

ESTUDO DA NEUTRALIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA EMPREGANDO CO₂

C. R. Nascimento, F.A. Lemos, P.F.A Braga, R.L.C. Santos

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral/COPM - Coordenação de Processos Minerais

Av. Pedro Calmon, 900. Cidade Universitária. Rio de Janeiro/RJ. CEP 21.941-908

Tel. (21) 3865-7273, e-mail: flemos@cetem.gov.br

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi neutralizar uma suspensão de lama vermelha, material proveniente da produção de bauxita, empregando uma corrente gasosa sintética contendo diferentes concentrações de CO₂. A capacidade de neutralização ácida da lama vermelha foi realizada pela titulação potenciométrica da amostra, empregando solução de HCl 0,50 M, até atingir o pH 4,5. Os resultados da análise titulométrica comprovaram a reatividade da fração sólida da lama frente ao ataque ácido. Observa-se que o aumento do consumo do ácido das amostras contendo sólidos ocorre em pHs mais baixos, cujo valor é função da quantidade de sólidos adicionada. Os ensaios de neutralização foram conduzidos em reator de vidro posicionado sob um agitador magnético e com monitoramento constante do pH. A corrente gasosa composta por uma mistura homogeneizada de ar comprimido e CO₂, teve a vazão ajustada por meio misturador provido de rotâmetros previamente calibrados, e a composição determinadas por um micro-cromatógrafo da marca Varian (Mod. CP4900), Também foi testada a influência da adição de sulfato de cálcio no processo de neutralização da lama vermelha. Os resultados obtidos sugerem que suspensões mais diluídas são neutralizadas mais rapidamente estabilizando o pH em valores mais baixos. Também foi verificado que o pH diminui mais rapidamente com o uso de vazões mais elevadas de gás. A adição de CaSO₄ à suspensão promoveu uma maior redução do pH, em comparação com a neutralização realizada somente adição de CO₂.

PALAVRAS-CHAVE: lama vermelha, neutralização, dióxido de carbono

1. INTRODUÇÃO

A lama vermelha é um resíduo cáustico gerado na produção de alumina pelo processo Bayer, sendo obtida durante a digestão da bauxita com soda cáustica (NaOH). A composição química da lama vermelha varia em decorrência da natureza da jazida da bauxita e das técnicas empregadas no processo Bayer, contudo, espera-se que na lama vermelha estejam retidos minerais de ferro, de titânio e sílica, originários da bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante a digestão. Vários elementos-traço, como os óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr e Nb, também podem estar presentes. As fases minerais mais comuns encontradas são a hematita, a goethita, a magnetita, a boemita, o quartzo, a sodalita e a gipsita e, em menor quantidade, a calcita e gibisita.

Apesar de cáustica, a lama vermelha não é considerada um resíduo de alta toxicidade (Wang e colaboradores, 2008). Contudo, a possibilidade de liberação de elementos-traço nocivos, tais como metais pesados, deve ser levada em conta nas aplicações em larga escala, bem como as implicações do seu contato continuado com os seres vivos, em decorrência da aplicação de interesse.

Embora as usinas de alumina procedam a lavagem da lama vermelha, visando a recuperação máxima do NaOH e do alumínio solúvel, a alcalinidade da lama a ser descartada ainda é elevada, sendo relatados valores de pHs na faixa de 10 – 13. Esta característica confere a lama vermelha um grande potencial para o emprego em processos de neutralização de efluentes ácidos.

Através da determinação da capacidade de neutralização ácida (CNA) da lama vermelha é possível estabelecer o tratamento e acondicionamento adequado deste material. Procedimentos específicos de titulação são empregados na determinação da CNA e os resultados obtidos, em conjunto com outras análises, podem servir para elucidar os mecanismos e reações que ocorrem durante a neutralização. Neste sentido, Khaitan e colaboradores (2009) titularam amostras de lama vermelha com HCl e verificaram que o consumo de ácido pela suspensão foi maior do que pelo licor, comprovando que a fração sólida da lama também é reativa.

O emprego do ácido carbônico para neutralização da lama vermelha foi estudado por alguns pesquisadores. Como por exemplo, Enick e colaboradores (2001) reagiram dióxido de carbono líquido com suspensão de lama vermelha durante um período de 10 a 15 minutos, obtendo um pH de equilíbrio entre 9,5 a 10 após várias semanas. No trabalho realizado por Cardile e colaboradores (1994) foi colocado em contato CO₂ gasoso com suspensão de lama vermelha em um tanque por 14 horas atingindo um pH de equilíbrio de 8,0.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a neutralização de suspensão de lama vermelha empregando uma mistura sintética contendo ar comprimido e CO₂, visando facilitar tanto a disposição do material em bacias como sua aplicação em outras atividades industriais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os ensaios de neutralização foram realizados em reator de vidro com capacidade de 1,0 litro, posicionado sob um agitador magnético Ika mogelo G Mag H57. Para o monitoramento do valor do pH foi utilizado um medidor de pH Digimed modelo DM-22. A mistura gasosa sintética foi preparada em um misturador de gases provido de dois rotâmetros. Para calibração da vazão do gás foi usado um medidor de vazão de marca LAO modelo G1. Nesses experimentos as composições das correntes gasosas nas linhas de entrada e saída do reator, foram determinadas

por um micro-cromatógrafo da marca Varian (Mod. CP4900), provido de detector de condutividade térmica e duas colunas para medição simultânea. A fotografia do aparato experimental pode ser vista na Figura 1.



Figura 1. Sistema de neutralização de lama vermelha consistindo de reator de vidro (1), agitador magnético (2), medidor de pH (3), cromatógrafo gasoso (4) e microcomputador (5) com software para aquisição de dados.

2.2. Métodos

Titulação da lama vermelha: A metodologia de titulação foi baseada no procedimento adotado por Khaitan e colaboradores (2009), em que as capacidades de neutralização ácida da lama vermelha e do licor (fração líquida da lama) são determinadas. Foram feitas medições potenciométricas do pH de amostras de licor, lama (suspensão) e lixívias, após sucessivas adições de alíquotas de HCl padronizado até um valor de pH na faixa entre 4,5 – 4,0. No caso da suspensão, a amostra foi agitada por 5 minutos a cada adição do ácido, e, no caso do licor ou das lixívias, por 2 minutos para, então, o pH ser determinado. Todas as amostras foram tituladas com HCl 0,4965 M, sendo adicionadas alíquotas de 0,5 mL. As lixívias foram produzidas através da adição de água destilada à lama, de modo à serem obtidas concentrações desejadas.

Preparação do efluente sintético: Os efluentes sintéticos foram preparados a partir da mistura de ar comprimido seco com CO₂ grau 4.0 em misturador de gases provido de dois rotômetros. As vazões dos gases foram ajustadas até que fosse atingida a concentração desejada de CO₂, que foi determinada em micro-cromatógrafo.

Calibração da vazão de gás: A calibração da vazão da corrente gasosa foi realizada empregando um medidor de vazão de marca LAO modelo G1. O princípio de funcionamento deste equipamento consiste em um sistema de canais comunicantes entre as quatro câmaras que, enquanto se enchem, movimentam os diafragmas que coordenam a carga e descarga do sistema, acionando a válvula rotativa que movimenta o sistema de integração.

Neutralização da lama vermelha: Os ensaios de neutralização foram conduzidos em reator de vidro, no qual uma corrente da mistura gasosa ar e CO₂ foi injetada através de vidro

sinterizado para melhorar a dispersão do gás na suspensão. Os experimentos foram realizados com suspensões nas concentrações de 5, 10, 20, 30 e 35% (p/p), com o monitoramento contínuo do pH através de um eletrodo instalado no topo do reator.

Adição de sais a suspensão: Em alguns ensaios foi efetuada adição direta de 4g de sulfato de cálcio ou 3,43 g cloreto de sódio na suspensão de lama vermelha, com a finalidade de verificar a influencia desses sais no processo de neutralização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Titulação do licor alcalino e suspensão de lama vermelha.

Os ensaios de titulação foram realizados empregando amostras de licor alcalino e de suspensões de lama vermelha, preparadas com o mesmo volume do licor alalino.

Os resultados da análise titulométrica comprovaram a reatividade da fração sólida da lama frente ao ataque ácido [Figura 2]. Observa-se que o aumento do consumo do ácido das amostras contendo sólidos ocorre em pHs mais baixos, cujo valor é função da quantidade de sólidos adicionada. Como o sólido reage mais lentamente que o líquido, a variação de pH em decorrência da adição de sólidos pode ser influenciada pelo tempo de titulação, ou seja, existe a possibilidade dos sólidos demorarem tanto a reagir que o aumento do consumo do ácido só se torne evidente após um determinado tempo de titulação, quando o pH já está mais baixo.

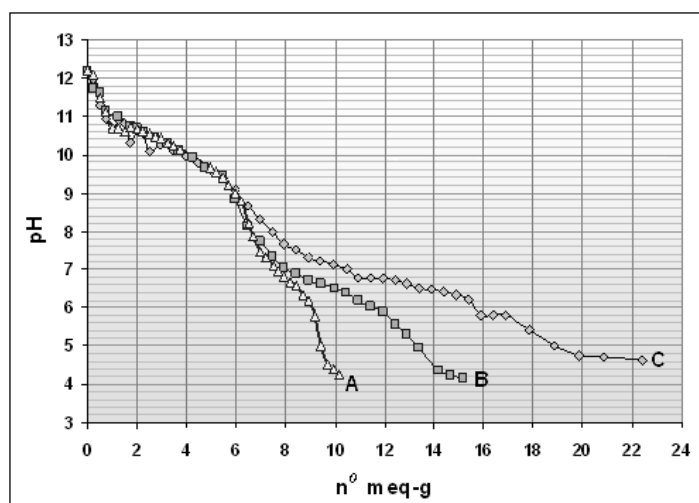


Figura 2: Variação do pH da amostra função do número de mili-equivalentes-grama de HCl adicionado: (A) licor alcalino, (B) licor alcalino + 4 g de lama, (C) licor alcalino + 8 g de lama.

Nos ensaios de neutralização o monitoramento do pH foi realizado continuamente de forma a estimar a influência do teor de sólidos da suspensão, da vazão do gás de alimentação e da presença de sais, na redução da alcalinidade da lama vermelha.

3.2. Influência do teor de sólidos da polpa na reação de neutralização.

Nos experimentos realizados para estimar a influência do teor de sólidos na neutralização da lama, a vazão da corrente gasosa contendo 12% de CO₂ foi de 50 L/h.

A Figura 3 mostra os gráficos o decaimento do valor do pH da suspensão com o tempo de neutralização, empregando dois teores de sólidos distintos, 5 e 30%, respectivamente. Pode ser observado que a estabilização do pH com a suspensão mais diluída ficou próximo a 6,5 após 10

minutos da adição da corrente de CO_2 , enquanto que na suspensão com 30% de sólidos o valor do pH foi de 9,4 no mesmo tempo de reação, sendo que a estabilização do pH em 7,0 só ocorreu em tempo superior a 20 minutos. Este fato pode ser explicado pelo maior alcalinidade das suspensões mais concentradas.

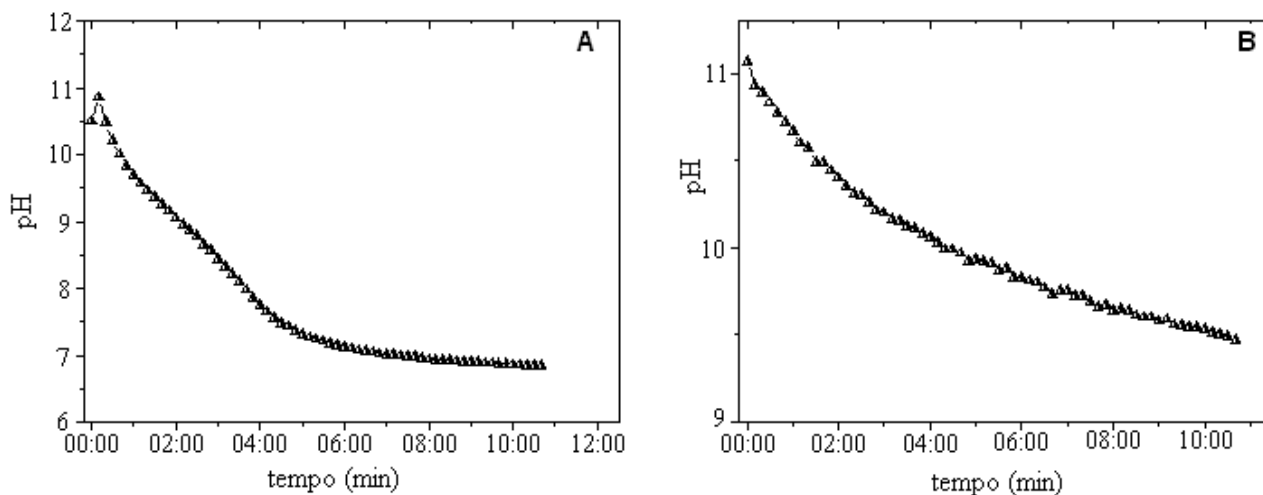


Figura 3: Variação do valor de pH ao longo do processo de neutralização da suspensão de lama vermelha. (A) 5% de sólidos, (B) 30% de sólidos.

3.3. Influência da vazão de gás na neutralização da suspensão.

Na Figura 4 pode ser vistos resultados de ensaios realizados com suspensão de lama vermelha contendo 5,0% de sólidos. Quando a vazão de alimentação da corrente gasosa foi fixada em 142 L/h, o pH da suspensão se estabilizou em torno de 6,5. Quando este parâmetro foi fixado em 50 L/h o valor do pH só estabilizou em 6,8 após 10 minutos de neutralização.

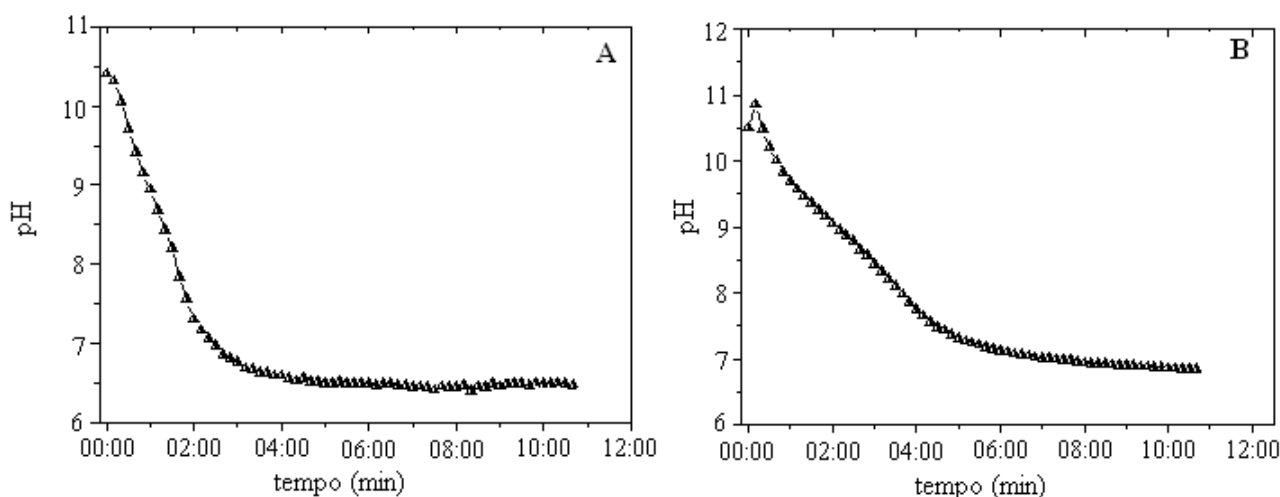
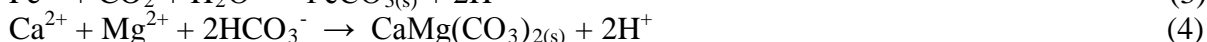


Figura 4: Variação do valor de pH ao longo do processo de neutralização da suspensão de lama vermelha. (A) vazão de gás 142 L/h, (B) vazão de gás 50 L/h.

3.4. Adição de sulfato de cálcio.

A neutralização de lama vermelha empregando CO₂ e salmoura foi estudada por Dilmore e colaboradores (2008). Nestas condições, são formados carbonatos insolúveis de ferro, cálcio e magnésio, que liberam íons de hidrogênio no meio reacional conforme demonstrado nas equações (1) a (4).



A Figura 4 apresenta os resultados obtidos em experimentos realizados com suspensões de lama vermelha com 5% de sólidos e vazão de gás de 50 L/h. No teste onde a neutralização foi realizada empregando somente CO₂ (A) o pH da suspensão se estabilizou em 7,0 após 6 minutos de reação. Enquanto que no ensaio conduzido com adição de sulfato de cálcio (B) foi possível atingir o pH de 6,5 depois de 4 minutos.

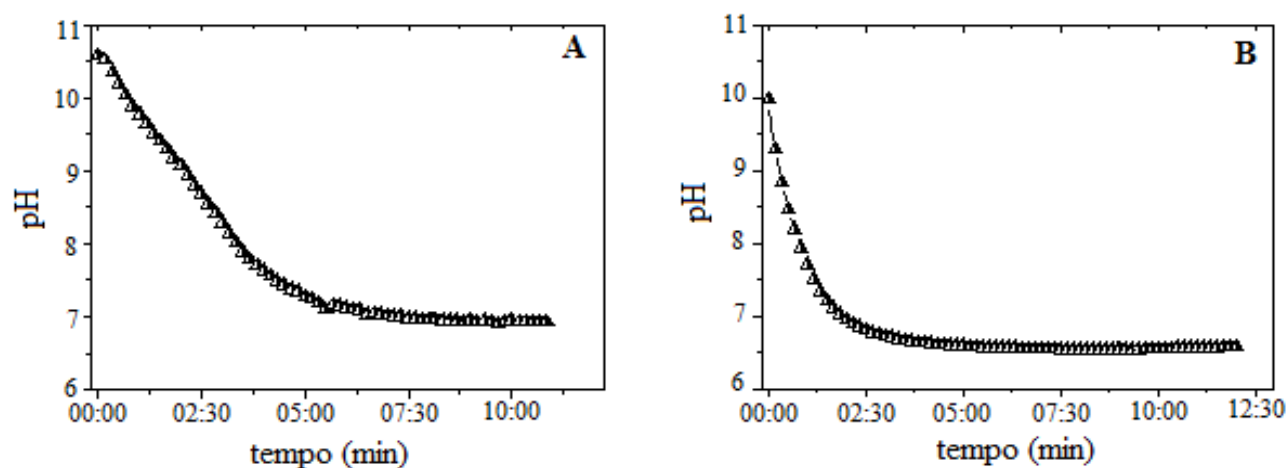


Figura 4: Variação do valor de pH ao longo do processo de neutralização da suspensão de lama vermelha. (A) sem adição de CaSO₄, (B) com adição de CaSO₄.

6. CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados no presente estudo indicaram que a neutralização de lama vermelha pode ser realizada de forma satisfatória utilizando uma corrente gasosa contendo CO₂. Uma vantagem adicional propiciada por esta rota é o abatimento do CO₂, reduzindo assim as emissões geradas por fontes importantes que empregam combustíveis fósseis.

A neutralização da lama vermelha foi mais efetiva quando foram empregadas suspensões mais diluídas e maiores vazões de gás.

A adição de sulfato de cálcio promoveu uma redução mais efetiva do pH, além de diminuir o tempo neutralização.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM por toda infra-estrutura disponibilizada para a realização das atividades experimentais (laboratórios e usina piloto) e pelo apoio de recursos humanos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Cardile, C. M., Hughes, C. A., Summers, K. J. Evaluation of carbon dioxide treatment of red mud. In: **Proc., 6th AusIMM Extractive Metallurgy Conf.**, 317–320, 1994.

Enick, R. M., Beckman, E. J., Shi, C. M., Xu, J. H., Chordia, L. Remediation of metal-bearing aqueous waste streams via direct carbonation. **Energy Fuels**, vol. 15, n° 2, pp. 256–262, 2001.

Dilmore, R. M., Howard B. H., Soong, Y., Griffith C. Hedges, S. W., Degalbo, A. D., Morreale B., Baltrus, J. P., Allen D. E., FuU J. K. Sequestration of CO₂ in mixtures of caustic byproduct and saline waste water. **Environmental Engineering Science**, vol. 26, n° 8, 2009.

Khaitan S., Dzombak D. A., Lowry G. V. Chemistry of the Acid Neutralization Capacity of Bauxite Residue. **Environmental Engineering Science**, vol. 26, n° 5, 2009