Goodes *et al.* (1990), segundo os autores no processo de *piro-hidrólises* do SPL, a volatilização do fluoreto de alumínio é relativamente mais simples que no caso do fluoreto de cálcio, e em particular do que fluoreto de sódio, que é mais difícil de ocorrer.

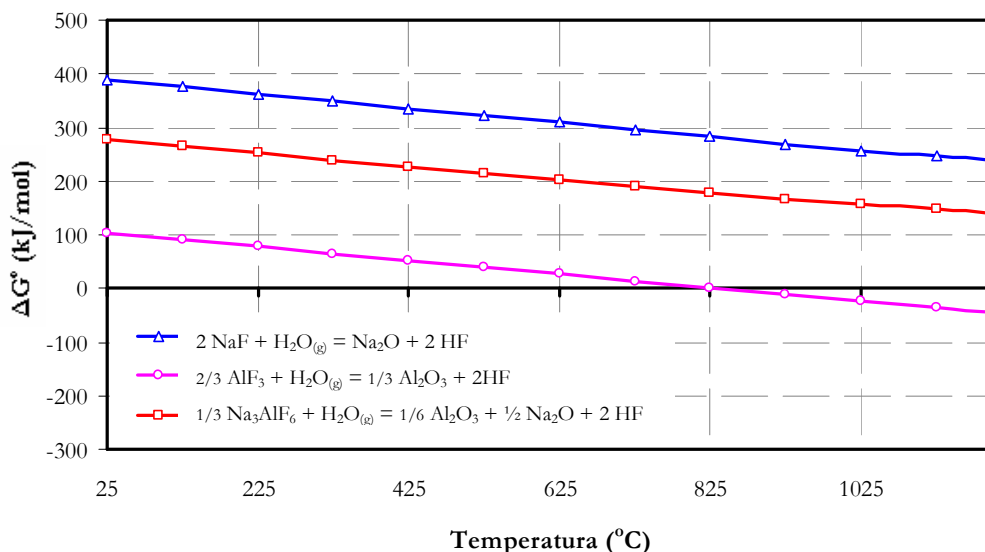
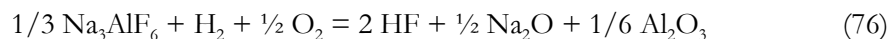
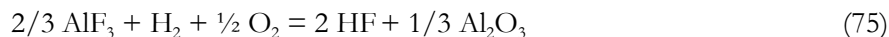
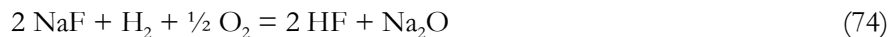


Figura 63. Diagrama de estabilidade do processo de piro-hidrólises de fluoretos.

Outro mecanismo provável na produção de HF é a reação entre os compostos de flúor e o hidrogênio produzido durante o processo de gaseificação. As possíveis reações são apresentadas a seguir.



O diagrama de estabilidade termodinâmica das reações anteriormente assinaladas é apresentado na Figura 64. Observa-se que as três reações são endotérmicas. A reação (75) apresenta valores ΔG° negativos em toda a faixa de temperatura avaliada, a reação (76) se torna viável em temperaturas maiores que 695°C, enquanto a reação (74) apresenta valores de ΔG° positivos em toda a faixa de temperatura avaliada. As reações entre os compostos de flúor e o hidrogênio são mais estáveis que as reações entre os compostos de flúor e o vapor de água.

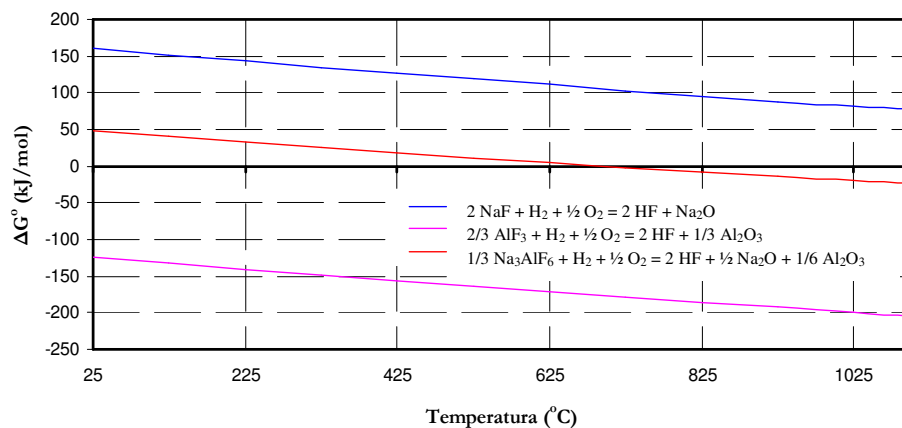


Figura 64. Diagrama de estabilidade para a produção de HF via reação de fluoretos e H_2

Além dos mecanismos anteriormente apresentados (71-76) existem outros mecanismos possíveis pelos quais ocorreria a formação de HF durante a gaseificação do SPL. Estas reações são apresentadas na Tabela 19. Os dados termodinâmicos foram calculados empregando o software *HSC Chemistry 5.0*. A temperatura selecionada para avaliar o comportamento termodinâmico destas reações foi baseada

na temperatura de operação do reator de gaseificação GCC (zona de reação). Observa-se que todas as reações de (82) a (90) são possíveis, e mais factíveis de ocorrer que as reações anteriormente propostas (71-76). Segundo os mecanismos anteriormente apresentados a formação de HF a partir NaF é pouco factível de ocorrer, enquanto nos três mecanismos (82 – 83) apresentados na Tabela 19, observa-se que a formação de HF a partir de NaF é possível.

Tabela 19. Possíveis mecanismos de formação de HF durante a gaseificação do SPL

Eq.	Reações a 900°C	ΔG° (kJ)	ΔH° (kJ)
Formação de HF _(g) a partir de NaF			
77	$\text{NaF} + 1/4 \text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{CO}_2 = \text{HF} + 1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$	-33,409	-45,397
78	$\text{NaF} + \text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2 + 3/2 \text{CO} = \text{HF} + 1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	-304,232	-468,245
79	$\text{NaF} + 5/8 \text{O}_2 + 1/4 \text{CH}_4 + 1/4 \text{CO} = \text{HF} + 1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$	-187,063	-192,114
(74)	$\text{NaF} + 1/4 \text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2 = \text{HF} + 1/2 \text{Na}_2\text{O}$	138,269	277,98
(71)	$\text{NaF} + 1/2 \text{H}_2\text{O}_{(v)} = \text{HF} + 1/2 \text{Na}_2\text{O}$	136,321	214,325
Formação de HF _(g) a partir de Na ₃ AlF ₆			
80	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3/2 \text{O}_2 + 3 \text{H}_2 + 3/2 \text{CO}_2 = 6 \text{HF} + 3/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$	-272,722	-231,391
81	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 9/4 \text{O}_2 + 3 \text{H}_2 + 3/2 \text{CO} = 6 \text{HF} + 3/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$	-543,545	-654,239
82	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3 \text{O}_2 + 3/2 \text{CH}_4 = 6 \text{HF} + 3/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$	-923,826	-688,846
(76)	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3/2 \text{O}_2 + 3 \text{H}_2 = 6 \text{HF} + 3/2 \text{Na}_2\text{O} + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$	-38,211	174,627
(73)	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}_{(v)} = 6 \text{HF} + 3/2 \text{Na}_2\text{O} + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$	511,148	920,927
Formação de HF _(g) a partir de AlF ₃			
83	$\text{AlF}_3 + 1/2 \text{O}_2 + 3/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{CO}_2 = 3 \text{HF} + 1/2 \text{CO} + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$	-196,151	-24,144
84	$\text{AlF}_3 + 5/4 \text{O}_2 + 3/2 \text{H}_2 + \text{CO} = 3 \text{HF} + \text{CO}_2 + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$	-466,973	-446,992
85	$\text{AlF}_3 + 13/8 \text{O}_2 + 3/4 \text{CH}_4 + 1/4 \text{CO} = 3 \text{HF} + \text{CO}_2 + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$	-657,114	-464,296
(75)	$\text{AlF}_3 + 3/4 \text{O}_2 + 3/2 \text{H}_2 = 3 \text{HF} + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$	-286,425	-165,093
(72)	$\text{AlF}_3 + 3/2 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{HF} + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$	-11,745	208,057

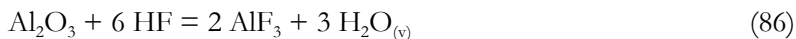
A grelha do reator de gaseificação Termoquip, possui um sistema de resfriamento através de água, parte da água se vaporiza durante o processo. Na gaseificação de biomassa; este vapor de água pode ser alimentado ao reator de gaseificação quando se deseja potencializar reações como a *shift reaction*, para incrementar a concentração de H₂ e CO nos gases combustíveis, no caso do processamento do SPL poder-se-ia usar este mecanismo para potencializar a formação de HF.

No teste gaseificação de SPL com partículas de 1-2,8mm, foi avaliada a formação de ácido fluorídrico, que teria ocorrido pela reação entre os fluoretos (no SPL) e os gases presentes no processo de gaseificação (reações 71-85). Para este fim, foi coletada por condensação uma solução líquida, a qual proveio de uma corrente aspirada da chaminé que passou por uma ampola mergulhada em gelo picado, a solução líquida foi o condensado dos gases da combustão do SPL, por resfriamento

indireto com gelo. Terminado o processo, mediu-se o pH da solução, o valor achado foi de 0,89. Este valor de pH, fortemente ácido, confirma que durante a gaseificação do SPL de primeiro corte ocorreu a reação entre os compostos de flúor e os gases apresentados na Tabela 19, produzindo HF gasoso.

A volatilização de fluoretos permite reduzir a concentração destes nas cinzas do processo, conseguindo que estas atinjam os limites permissíveis indicados pelos organismos de controle ambiental. No Brasil o limite máximo de fluoretos no extrato mediante testes de solubilização é de 1,5mg/L (ABNT–NBR 10004). Mas os compostos voláteis são também muito perigosos por isso estes devem ser recuperados ou eliminados antes que os gases do processo sejam emitidos para o meio ambiente. A forma mais amplamente usada nos processos dedicados ao tratamento do *spent potliner* é a recuperação através de alumina. Nos processos como da Atlantic Richfield Company (Snodgrass e Cambridge, 1984), Ormet Corporation (Chamania, 2000); Alcoa – Austrália (Mansfield, 2002; Floyd e Johnson, 1999); Columbia Ventures Corporation (Morgenthaler *et al.* 1993) entre outros, o ácido fluorídrico produzido durante o processo reage com alumina, formando fluoreto de alumínio (AlF_3), este material é reciclado no processo de redução da alumina. A alumina usada para a recuperação dos fluoretos é a matéria prima do processo de redução para a produção do alumínio metálico.

A reação entre o ácido fluorídrico e a alumina é apresentada embaixo:



O diagrama de estabilidade da reação (86) é mostrado na Figura 65, neste diagrama pode-se observar que a reação entre a alumina e o ácido fluorídrico é uma reação exotérmica e, portanto é desfavorecida pelo aumento da temperatura, assim o valor de ΔG° muda de negativo para positivo, em temperaturas superiores a 835°C. Então um processo de recuperação do ácido fluorídrico, segundo a análise termodinâmica, deve-se trabalhar em temperaturas menores que 835°C.

Como anteriormente dito o método mais usado na recuperação do ácido fluorídrico produzido durante a combustão do SPL é mediante reação com alumina, este processo segundo Mansfield *et al.* (2002) é altamente eficiente, assim o processo

de Alcoa - Austrália para o processamento do SPL, permite recuperar os fluoretos (volatilizados) como fluoreto de alumínio com 65 – 70% de pureza, comparado com o fluoreto comercial que tem entre 88 – 92% de pureza. A pureza do fluoreto de alumínio produzido permite que este seja reciclado eficientemente no processo de redução.

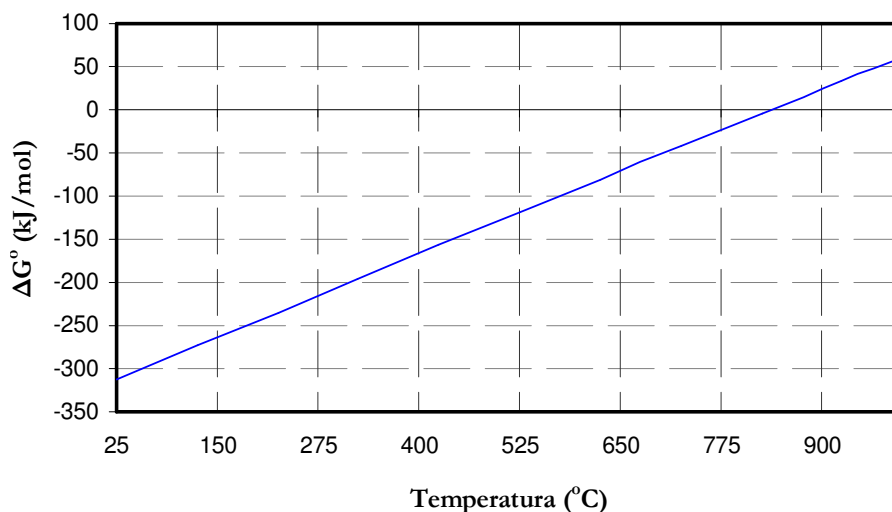
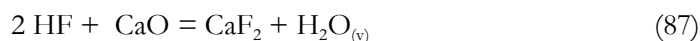
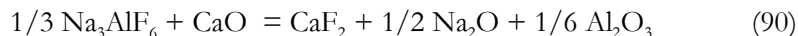
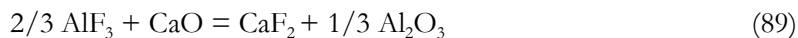


Figura 65. Diagrama de estabilidade da reação do ácido fluorídrico com a alumina.

Anteriormente, foram descritos alguns métodos que favorecem a volatilização e recuperação dos fluoretos durante o processo de combustão do SPL. No caso contrário, quando se deseja minimizar a volatilização de fluoretos ou estabiliza-los, tornando-os não lixiviáveis, a literatura mostra alguns processos que, mediante o emprego de aditivos, conseguem estabiliza-los. Segundo Lindkvist e Terje (1994) o óxido de cálcio ou carbonato de cálcio reage com os fluoretos contidos no SPL em temperaturas na faixa de 700–800°C, formando fluoreto de cálcio (insolúvel). Mas nem todos os fluoretos reagem com os compostos de cálcio, encontrando-se assim uma alta quantidade de fluoretos lixiviáveis nas cinzas. Li *et al.* (2005) avaliaram o CaO e CaCO₃ como agentes para evitar a volatilização de fluoretos durante o processo de pirólises e gaseificação em leito fluidizado (500–900°C) de carvão, concluindo que estes compostos de cálcio podem suprimir a volatilização de fluoretos, sendo o CaO melhor que o CaCO₃.

As possíveis reações que ocorreriam entre os fluoretos do SPL e o óxido de cálcio seriam:





A Figura 66 apresenta o diagrama de estabilidade para as reações entre os principais compostos de flúor contidos no SPL e o óxido de cálcio. Observa-se que as três primeiras reações são prováveis até aproximadamente 1000°C. As reações (88) e (89) são exotérmicas e, portanto desfavorecidas pelo aumento da temperatura. Assim, a reação (88) em 1200°C muda o valor de ΔG° negativo para positivo, indicando que com o aumento de temperaturas os fluoretos que teriam sido estabilizados como CaF_2 , começam a decompor. Afirmção que coincide com o encontrado por Personnet e Bouzat (1999), segundo estes autores os compostos de flúor, contidos no SPL, estabilizados como CaF_2 , correm o risco de decompor-se se quando as temperaturas de operação são maiores que 950°C. No processo de combustão (leito fluidizado) do SPL desenvolvido por Byers (1984) para limitar a volatilização de HF, foi alimentado calcário com uma vazão de 1/20 (calcário/SPL). Por outro lado, o calcário parece contribuir a aumentar o potencial de aglomeração no processamento do SPL em temperaturas superiores que 815°C (Byers, 1984).

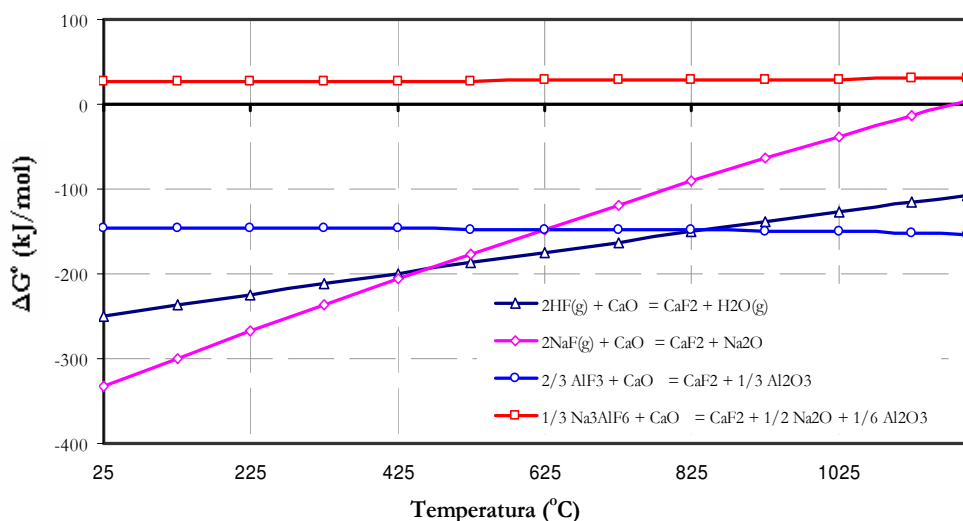


Figura 66. Diagrama de estabilidade das reações do óxido de cálcio com os principais compostos de flúor contidos no SPL

Em um processo de gaseificação em escala industrial seria necessário fazer o tratamento dos gases produzidos, devido ao elevado teor de fluoretos. Este processo deve ser realizado antes que os gases sejam queimados para evitar tratar grandes volumes destes, fato que tornaria mais caro o processo, além de menos eficiente. Outra razão para fazer o tratamento destes gases antes de serem queimados é que as reações entre o HF e a alumina ou a cal são reações exotérmicas e desfavorecidas pelo aumento da temperatura, como se observou no diagrama de estabilidade da reação entre HF e a alumina. Os gases do processo de gaseificação contêm fluoretos, com a recuperação dos fluoretos antes que os gases combustíveis sejam queimados, os equipamentos de combustão estarão menos expostos a condições corrosivas. Este fato será refletido em maiores tempos de vida dos equipamentos e menores custos de operação e instalação da planta de gaseificação e combustão.

8.4. Testes em mufla

Foram realizadas testes de queima de SPL em forno de mufla, a temperatura inicial foi a ambiente e a final de 900°C.

Foram avaliadas três granulometrias de SPL:

- 1) malha -8 até +10: 2,38 - 1,68mm.
- 2) malha -10 até +20: 1,68 – 0,84mm.
- 3) malha -150: < 0,105mm.

As amostras de aproximadamente 1g foram colocadas no forno em cadinhos de alumina. A temperatura programada (900°C) foi atingida em 30 min e as amostras permaneceram por mais uma hora no forno.

As perdas de massa foram as seguintes:

- 1) 2,38 – 1,68mm: 66,03%
- 2) 1,68 – 0,84mm: 68,28%
- 3) < 0,105 mm: 71,89%

A perda de massa foi maior na amostra com menor tamanho de partícula, mas a diferença de perda de massa entre as partículas menores que 0,105mm e as partículas entre 2,38 – 1,68mm foi de 5,86%. Assim, se desenvolver processos em escala industrial o tamanho de partícula de alimentação do SPL seria um ponto a avaliar, pois é provável que não seja economicamente rentável cominuir o SPL até tamanho de partículas menores que 0,105mm, para obter 5,86% de diferença na gaseificação, quando comparados a SPL com granulometrias entre 2,38 – 1,68mm. Sabe-se que a cominuição é uma operação que consome elevadas quantidades de energia consequentemente esta operação representa custos elevados.

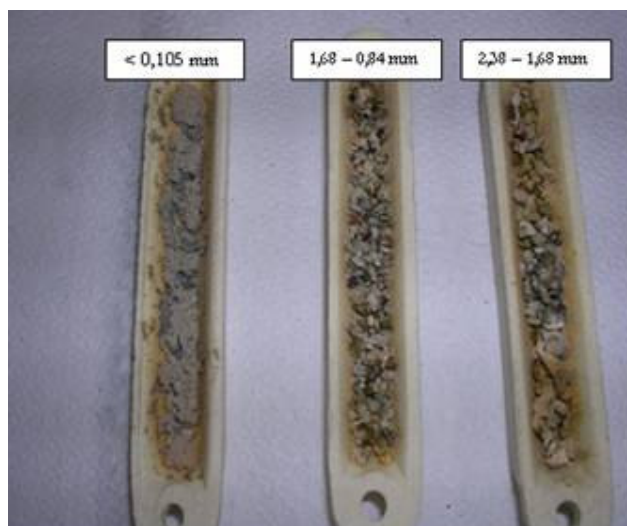


Figura 67. Fotografia das amostras queimadas em mufla elétrica.

Observou-se aglomeração entre partículas, nitidamente na amostra de menor granulometria (Fig. 67). Também foi observada a sinterização.

8.5. Testes em forno tubular

Os testes realizados em forno tubular foram desenvolvidos visando avaliar o efeito do tempo de residência e o efeito da temperatura no grau de combustão do SPL de primeiro corte.

8.5.1.

Efeito do tempo de residência

Os testes em forno tubular foram desenvolvidos (escala de laboratório) para avaliar a influência do tempo de residência sobre grau de combustão do *spent potliner*. Nas condições descritas nos procedimentos experimentais encontrou-se que a porcentagem de volatilização/queima dos compostos do SPL é influenciada pelo o tempo de residência. Para um tempo de residência de 30min a perda de peso foi 25,68%, de 60min 55,88% e de 120min 65,76%, como pode ser observado na Figura 68. A quantidade de matéria volatilizada/queimada é devida, principalmente, à combustão da fração carbonosa e em menor grau devido à volatilização de alguns compostos, tais como água e fluoretos. A destruição de composto como cianeto e HPAs também poder ser responsável por uma pequena parte desta perda de peso.

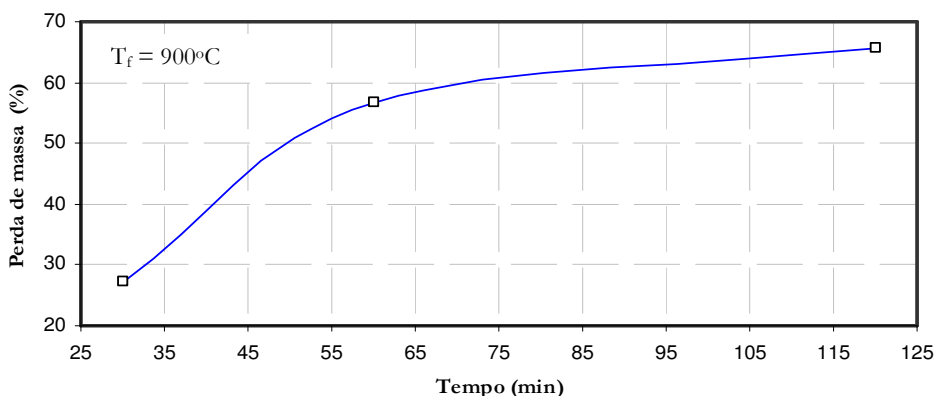


Figura 68. Efeito do tempo de residência na perda de peso do SPL

As partículas queimadas nos testes em forno tubular apresentaram diferenças físicas entre elas. Observou-se a formação de uma camada branca ao redor das partículas do SPL, como o que ocorreu na gaseificação no sistema GCC, a espessura desta camada aumentou com o tempo de residência, seguindo o modelo do núcleo não reagido. Em algumas partículas, geralmente as de menor tamanho, a espessura desta camada não foi suficiente para impedir o progresso da reação e a conversão total foi alcançada.

8.5.2.

Efeito da temperatura

Como no caso da avaliação do tempo de residência, foram realizados testes para a avaliação do efeito da temperatura sobre o grau de conversão (gaseificação) da

amostra de SPL de primeiro corte. Os resultados dos experimentos são apresentados na Figura 69.

Observa-se que entre 800 e 850°C não existe diferença apreciável na perda de massa, isto significa que em temperaturas próximas de 800°C se conseguiu a queima da maior parte da fração carbonácea do *spent potliner*. Em temperaturas maiores que 850°C, volta a ocorrer uma perda de massa apreciável devido à volatilização/decomposição de compostos de flúor. Em 750°C foi observada a formação de uma camada de cor branca, muito fina e um grande núcleo de carvão sem reagir. Nesta temperatura o grau de sinterização das partículas foi mínimo. Em 1000°C observou-se que a fração do núcleo de carvão que permaneceu sem reagir foi pequena, em comparação com as partículas tratadas em 750°C, e em alguns casos se observou conversão total. A sinterização das partículas foi maior nos experimentos realizados a 1000°C.

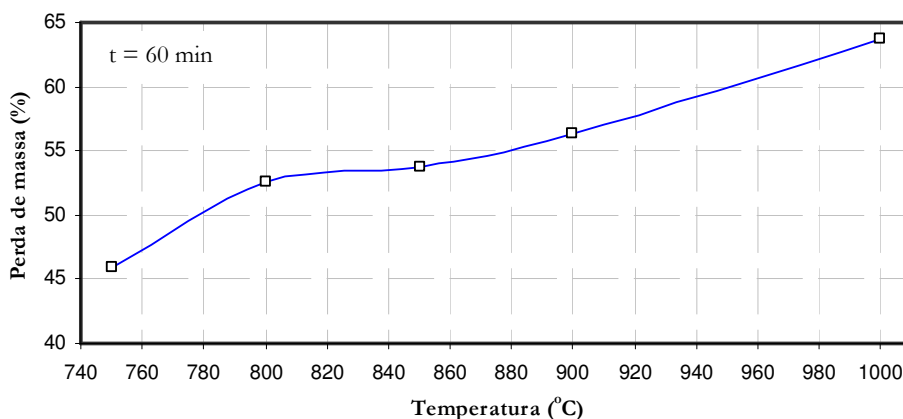


Figura 69. Efeito da temperatura na perda de massa durante a queima do SPL.

A Figura 70 apresenta os difratogramas de Raios-X do SPL sem gaseificar e das cinzas do SPL tratado em 750, 850 e 1000°C. Como observado anteriormente a principal fase do SPL (sem gaseificar) é carbono, e em menor proporção os compostos do banho eletrolítico, NaF, Na₃AlF₆ e CaF₂. No difratograma de Raios-X das cinzas do SPL tratado a 750°C, observa-se que as intensidades dos picos do fluoreto de sódio e do SiO₂ são maiores que no SPL sem gaseificar. Observa-se também a presença de Al₂O₃, que não foi identificado no SPL sem gaseificar, indicando que parte da fração carbonácea do SPL foi gaseificada, aumentando a concentração dos compostos do banho impregnados no SPL, principalmente os fluoretos e alumina. No difratograma das cinzas do SPL tratado a 850°C, observa-se

com maior intensidade a presença de alumina e NaF e também a presença de uma nova fase cristalina, $\text{Na}_{1,67}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$. Esta última não foi identificada nas cinzas tratadas em 750°C, possivelmente devido a sua baixa concentração, com o aumento da conversão da fração carbonácea a concentração da fase aumentou atingindo o limite de detecção do equipamento. No entanto a conversão do carbono não foi total. No difratograma das cinzas do SPL tratado em 1000°C observa-se que a alumina é fase que apresenta o pico mais intenso, indicando uma maior concentração desta fase, devido ao aumento da volatilização de fluoretos e à maior conversão do carbono. Os picos do SiO_2 e do $\text{Na}_{1,67}\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{10,33}\text{O}_{17}$ encontram-se em maior intensidade que nas cinzas do SPL tratado em temperaturas menores que 1000°C. Os difratogramas de Raios-X das cinzas do SPL tratadas em forno tubular indicam que quando se atingir a conversão total da fração carbonácea do SPL, as fases cristalinas presentes em maior proporção seriam Al_2O_3 e NaF, assim estas cinzas poderiam reaproveitadas, mediante reciclagem no processo de redução.

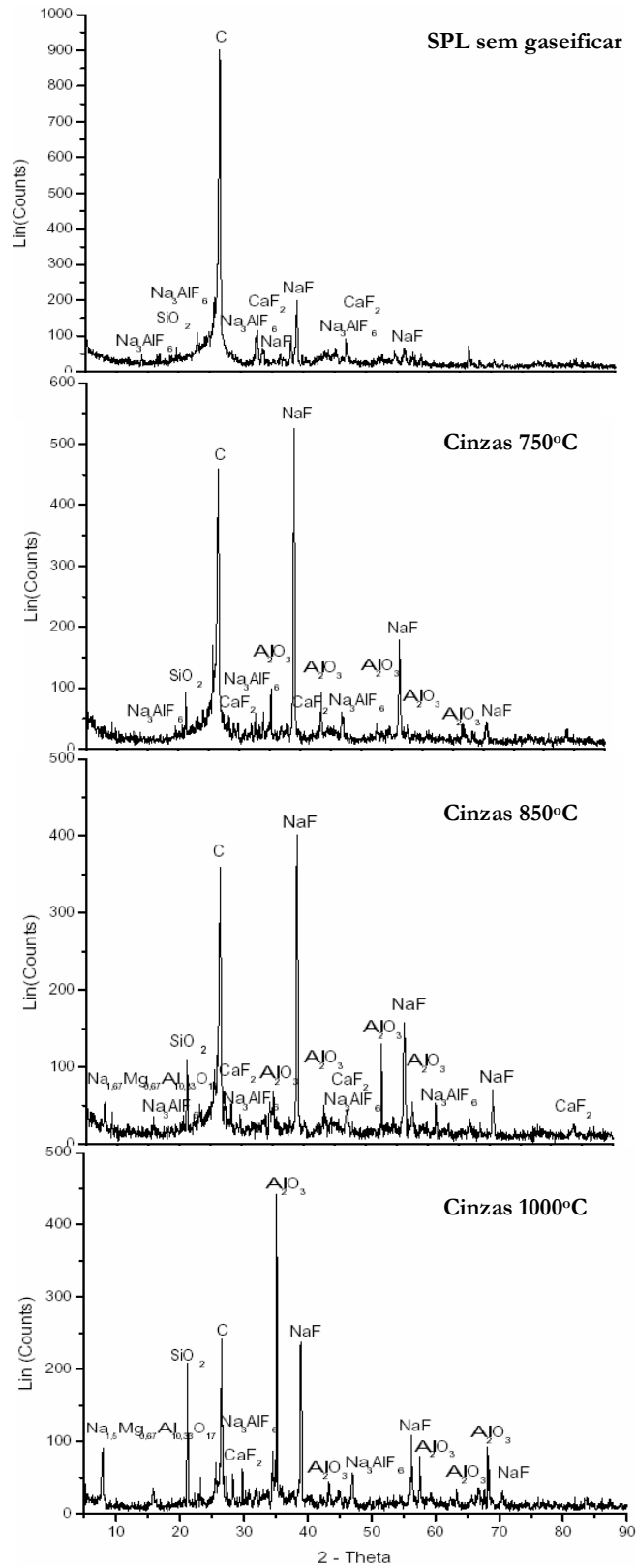


Figura 70. DRX do SPL sem gaseificar e das cinzas do testes em forno tubular