

## AGREGAÇÃO DE VALOR AO SAL MISTO

**PENCHEL JR, S.A.<sup>1</sup>, TAKAYAMA FILHO, T.<sup>2</sup>, DIAS, M.J.<sup>3</sup>, MELLO, L.S.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Votorantim Metais Zinco. sergio.penchel@vmetais.com.br

<sup>2</sup>Votorantim Metais Zinco. ttakayama@vmetais.com.br

<sup>3</sup>Votorantim Metais Zinco. maria.dias.md1@vmetais.com.br

<sup>4</sup>Votorantim Metais Zinco. livia.mello@vmetais.com.br

### RESUMO

Os halogêneos (Cl<sup>-</sup> e F<sup>-</sup>) são extremamente deletérios ao processo de produção de zinco, e a remoção desses elementos do Óxido Waelz é de suma importância para o aproveitamento desse material como matéria prima. Essa remoção é realizada a partir da lavagem alcalina dos Oxidos e cristalização da salmoura resultante desse processo gerando dessa forma os sais mistos, subproduto do projeto Polimetálicos – Fase I. Várias alternativas foram contempladas visando um maior aproveitamento destes sais e em todas as circunstâncias avaliadas a presença de sulfatos era considerada um aspecto prejudicial e muitas vezes impeditivo para o uso da mistura dos sais. Visando a produção de um material de maior valor agregado, o presente trabalho teve como objetivo, estudar a remoção de sulfato da salmoura Waelz.

**PALAVRAS-CHAVE:** reciclagem; recuperação; resíduos; sustentabilidade.

### ABSTRACT

The halides (Cl<sup>-</sup> and F<sup>-</sup>) are extremely detrimental to the process of production zinc, thus, the elimination of these elements is very important to allow the use the Waelz Oxide like a raw material to this process. The removal happens through alkaline wash of the Oxides, and further Crystallization of the brine produced in this phase. The mixed salt is obtained from the crystallization of alkaline brine from wash of Waelz oxides, and is a byproduct of Polimetals Project Phase 1. Several alternatives were analyzed in order to use these salts, for all purposes the presence of sulphate is an aspect damaging and often detracts to the use of the same salts mixture as a raw material for any purposes. Geared to obtaining products and materials with higher added value, this work has become a study aimed to removing sulfate from brine Waelz.

**KEYWORDS:** recycling; recovery; waste; sustainability.

## 1. INTRODUÇÃO

Em dezembro de 2011, a Votorantim Metais Zinco Unidade de Juiz de Fora (VMZ-JF), iniciou a produção de Óxido Waelz a partir do *start up* do Projeto Polimetálicos. O Processo Waelz consiste basicamente na volatilização do Zn, proveniente de resíduos, em um forno cilíndrico - Forno Waelz, com tiragem de ar em contracorrente e recuperação do Zn na forma de ZnO (Óxido Waelz) em filtros de manga.

Na sequência, tem-se a etapa de desalogenação do óxido Waelz. Essa etapa consiste na remoção de halogêneos (principalmente Cl- e F-), que são elementos extremamente prejudiciais ao processo de produção de Zn. Esse processo consiste em lavagens a quente de todo material, com uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em pH=10, tendo como produtos a salmoura e o óxido Waelz lavado. A salmoura é destinada a uma planta de cristalização e óxido Waelz à hidrometalurgia.

O sistema de cristalização é composto por um conjunto de evaporadores que recebem a salmoura tal-qual gerada na etapa de lavagem alcalina e produz um sal misto contendo não só os cloretos de sódio e potássio mas também outros componentes considerados impurezas, com destaque para o sulfato, impureza para todos os usos considerados.

A implantação deste processo estava prevista em conjunto com o sistema de evaporadores para a obtenção dos sais isolados NaCl e KCl. Contudo, a obtenção dos produtos em suas formas puras isoladas não se mostraram negócios atraentes.

A Votorantim Metais Zinco – Unidade de Juiz de Fora optou pelo produto atual, sal misto tal-qual gerado, o qual a princípio seria disposto em aterro especial.

A figura abaixo representa um fluxograma básico do processo atual:

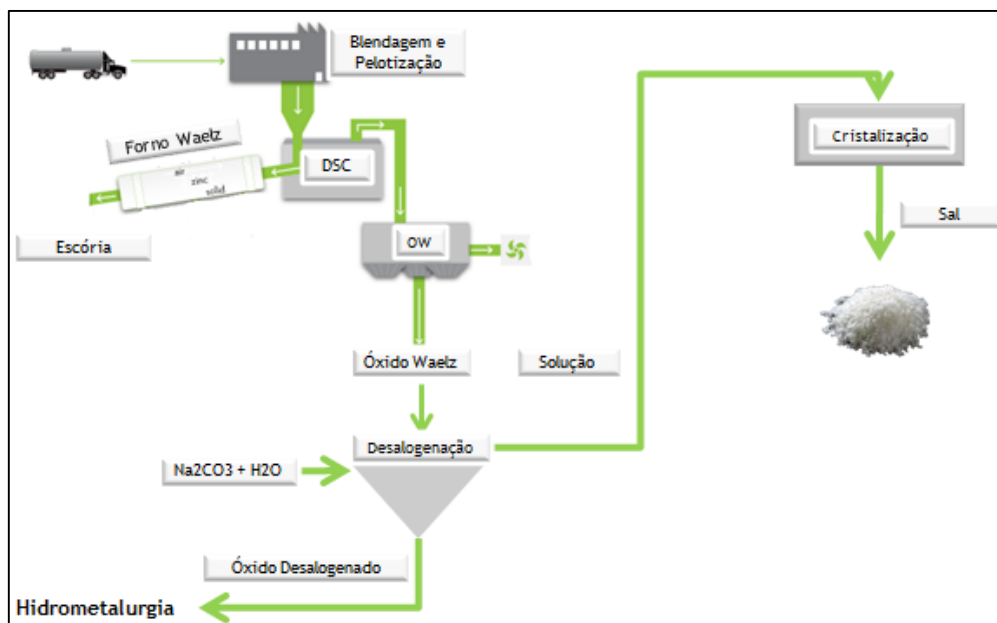


Figura 1. Fluxograma simplificado do processo atual.

Visando definir alternativas comerciais para os produtos oriundos da salmoura Waelz, um estudo foi realizado visando a identificação das utilizações prováveis dos produtos KCl e NaCl que seriam obtidos nas instalações da VMZ-JF a partir da salmoura residual da lavagem do óxido Waelz.

Segue abaixo a tabela comparativa entre as principais alternativas avaliadas:

**Tabela I. Levantamento comparativo das alternativas para aplicação do sal misto.**

<b>Aplicação</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Ração Animal</b>	Destinação de todo o material	Valoriza somente o NaCl, e por isso gera uma receita menor com o sal tal e qual. Tem como limitantes o teor de F, SO <sub>4</sub> e metais pesados. CAPEX elevado para a separação do NaCl do KCl (cristalização fracionada).
<b>Micronutrientes (Agricultura)</b>	Destinação de todo o material	Valoriza somente o KCl, e por isso a receita com o NaCl é perdida. Tem como limitantes o teor de F, Na e metais pesados. CAPEX elevado para a separação do NaCl do KCl (cristalização fracionada).
<b>Produção de Cloro Alkali</b>	Produção de cloro e soda	Não existem unidades com escala de produção baixa o suficiente. Valorização somente do Cl e Na. Não há a destinação de todo material, gerando ainda um passivo ambiental. Necessidade de CAPEX (elevado) e OPEX adicional.
<b>Fluxo para Indústria de Reciclagem de Alumínio</b>	Valorização do NaCl e do KCl, e por isso gera maior receita. Destinação de todo material Maior facilidade de adequação do sal.	Tem como limitantes o teor de SO <sub>4</sub> e a granulometria CAPEX e OPEX para adequação do material.

A indústria de alumínio secundário apresentou-se como uma opção importante para a VMZ, pois além de consumir os produtos NaCl e KCl, consome-os como uma mistura de sais – cloreto de sódio e potássio - o que pode ser muito vantajoso.

O consumo da mistura exigiria apenas um ajuste de composições e eliminaria a onerosa etapa de separação KCl/NaCl pelo processo de evaporação / cristalização.

Por esses motivos e também por se tratar da alternativa mais interessante economicamente, foi definido como foco para esse trabalho a aplicação do sal gerado como Fluxo para Reciclagem de Alumínio.

## 2. SAL PARA RECICLAGEM DE ALUMÍNIO

Com base em consulta à “*European Aluminium Association*” com sede em Bruxelas e à “*Organisation of European Aluminium Refiners and Remelters*” (OEA) com sede em Düsseldorf pode fazer-se os seguintes comentários quanto ao uso de mistura de sais nesse setor:

- Emprego de mistura de cloretos é amplamente difundido na Europa;
- Na Alemanha o emprego de mistura de sais (KCl+NaCl) é o estado da arte para a fundição de alumínio contendo matérias-primas contaminadas (sucatas);
- Há uma distinção entre processamento e fusão de sucata contaminada, de tamanho pequeno, como aparas em geral, rebarbas de fundição etc. em forno rotativo de eixo fixo e processamento de matérias-primas altamente oxidadas como: “drosses”, “skimmings” etc. em fornos rotativos basculantes;
- A massa de sal utilizada no caso 1. tem um fator na faixa de 0,8 a 1,2; e, no caso 2. O fator é menor, na faixa de 0,4 a 0,8;
- Na Alemanha a mistura de sais em geral consiste de:
  - 65 a 70% NaCl e 25 a 30% de KCl (mistura mais comum no Brasil), com aditivo de 2 a 5% de KF;
  - Nos Estados Unidos e no Canadá encontram-se misturas com 40 a 60% de NaCl e 40 a 60% de KCl; e, aditivos de até 5% de criolita e/ou fluoretos alcalinos.

## 3. ALTERNATIVAS ESTUDADAS

### 3.1. REMOÇÃO DO SULFATO

A remoção do sulfato é um problema comum a todas as opções mencionadas e sua remoção é uma necessidade para a adequação e agregação de valor aos produtos listados acima. Foram avaliadas as seguintes formas de remoção do sulfato:

#### 3.1.1. Precipitação com cal hidratada

A precipitação com cal hidratada foi o processo abordado inicialmente por ser considerado o mais simples, além de envolver reagentes amplamente disponíveis no mercado brasileiro com boa qualidade, por preço competitivo.

Foram feitas 6 programações de testes, num total de 21 testes, nos quais foram variados o tempo de teste, a forma de adição de leite de cal, a quantidade de leite de cal (o excesso) e a temperatura de reação.

A reação a seguir não ocorre nesta salmoura como se previu, uma vez que a solução já é muito alcalina (pH~10-10,5) decorrente da presença de carbonato de sódio empregado na lixiviação.

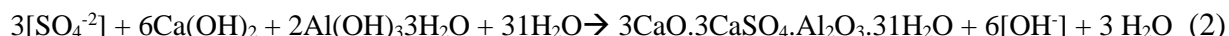


#### 3.1.2. Precipitação pela Formação do Composto Etringita

A etringita foi considerada uma alternativa para a remoção de sulfato em função dos estudos realizados pelo Mintek para tratamento de águas residuais de minerações.

Este processo emprega o hidróxido de alumínio para a precipitação da etringita e o hidróxido de alumínio deve ser recuperado ao término do processo para reciclo, devido ao seu alto preço e a sua importância na economia do processo.

A equação que representa a reação de precipitação da etringita é a seguinte, embora se encontre diferentes números de águas de hidratação no composto em função da fonte, mantendo as mesmas relações CaO / CaSO<sub>4</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Da mesma forma que nos ensaios realizados só visando à precipitação do sulfato com cal, estes visando à formação de etringita têm a mesma limitação na reação que formaria mais íons hidroxila [HO<sup>-</sup>] - seria equivalente à formação de mais hidróxido de sódio num ambiente que já é alcalino.

### 3.1.3. Precipitação com Cal e Prévio Ajuste de Acidez

Estes ensaios visavam à decomposição do carbonato antes da adição de cal hidratada/ leite de cal para a precipitação do sulfato de cálcio. Em todos os ensaios foi feita a adição de ácido, mas não se tem certeza da completa decomposição do carbonato. Os ensaios E13 e E14 foram repetidos e depois da adição do ácido a solução foi fervida por cerca e 1h de modo a garantir que todo o CO<sub>2</sub> tenha sido expulso da solução.

Embora se eliminasse o excesso de álcali, a cal não é a forma adequada de introdução de íons Ca<sup>2+</sup> para reagir com os íons SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> em solução. A solução original continha 4,9 g/L de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

### 3.1.4. Precipitação com Cloreto de Cálcio

O emprego de cloreto de cálcio para remoção do sulfato da salmoura Waelz tem vantagens sob o ponto de vista de processo em relação às alternativas avaliadas e discutidas, decorrentes de sua alta solubilidade em soluções aquosas e de não se entrar no equilíbrio alcalino seja ele de hidroxila ou de carbonato/bicarbonato.

Boa parte do cloreto de cálcio adicionado para a precipitação do sulfato contido na salmoura será consumida para precipitar os íons carbonato supostamente em concentração bem superior aos íons sulfato, considerando a quantidade de barrilha empregada para a lixiviação: 1 kg de óxido Waelz; 3 L de água; 80 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Não se sabe o consumo de barrilha na lixiviação embora se saiba o pH final da lixiviação, aquelas executadas para estes ensaios, os quais oscilaram entre 9,8 - 10,2. Nesta faixa há uma concentração elevada de [CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>] e [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] residuais.

A adição de cloreto de cálcio à solução contendo carbonato, fluoreto e sulfato irá precipitar primeiro praticamente todo o carbonato e o fluoreto e, só depois, o sulfato devido às diferenças de solubilidades entre o carbonato de cálcio / fluoreto de cálcio cujas solubilidades são muito próximas e o sulfato de cálcio já bem mais solúvel. Esses três sais são os produtos sólidos resultantes das reações, cuja equação está indicada mais adiante.

Solubilidades (g/100mL de água).

Tabela II. Solubilidade (g/100 mL H<sub>2</sub>O) do CaF<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> e CaSO<sub>4</sub>. [2]

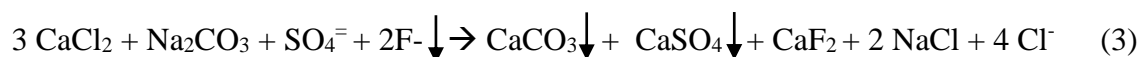
Fluoreto de Cálcio	T°C	Carbonato de Cálcio	T°C	Sulfato de Cálcio	T°C
0,0016	18	0,00153	25	0,209	30
0,0017	26	0,0019	75	0,162	100

A solubilidade do cloreto de cálcio, segundo a mesma fonte, é de:

**Tabela III. Solubilidade (g/100 mL H<sub>2</sub>O) do CaCl<sub>2</sub>.**

<b>Cloreto de Cálcio</b>			
<b>Solubilidade</b>	<b>T°C</b>	<b>Solubilidade</b>	<b>T°C</b>
74,5	20	159	100

As reações do cloreto de cálcio, ou seja: forma muito solúvel de introdução de íons Ca<sup>2+</sup> à solução, com os íons carbonato, sulfato e fluoreto presentes na salmoura podem ser representadas pela seguinte equação:



Todos os testes mostraram que o cloreto de cálcio é um reagente adequado para a redução do nível de sulfato da salmoura, porém o rendimento da reação não é 100% e parte do Ca será dissolvido, sendo necessária dessa forma uma nova etapa para remoção desse elemento.

Para essa etapa foi utilizado como reagente o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, com resultados bastante satisfatórios.



### 3.1.5. Precipitação com Cloreto de Cálcio e Prévio Ajuste de Acidez

Os testes do item 3.1.4 foram repetidos, somente acrescentando a etapa de ajuste de pH com ácido clorídrico antes da adição com cloreto de cálcio. A adição do ácido clorídrico tem como objetivo a quebra do carbonato e a consequente liberação do dióxido de carbono. Sem o carbonato a massa de cloreto de cálcio que necessitará ser adicionada será menor e o volume de resíduo também. Os testes apresentaram resultados consistentes.

## 3.2. AJUSTE DE GRANULOMETRIA

A granulometria extremamente baixa do sal (semelhante ao sal de cozinha) produzido pela VM foi outro problema levantado para aplicação do material no mercado definido como alvo. Para adequação do material as exigências dos clientes (Recicladoras de Al), foi testado com sucesso um sistema de compactação, quebra e seleção do sal na granulometria adequada (3 – 15 mm).

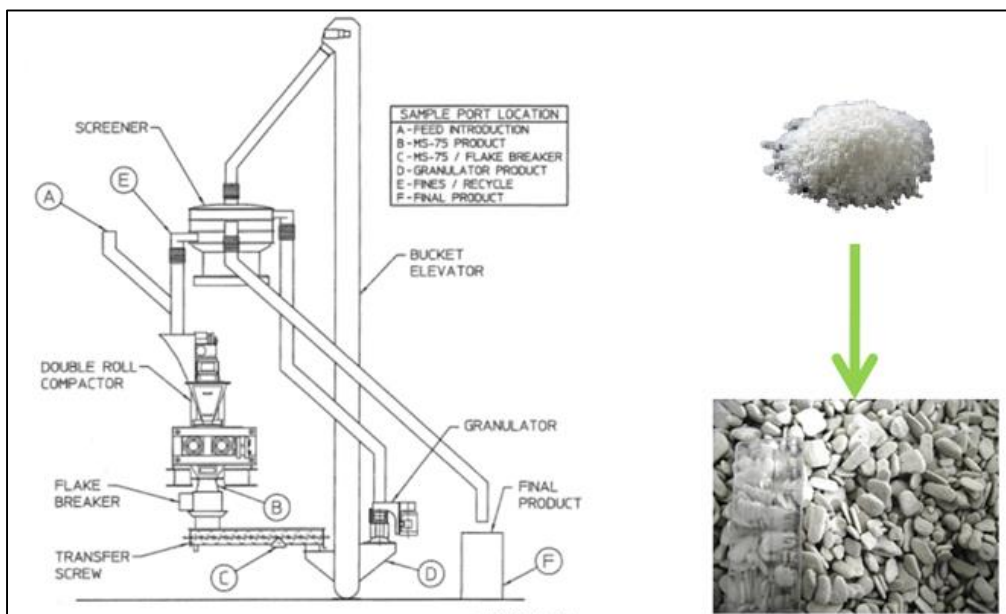


Figura 2. Sistema de compactação do novo sistema de agregação de valor ao sal misto.

#### 4. PROCESSO DEFINIDO

O processo para a remoção do sulfato e beneficiamento da salmoura oriunda da lavagem dos óxidos Waelz, será composto das seguintes operações principais que se mostraram mais eficientes durante os testes de bancada:

- A – Remoção dos carbonatos oriundos da presença de barrilha na lavagem dos óxidos através da adição de HCl e controle do pH.
- B – Remoção dos sulfatos e fluoretos pela precipitação com  $\text{CaCl}_2$ .
- C – Remoção do Ca residual com o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

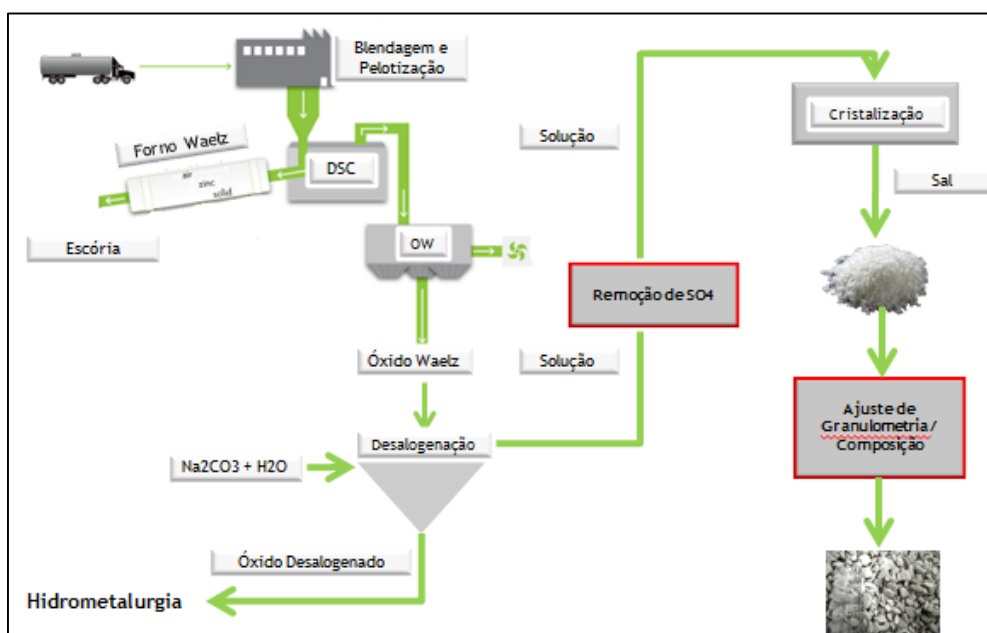


Figura 3. Novo Fluxograma do processo.

## 5. DISCUSSÕES

O Processo Waelz foi o primeiro forno de *fumming* de Zn implantado no Brasil, e por ser pioneiro, muito dos seus aspectos ambientais não tinham precedentes na legislação brasileira, o que levou a interpretação muitas vezes extremamente mais severa que no exterior, como no caso da salmoura da desalogenação e do sal misto. Na Europa, muitas empresas dispõem a salmoura diretamente no mar, e outras depositam o sal em minas, já aqui no Brasil, todo o sal deveria ser disposto em aterro Classe I.

O processo desenvolvido se mostrou bastante eficaz tanto na remoção de sulfato quanto no ajuste de granulometria, obtendo as características necessárias para sua aplicação como fluxo para indústria de reciclagem de Alumínio.

Todo o material gerado no processo de remoção de sulfato seria reaproveitado, o  $\text{CaCO}_3$  como neutralizante na Hidrometalurgia e o  $\text{CaSO}_4$  seria vendido a empresas de cimento, e dessa forma todo o processo não geraria nenhum tipo de resíduo.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos gerentes gerais Adelson Dias de Sousa – Tecnologia, Eugênio Hermont da Silva – Unidade de JF. Além disso, agradecemos também a toda área da Hidrometalurgia e Processo das duas unidades de Juiz de Fora e Três Marias pelo apoio na realização do projeto.

## 7. REFERÊNCIAS

VOGEL, A. Química Analítica Qualitativa. Editora Mestre Jou. Quinta Edição.

HANDBOOK OF CHEMISTRY & PHYSICS CRC Press. 53rd Edition.