

ANÁLISE DOS PROCESSOS DE REAPROVEITAMENTO DE REJEITOS REFRAATÓRIOS
DE CUBAS ELETROLÍTICAS NA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO NO BRASIL

B. F. de Oliveira¹; E. A. Villegas²

Neste trabalho são abordados aspectos relacionados com a quantidade anual de rejeitos refratários gerados, a sua composição, potencial poluidor e métodos de estocagem. O enfoque adotado considera, não só a situação atual, no Brasil, mas possíveis perspectivas no futuro, no caso de aprovação de uma nova legislação mais restritiva. São também discutidas as tecnologias mais recentes e promissoras visando a desativação e reaproveitamento dos rejeitos gerados pelo desmonte do revestimento refratário de cubas eletrolíticas utilizadas na fabricação de alumínio no país..

RECYCLING OF SPENT POT-LINING IN THE ALUMINUM INDUSTRY IN BRASIL

This paper discusses some aspects regarding annual yield, composition, pollution potential and disposal methods of spent pot-lining in the aluminum industry in Brasil. It is considered not only the present situation, but possible perspectives for the future, facing probable new restrictive regulations. Promising emerging technologies to deactivation and recycling of spent pot-lining in this industry, in the country, are also discussed.

(1) Departamento de Engenharia Mecânica, UFPb.

(2) Departamento de Engenharia Metalúrgica, UFMG/Escola de Engenharia, Rua Espírito Santo, 35, Belo Horizonte - MG Brasil; CEP 30160.

INTRODUÇÃO

O revestimento refratário de cubas eletrolíticas para produção de Alumínio é basicamente constituído por blocos de carbono (80 a 90% em peso). Tijolos refratários e isolantes não entram em contato direto com o metal. O carbono é o constituinte principal porque satisfaz a três exigências básicas:

- 1-Alta condutividade termo-elétrica.
- 2-Baixa reatividade com o banho eletrolítico
- 3-Refratariedade compatível com as temperaturas de operação.

A figura 1 mostra uma seção lateral de um revestimento completo. Observa-se a crosta de banho sólido, chamada comumente de aresta ou "lombo", e que é indispensável para o bom funcionamento da cuba.

A fase sólida proveniente da crosta, mais resíduos que não podem ser retirados da cuba, após seu desligamento, bem como restos de metal, tijolos refratários, isolantes e outros materiais, são os constituintes do rejeito de revestimento refratário de cubas eletrolíticas. O peso total do revestimento de uma cuba eletrolítica varia de 35 a 55 toneladas e sua vida útil média oscila entre 3 e 7 anos.

Nos Estados Unidos, para uma produção de 7,3 Mt de alumínio primário em 1989, gerou-se 146.000 t de rejeitos provenientes do revestimento das cubas, conhecidos como spent pot-lining(SPL). Conclui-se que a geração específica é de 20 kg de SPL/t de Al/ano(1).

No Brasil, os poucos dados disponíveis vem das mais modernas usinas de redução instaladas ao norte do país e reportam números

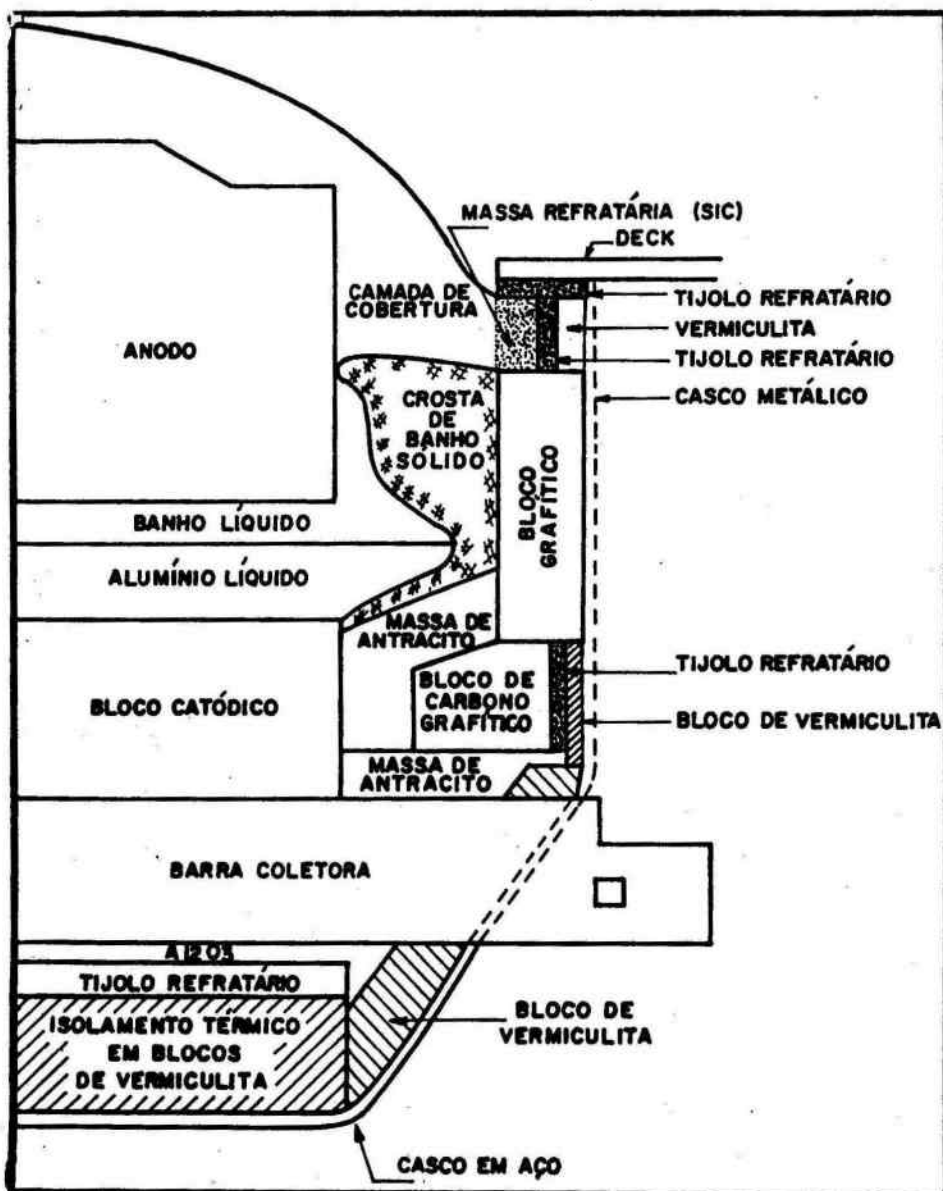


FIGURA 01 - REVESTIMENTO REFRAATÁRIO DE CUBA ELETROLÍTICA
TIPO PRE-BAKED..

da ordem de 18 a 20 kg/t Al/ano(2). Tomando-se por base esses números mais as estatísticas de produção, obtém-se a figura 2, que mostra a geração e acumulação desses rejeitos desde 1981(3).

Em 1980 o rejeito de revestimento de cubas foi considerado pela primeira vez como potencialmente prejudicial ao meio ambiente. Desta forma, em 1988 foram aprovadas, nos Estados Unidos, normas restritivas a sua estocagem, manipulação e transporte, em legislação contida no Resource Conservation and Recovering Act, alínea C.

De acordo com essa nova legislação, qualquer empresa com geração, manipulação ou transporte de resíduos contendo cianetos e fluoretos em quantidade superior a 2,2 kg, deve seguir normas específicas, que incluem, entre outros cuidados(1):

- Monitoramento de águas e nascentes nas proximidades da fábrica, com emissão de relatório à entidade fiscalizadora competente.
- Registros e documentação sobre todas as quantidades geradas, transportadas e localização dos sítios de despejo.

Está atualmente em tramitação no legislativo americano, a proposta sobre normas de estocagem e despejo, selagem e pós-selagem dos aterros, através do Land Disposal Restrictions. De acordo com essas novas restrições, torna-se obrigatório operações de desativação dos rejeitos antes de sua estocagem, seja em galpões ou em valas seladas. Quando tais leis forem aprovadas, a maioria dos atuais procedimentos de uso e disposição de SPL no Brasil serão simplesmente ilegais em relação aos padrões americanos.

Este trabalho é uma exposição de motivos e guia inicial de trabalhos de iniciação científica que deverão se iniciar no Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG no próximo ano.

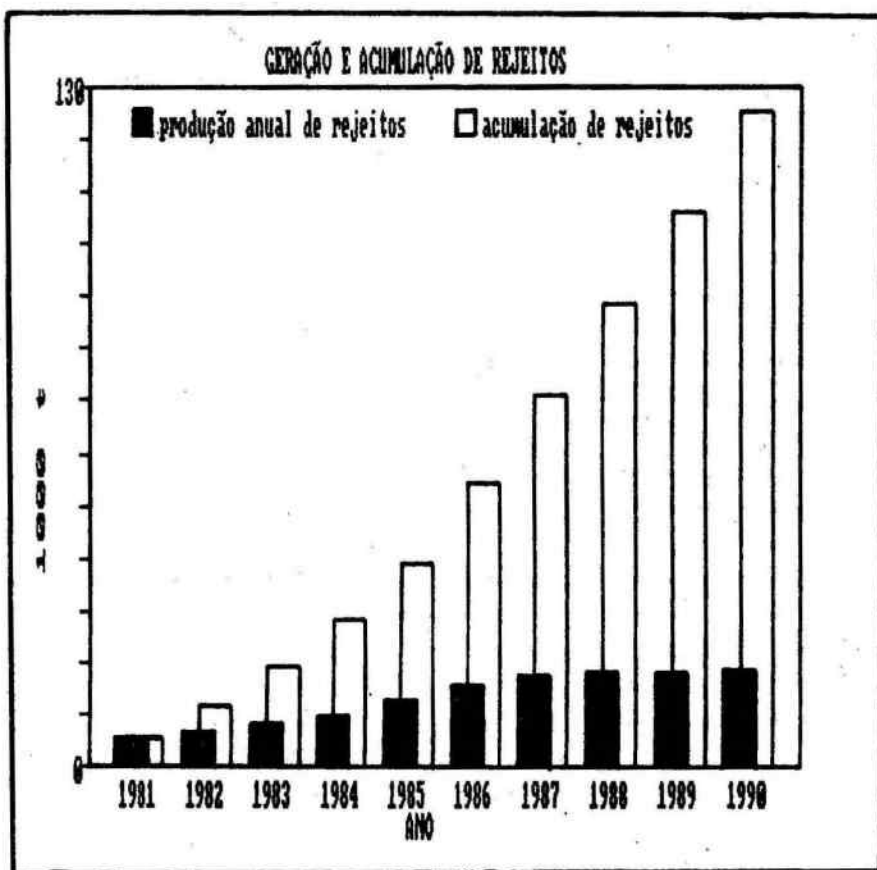


FIGURA 02 - GERAÇÃO ANUAL E ACUMULAÇÃO DE RESÍDUOS REFRAATÓRIOS DE CUBAS ELETROLÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE AL NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 10 ANOS. (FONTE: REF. 1 A 3).

COMPOSIÇÃO E POTENCIAL POLUIDOR DOS REJEITOS

A origem do potencial poluidor destes rejeitos está nas quantidades de cianetos e fluoretos. Além disso o SPL em contato com vapor d'água provoca desprendimento de quantidades de CH_4 , H_2 e NH_3 , gases que são inflamáveis e, sob certas condições de mistura, explosivos(4).

A composição específica desses rejeitos têm uma forte dependência das condições operacionais de cada usina, podendo então, variar de lugar para lugar. A tabela I resume dados de literatura e análises levadas a efeito nos laboratórios da EEUFMG.

TABELA I: ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DE REJEITOS DE REVESTIMENTO DE CUBAS ELETROLÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO

ELEMENTO	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
F	18.20	17.80	14.35	12.25
Al	14.20	4.70	15.00	8.35
Na	13.90	20.00	12.63	10.47
CN ⁻	.09	.14	.89	.98
Si	4.80	.11	.45	.76
Fe	3.20	.27	2.01	.05
Ca	-	-	2.05	1.08
S	-	-	.21	.15
Mg	-	-	.43	.57
Li	-	.46	.57	-

Procedência:

- 1: ALCOA - USAC1)
- 2: REYNOLDS - USAC1)
- 3: USINAS DA REGIÃO SUDESTE - BRASIL
- 4: USINAS DA REGIÃO NORTE - BRASIL

PROCEDIMENTOS DE ESTOCAGEM

A figura 3 mostra o fluxograma típico de manuseio e tratamento de SPL, após sua remoção da cuba desligada, incluindo possibilidades de reciclagem que serão analisadas nesse trabalho. No Brasil existem apenas duas iniciativas de reaproveitamento desses rejeitos:

- Uma usina para recuperação de criolita via hidrólise em redução ao sul de Minas.
- Algumas consultas de pequenos empresários interessados em beneficiar o rejeito visando sua revenda como matéria prima para a indústria de cimento.

Atualmente, o procedimento mais típico é a remoção dos resíduos para galpões durante 5 anos, seguindo-se a um enterramento em valas impermeabilizadas. As valas devem ser revestidas com camadas de cimento e asfalto, cobertas com argila impermeável e dotadas de drenos para captação de eventuais águas infiltradas

TECNOLOGIAS DE RECICLAGEM

Neste campo existem muitas patentes e propostas em diversos estágios de pesquisa e desenvolvimento. No entanto, poucos métodos podem realmente ser classificados como promissores e, dentre esses, um número menor ainda já conseguiu aprovação em escala piloto. Nenhum processo até agora proposto evoluiu para escala industrial.

O presente trabalho, descreve apenas aqueles métodos que, tendo atingido aprovação em escala piloto, são considerados viáveis para implantação em escala industrial.

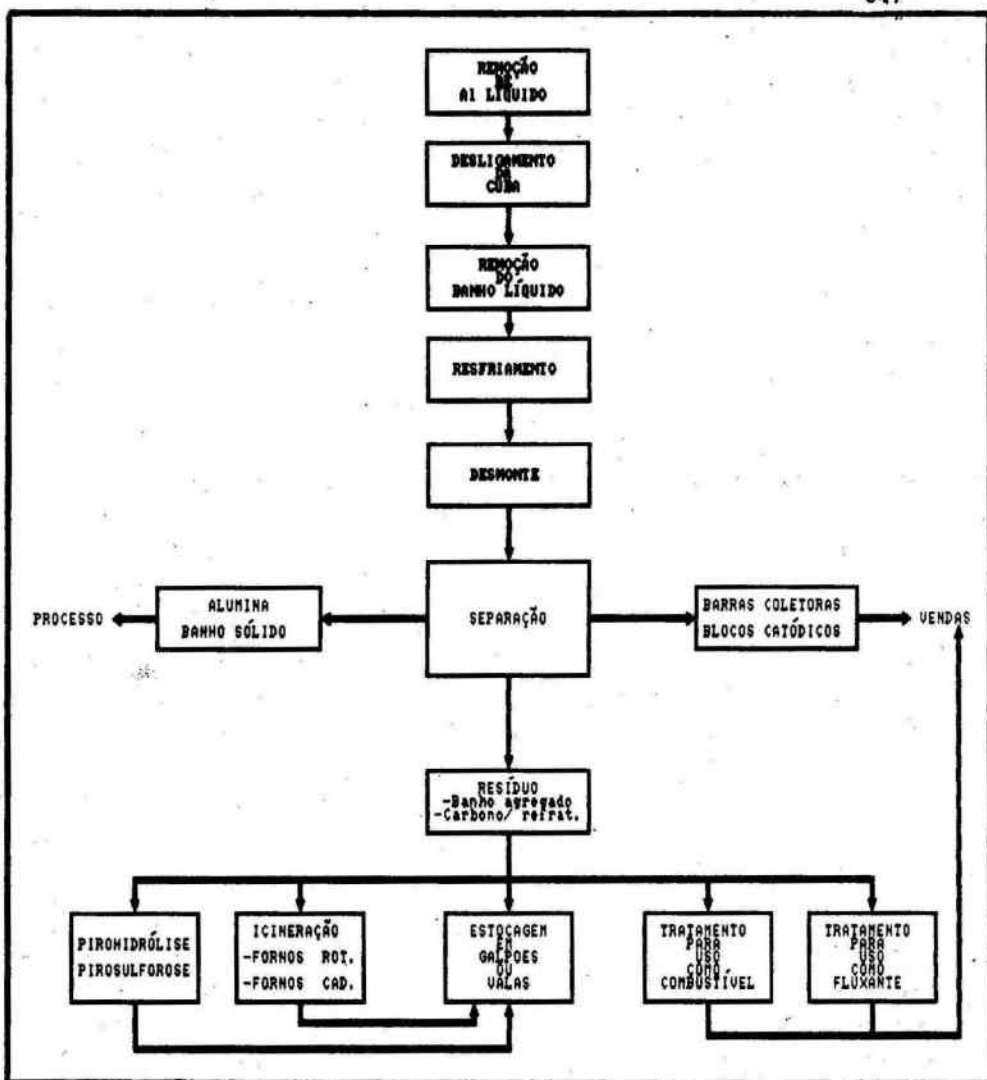


FIGURA 03 - FLUXOGRAMA DE MANUSEIO, ARMAZENAMENTO E RECICLAGEM DO REJEITO REFRAATÓRIO EM CUBAS ELETROLÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE AL.

Uso dos Rejeitos Refratários como Fundente

Com base nos altos teores de fluoretos e álcalis, este material poderia ser usado como substituto parcial à fluorita em aciarias e fundições que usem forno cubilô. Estudos nesse sentido levados a efeito nos Estados Unidos, foram encorajadores sob o ponto de vista técnico-econômico(5,6). Porém sob o ponto de vista ambiental, cria-se o problema da emissão de fluoretos particulados, que podem ultrapassar o limite de $0,25 \text{ mg/m}^3$. Este limite foi estabelecido como máximo tolerável, acima do qual o teor de fluoretos na vegetação ultrapassaria a 40 mg/g de vegetação seca/ano. Também é considerado como o máximo admissível, acima do qual observa-se problemas de acumulação de fluoretos no organismo animal(7).

Uso como Combustível:

Devido ao alto teor de C nos rejeitos, outra possível utilização seria como combustível auxiliar, aproveitando-se um poder calorífico da ordem de 1650 a 5023 kcal/kg. Nesta linha de raciocínio, 2 experimentos foram bem sucedidos:

- Uso em fornos de cimento.
- Uso em fornos em usinas termo-elétricas.

Uso em Fornos de Cimento:

O processamento do cimento portland envolve a calcinação de uma mistura finamente cominuída de cálcio-silicatos, cálcio-aluminatos e calci-ferritas a 1500°C . Nestas temperaturas têm-se a formação do clínquer e a separação de elementos voláteis. O combustível é geralmente carvão pulverizado, que pode ser substituído em alguma fração pelo SPL cominuído a 200 mesh, correspondente a $0,074 \text{ mm}$.

Em temperaturas acima de 1400°C , tem-se a total destruição dos cianetos e não se observam emissões de fluoretos gasosos ou particulados nos gases de chaminé. Para a indústria de cimento esta adição também é vantajosa, já que os fluoretos contidos no SPL, incorporando-se à massa, aceleram as reações de formação do clínquer, permitindo menores temperaturas de operação e conseqüentemente uma economia secundária de combustível. Possíveis problemas estão relacionados à presença de Al e Na no SPL e que são prejudiciais à qualidade do cimento.

Uso como Combustível em Usinas Termo-elétricas (8)

Experiências neste sentido reportam a substituição de 2% de carvão mineral por rejeito cominuído. Até esse nível de substituição, não se observam alterações nas características químicas da mistura combustível.

Sob o ponto de vista operacional, foi observada fraca tendência ao aumento de incrustações e deposições nos trocadores de calor. Também se observa um ligeiro aumento na perda por abrasão nos queimadores em valores da ordem de 44 mg de metal/kg de combustível, aumentando para 50 mg de metal/kg de combustível misturado a 2%.

Sob o ponto de vista ambiental, observou-se que para uma temperatura da câmara de combustão de 1200°C e 4% de excesso de ar, a eficiência de descianetação foi de 99,36%.

Com relação à emissão de fluoretos, há um aumento de $3,1 \text{ mg/m}^3$ de gas de combustão para $10,5 \text{ mg/m}^3$, o que permanece bastante abaixo do limite crítico de 25 mg/m^3 .

TECNOLOGIAS DE DESATIVAÇÃO

Incineração

Caso não seja possível a reutilização dos rejeitos, uma maneira de se reduzir o custo de estocagem é diminuir o volume a ser manuseado, transportado e finalmente estocado. O custo de estocagem também diminui devido à eliminação de cianetos e fluoretos permitindo padrões de estocagem menos severos.

Incineração em Leitos Fluidizados

O rejeito moído é fluidizado com o ar obtendo-se uma combustão que mantém a temperatura da câmara de combustão em 800°C . Após a depuração dos gases, obtém-se uma cinza isenta de cianetos e de massa residual igual a 25% da massa inicial. Este processo não elimina o problema da emissão de fluoretos gasosos na atmosfera. Também as cinzas a serem estocadas tem uma concentração remanescente de fluoretos particulados, o que determina ainda o uso de valas impermeabilizadas para enterramento.

Outro problema é o produto de lixívia das cinzas que tem um pH entre 9,5 e 10, devendo ser neutralizado antes de descarregado nos lagos de retenção.

Incineração em Fornos Rotativos

Este processo converte o rejeito sólido em gas através da volatilização e destilação destrutiva, em conjunto com reações parciais de combustão. A temperatura atinge os 1400°C , suficiente para destruir qualquer material tóxico.

O ponto positivo deste processo é não exigir nenhum

tratamento mecânico prévio, restando apenas tomar os devidos cuidados com a poluição atmosférica. Como principal ponto negativo destaca-se o alto teor em fluoretos particulados, o que exige os cuidados já mencionados na disposição final das cinzas.

Incineração em Cadinhos

Procede-se a uma queima em 2 estágios. Primeiramente incinera-se o rejeito com 50 a 80% do ar estequiométrico, obtendo-se a desativação do potencial explosivo dos rejeitos por pirólise. O produto gasoso, constituído de hidrocarbonetos voláteis e monóxido de carbono, passa por uma câmara secundária onde introduz-se um fluxo de ar a baixa pressão, completando-se a combustão. Desta forma obtém-se baixas emissões de particulados e nenhuma toxicidade já que as temperaturas da segunda câmara giram em torno de 760 a 980°C, suficiente para complementar a descianetação.

O ponto forte deste processo é seu baixo custo, oferecendo uma alternativa melhor do que a de simplesmente enterrar os resíduos.

Pirohidrólise e Piro-sulfurose

A pirohidrólise usa a combustão em leito fluidizado, ao qual se acrescenta vapor d'água em temperatura de 1200°C. A piro-sulfurose usa uma fonte de enxofre auxiliar (S, SO₂, H₂SO₄), em temperatura de 800°C. Nesse processo obtém-se uma eliminação de 50% dos fluoretos que são coletados na forma de HF. Este último é então posto a reagir com Al pulverizado, obtendo-se AlF₃ ou Na₃AlF₆ que retornam ao processo. O restante do fluoreto permanece nas cinzas cujo produto de lixívia tem pH 7, dispensando neutralização.

CONCLUSÕES

Não considerando aspectos de ordem ambiental, relacionados ao problema de potencial de contaminação ambiental e degradação do sub-solo, transformado em depósito de rejeitos, restam ainda questões de ordem legal e econômica como determinantes da futura necessidade de se tratar rejeitos de revestimento refratário de cubas eletrólíticas.

Como primeira opção, deve-se pesquisar as vias que passam pelo aumento da taxa de valor agregado dos rejeitos, através de tratamento mecânico ou químico, após os quais se obterá um produto vendável, como matéria prima para siderúrgicas, ou mesmo retornado ao processo na forma de criolita ou fluoreto de alumínio ou ainda como combustível auxiliar. Em casos particulares, em que esta primeira opção não se viabilize economicamente, deve-se partir para projetos de desativação e redução de massa/volume do rejeito a ser estocado.

A escolha do processo a ser implantado em cada usina, é função tanto de fatores tecnológicos relacionados ao tipo e à quantidade de rejeito gerado, como de fatores geo-econômicos relacionados à localização da planta no país.

A idéia global é mais uma vez fazer do passado um guia para o futuro. A indústria de alumínio nasceu sob a ameaça de forte devastação ambiental, causada pelas emissões de fluoretos gasosos e particulados durante o processo de produção. Depois de intensas pesquisas, aperfeiçou-se, no final da década de 50, o sistema de captação de gases da redução. Este sistema evita que os gases fluoretados sejam lançados na atmosfera e possibilita o retorno destes para as cubas, diminuindo assim, em 80% a necessidade de novas adições de AlF_3 .

BIBLIOGRAFIA

1. SPIGEL, S. J., PELIS, T. K. Regulations and Practices for Disposal of Spent Potliner by Aluminum Industry. JOM, NY, 42, 11, 70-73, Nov-1990.
2. ALCOA, Controle ambiental na ALUMAR; Relatório interno. São Luis, JUL-1988, 12p.
3. ABAL, Anuário Estatístico, Brasília, Set-1991, 20p.
4. AUGOOD, D. R., Some Handling Considerations for Spent Potlining., Light Metals'89, Warrendale: AIME, 1989, 079-086.
5. SPIRONELLO, V. R., SHAH, I. D. An Evaluation of Used Aluminum Smelter Potlining as a Substitute for Fluorspar in Basic Oxygen Steel Making. Washington: Dept of Interior, 1982. 11p. Rep. Invest. N^o 8600 - Bureau of Mines, 1982.
6. SPIRONELLO, V. R., NAFZIGER, R. H. An Evaluation of Used Aluminum Smelter Potlining as a Substitute for Fluorspar in Cupola Ironmelting. Washington DC: Dept of Interior, 1981. 12p. Rep Invest. N^o 8530 - Bureau of Mines, 1981.
7. COUPAL, B. The Use of BLP Model in Siting and Monitoring Alumina Reduction Plants., Light Metal's 89, Warrendale: AIME, 1989, 079-086.
8. GIVENS, H. L. Using Spent Potliner as a Fuel Supplement in Coal Fired Power Plants, JOM, NY, 41, 3, 5759, Mar-1989.