



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação

**AVALIAÇÃO DO USO DE CO-PRODUTO (FINOS DE CARVÃO) NA
OBTENÇÃO DO CHUMBO ATRAVÉS DE SUCATAS DE BATERIAS**

Orientadores: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Mestrando: Gustavo Gomes Sampaio Cursino

Campina Grande
Abril/2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

***AVALIAÇÃO DO USO DE CO-PRODUTO (FINOS DE CARVÃO) NA OBTENÇÃO
DO CHUMBO ATRAVÉS DE SUCATAS DE BATERIAS***

Gustavo Gomes Sampaio Cursino

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA
GRANDE, COMO PARTE DOS
REQUISITOS EXIGIDOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

ORIENTADORES: PROF. DR. GILMAR TRINDADE DE ARAÚJO
PROF. DR. ROMILDO PEREIRA BRITO

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

ABRIL/2007

***AVALIAÇÃO DO USO DE CO-PRODUTO (FINOS DE CARVÃO) NA OBTENÇÃO
DO CHUMBO ATRAVÉS DE SUCATAS DE BATERIAS***

Gustavo Gomes Sampaio Cursino

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: _____ / _____ / _____

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. GILMAR TRINDADE DE ARAÚJO
ORIENTADOR

PROF. DR. ROMILDO PEREIRA BRITO
ORIENTADOR

PROF. DR. ANDRÉ LUÍS FIQUENE DE BRITO
EXAMINADOR

PROF^a. DR^a. ANA PAULA TRINDADE DA ROCHA
EXAMINADOR

*Dedico esta conquista a minha família por todo amor,
compreensão e apoio.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar meus passos assim como o Sol ilumina o amanhecer.

A meus pais Maria de Lourdes e Moacir Cursino e meus irmãos Júnior e Michelle os quais considero meu porto seguro, base e razão da minha vida. E toda minha família em especial meus sobrinhos Didinho e Pedrinho, tio Gugu ama vocês.

Aos meus grandes amigos Silene Vendrasco, Eduardo Frota, Wener Miranda pela paciência, apoio, ajuda e pela dedicação em tornar possível a realização deste trabalho.

Aos professores do programa, que souberam entender o ritmo alucinante que vivemos na Alumar, especialmente, aos professores Gilmar Trindade de Araújo e Romildo Pereira Brito, pela orientação, incentivo e motivação para realização deste trabalho.

A Domingos Campos, Antonio Sousa (Sousinha) e a empresa Acumuladores Moura S.A. em Belo Jardim - Pernambuco por acreditarem no projeto e terem ajudado a transformá-lo em um projeto de provável escala industrial.

Ao pessoal do laboratório representado na pessoal de Cássio, sem deixar de agradecer, principalmente, a Silma, Lenda, Jonnathas pelo apoio com as análises.

À ALUMAR, onde representarei por Julio Diniz, o grande incentivador do programa de pós-graduação Universidade / Empresa, Heloisa que sempre esteve a frente de tudo e cuidando para que tudo estivesse em ordem, além de agradecer por todo o programa, pela oportunidade e pelo apoio financeiro.

A todos que fizeram parte da primeira turma de mestrado da Alumar, em especial Luciano “bigode” (Pernambucano, fundador do grupo “tri-metil boiando”, amigo de Rufino, bebedor de meropeia, grande usuário do “simulink” e criador do jargão “Vainesssa”) e todos que de alguma forma me apoiaram e acreditaram que poderiam me ajudar.

RESUMO

A maior parcela do chumbo atualmente consumido no mundo destina-se à fabricação de baterias ou acumuladores chumbo-ácido para diferentes fins. Quando essas baterias chegam ao final de sua vida útil devem ser coletadas e enviadas para unidades de recuperação e reciclagem. Não há um substituto economicamente interessante para o chumbo, das baterias automotivas chumbo-ácido. Estima-se que das 5,5 milhões de toneladas do metal produzido anualmente no mundo, cerca de 50 % são devidas à produção secundária, ou seja, devidas à reciclagem propriamente dita. (www.cempre.org.br). Normalmente, no processo de reciclagem é utilizado carbono sólido (coque de petróleo) como redutor carbotérmico. O carbono tem a função de reduzir o chumbo presente na forma de sulfatos e óxidos em chumbo metálico. Logo se avaliou a viabilidade da substituição parcial do coque (combustível derivado de petróleo) por finos de carvão, co-produto das caldeiras da refinaria da Alumar, que faz parte do consórcio de alumínio do Maranhão, um dos maiores complexos de produção de alumínio (Redução) e alumina (Refinaria) do mundo. Testes em laboratório foram realizados com o intuito de determinar a melhor proporção do “blend”¹ e os melhores resultados foram o da proporção 75% coque de petróleo x 25% finos de carvão.

Palavras-chave: Reciclagem, , Baterias ou acumuladores , co-produto , redutor carbotérmico, chumbo.

1- Blend = Mistura / combinação / mistura de diversas coisas

ABSTRACT

Most part of lead consumed in the world nowadays is for the manufacturing of batteries or acid-lead accumulators used for different purposes. When the shelf life of those batteries expires, they must be discarded in recovery or recycling units. There is no substitute for lead being used in acid-lead batteries that could be interesting from the economic perspective. Today, 50% of the 5.5 million tons of metal yearly produced in the world is estimated to result from secondary production, i.e., they derive from the recycling process itself. (www.cempre.org.br). Usually, solid carbon (petroleum coke) is used in the recycling process as a carbothermal reductor. Carbon serves to reduce lead in the form of sulphate and oxide into metallic lead. Soon, ideas emerged as to the feasibility to partially substitute coke (a petroleum byproduct) for coal fines, a co-product from the boilers at Alumar refinery, which is a member of the aluminum consortium in the state of Maranhão, one of the largest aluminum (Smelting) and alumina (Refinery) production complexes in the world. Laboratory tests were conducted aiming at determining the best blend ratio and the best results were 75% petroleum coke x 25% coal fines.

Key words: Recycling, Batteries or accumulators, co-product, carbothermal reductor, lead.

SUMÁRIO

Resumo

Abstract

Lista de Tabelas

Lista de Figuras

Lista de Equações

Lista de Siglas

1	Introdução	1
2	Breve descrição do processo de obtenção do chumbo metálico através da reciclagem de baterias automotivas	3
3	Motivação pelo tema	7
4	Objetivos e metas	10
5	Fundamentação teórica	11
6	Procedimento metodológico	14
7	Resultados e discussão	29
8	Conclusões	38
9	Sugestão para Trabalhos Futuros	39
10	Bibliografia	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificação do Coque de petróleo utilizado pela Moura	6
Tabela 2 – Especificação do Chumbo Bruto (Espectrômetro)	6
Tabela 3 – Consumo / produção / Reservas de Carvão Mineral	13
Tabela 4 – Amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone)	15
Tabela 5 – Amostras da mistura coque e finos de carvão (silo 14)	15
Tabela 6 – Amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone + silo 14)	15
Tabela 7 – Dados dos equipamentos para cada análise	22
Tabela 8 – Seleção dos Canais / unidades no calorímetro Parr	24
Tabela 9 – Seleção dos canais de calibração no LECO	27
Tabela 10 – Resultado amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone)	29
Tabela 11 – Resultado amostras da mistura coque e finos de carvão (silo 14)	31
Tabela 12 – Resultado amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone + silo 14)	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Acumulador de chumbo (bateria automotiva)	3
Figura 2 –	Alimentação do moinho de quebra de bateria - Acumuladores Moura	4
Figura 3 –	Escória (Redução feita no laboratório da Alumar)	5
Figura 4 –	Localização da Alumar	7
Figura 5 –	Produção de finos na Alumar	9
Figura 6 –	Pontos de acúmulo de finos de carvão nas caldeiras da Alumar	9
Figura 7 –	Calorímetro Parr 1261	18
Figura 8 –	Equipamento utilizado para análise de enxofre: LECO	19
Figura 9 –	Amostras das misturas	21
Figura 10 –	Montagem dos tubos de vidro do LECO	28
Figura 11 –	Montagem dos tubos de reagentes do LECO	28
Figura 1 –	Seqüência da simulação do processo de redução do chumbo em laboratório	29
Figura 13 –	Poder calorífico das amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone)	30
Figura 14 –	Teor de enxofre amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone)	30
Figura 15 –	Teor de carbono das amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone)	31
Figura 16 –	Poder calorífico das amostras da mistura coque e finos de carvão (silo 14)	32
Figura 17 –	Teor de enxofre das amostras da mistura coque e finos de carvão (silo 14)	32
Figura 18 –	Teor de carbono das amostras da mistura coque e finos de carvão (silo 14)	33
Figura 19 –	Poder calorífico das amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone + silo14)	34
Figura 20 –	Teor de enxofre amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone + silo 14)	34
Figura 21 –	Teor de carbono amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone + silo 14)	35
Figura 22 –	Poder calorífico das amostras das misturas coque e finos de carvão	35

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Formação do chumbo metálico a partir do sulfato de chumbo	2
Equação 2 – Reação do sulfato de chumbo com o carbono	2
Equação 3 – Reação do ferro com o enxofre	2
Equação 4 – Cálculo do poder calorífico	25

LISTA DE SIGLAS

NBR	Normas Brasileiras Regulatórias
ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
CVP	Coque Verde de Petróleo
UCR	Unidade de Coqueamento Retardado
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
S.A.	Sociedade Anônima
FCC	Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado
EUA	Estados Unidos das Américas
IEA	Internacional Energy Agency
MA	Maranhão
PE	Pernambuco

LISTA DE SIMBOLOS

Pb	Chumbo
Ag	Prata
Sb	Antimônio
Te	Telúrio
As	Arsênio
Ni	Níquel
Sn	Estanho
Bi	Bismuto
Cu	Cobre
Zn	Zinco
Fe	Ferro
PbO	Monóxido de Chumbo
PbO ₂	Dióxido de Chumbo
PbSO ₄	Sulfato de Chumbo
SO ₂	Dióxido de Enxofre
SO ₃	Trióxido de Enxofre
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
CO ₂	Dióxido de Carbono
FeS	Sulfeto de Ferro

1. INTRODUÇÃO

A principal matéria-prima para a indústria de chumbo secundário é a bateria ácido-chumbo descarregada (Figura 1). Quando chega ao final do seu ciclo de vida, esse tipo de bateria se torna um resíduo perigoso e deve ser reciclado. A primeira etapa é a trituração das baterias ácido-chumbo e separação dos seus diferentes componentes. Dessa primeira etapa obtêm-se:

- Pasta descarregada: massa ativa da bateria que foi descarregada, contendo, como composto principal sulfato de chumbo, mas também contendo óxidos de chumbo;
- Grade e conectores triturados: materiais constituídos principalmente pelo chumbo metálico da bateria;
- Eletrólito: solução eletrolítica de ácido sulfúrico que é estocada e neutralizada (mistura de cal para iniciar processo de destilação), filtrado para recuperação dos óxidos e a solução retorna para reutilização;
- Separadores: material constituído de polietileno, borracha, papel ou madeira que evita o contato entre as placas positivas e negativas. Esse material compõe a carga do forno rotativo contribuindo com valor energético na sua operação;
- Polipropileno: material que forma a carcaça da bateria, sendo vendido, reciclado e posteriormente reutilizado na produção de caixas e tampa de novas baterias.

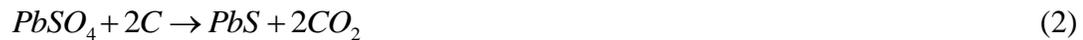
A pasta descarregada, a grade e conectores triturados e os separadores seguem para a etapa de recuperação do chumbo, através da redução em um forno rotativo. O chumbo segue o processo de: separação, fundição, refino, lingotamento até a fabricação de novas baterias. Alguns materiais são adicionados para compor a carga do forno e promover as condições necessárias para que ocorra a redução e recuperação do chumbo.

Normalmente, é utilizado carbono sólido (coque) como redutor carbotérmico. O carbono tem a função de reduzir o chumbo presente na forma de sulfato de chumbo ($PbSO_4$) dióxido de chumbo (PbO_2) e monóxido de chumbo (PbO) a chumbo metálico (Pb). O material adicionado que mais contribui para a formação da escória é o ferro. Ele age como coletor do enxofre, fixando-o e formando sulfeto de ferro (FeS), além de servir como um receptor das impurezas presentes na matéria-prima. O material mais comumente utilizado como fundente é o carbonato de sódio, Na_2CO_3 . Ele tem a função de baixar o ponto de

fusão e diminuir a viscosidade da escória. A combustão entre oxigênio e gás natural, ou óleo combustível, é usualmente utilizada para fornecer o calor necessário para o processo. QUENEAU et al. (1989) descreveram a reação dos compostos de chumbo de acordo com diferentes relações com os fundentes e a distribuição dos diferentes produtos obtidos. A reação abaixo descreve a formação do chumbo metálico a partir do $PbSO_4$.



O'CONNELL et al. (1989) sugerem que a reação inicial que ocorre com o $PbSO_4$ ao reagir com o carbono é:



Posteriormente, o ferro atua como coletor do enxofre:



Nota-se que o carbonato de sódio não participa das reações (2) e (3) propostas. Nesse caso, ele é encarado apenas como um material para conferir maior fluidez à escória, diferentemente do que ocorre na reação (1) proposta.

Comparando as reações propostas por QUENEAU et al. (1989) e O'CONNELL et al. (1989), a razão molar Fe:S na carga para o primeiro mecanismo é 0,5:1, enquanto que para o segundo mecanismo a razão sobe para 1:1.

Com o propósito de co-processar os finos de carvão (rico em carbono) oriundo da queima do carvão mineral nas caldeiras da Alumar, esse trabalho propõe a utilização de tais finos junto ao coque cuja função é a de redutor carbotérmico, reduzindo assim o consumo de coque no processo de reciclagem do chumbo das sucatas de bateria, como descrito acima.

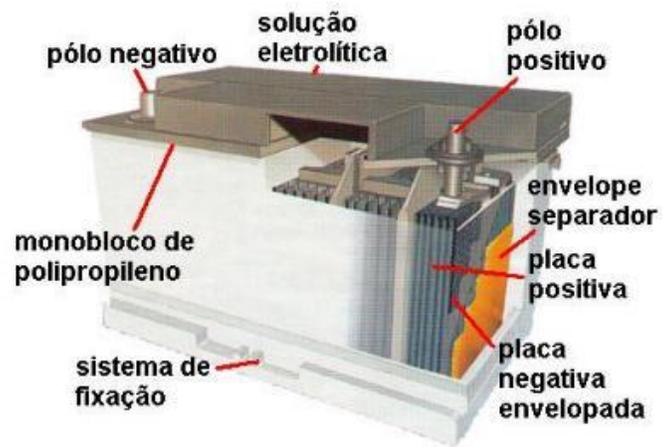


Figura 1. Acumulador de chumbo (bateria automotiva)

2. BREVE DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO CHUMBO METÁLICO ATRAVÉS DA RECICLAGEM DE BATERIAS AUTOMOTIVAS

Nesse capítulo é apresentada uma breve descrição das etapas do processo de obtenção de chumbo metálico; mais especificamente, é abordado o processo empregado na empresa Acumuladores Moura.

2.1. Separação dos Componentes da Bateria

É utilizado um triturador ou moinho, que é um equipamento que separa o óxido de chumbo, o chumbo, a parte plástica (polipropileno) e o separador (polietileno).

A alimentação do moinho de quebra de bateria (Figura 2) é feita com auxílio de uma esteira de alimentação. Adicionasse água para separar o óxido o qual vai para um tanque enquanto o metal (chumbo), o separador (polietileno) e a parte plástica (polipropileno) cai em uma esteira. Esta segunda esteira leva-os para outro tanque com água onde o metal é separado. A separação é feita através da diferença de densidade. Em seguida o separador e a parte plástica vão para outra esteira que são direcionadas para outro tanque com água e são separados pela diferença de densidade dos materiais.

A parte plástica é armazenada em uma baia e posteriormente vai para a reciclagem de plástico para ser produzida a caixa para as baterias. O óxido e o separador são armazenados numa outra baia, onde ficam de 8 a 10 dias secando para serem utilizados nos fornos para obtenção do chumbo. O metal é misturado cerca de 20% na carga de óxido que vai para o forno. (Processo Reciclagem Acumuladores Moura SA- 2003)

2.2. Fornos

Os fornos são os equipamentos que produzem o chumbo bruto. Eles recebem em torno de 13000 kg de carga de matéria prima (80% da carga total do forno) e 2990 Kg de fundentes (20% da carga total do forno) totalizando uma carga de 15990Kg (carga total do forno).



Figura 2 – Alimentação do moinho de quebra de bateria - Acumuladores Moura.

A carga de matéria prima é composta de 56% de pasta de óxido proveniente do moinho de quebra de bateria, 16% de chumbo metálico também proveniente do moinho de quebra e 8% pó de filtro vindos dos filtros manga (exaustores).

Os fundentes que são 10% de ferro metálico (cascalho), 3% barrilha (Na_2CO_3) e 7% **de coque de petróleo**.(ver especificação na tabela 1 abaixo)

Dos 13000 Kg de matéria prima adicionadas ao forno cerca de 60% será transformado em chumbo metálico, 5% será pó de filtro e o restante 35% será escória.

A escória produzida no forno de fundição do chumbo é classificada como resíduo perigoso, segundo a norma brasileira NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT), tendo como destino final à disposição em aterros para resíduos perigosos.

A escória gerada nos fornos de fundição de chumbo tem o ferro como elemento principal. Os outros elementos de maior concentração são o enxofre, o sódio e o chumbo em menores quantidades (LEWIS e BEAUTEMENT, 2002). Logo após a sua geração, a escória (Figura 3) possui uma coloração preta, caracterizada pela presença de óxido de ferro, FeO , e é altamente básica. Após um período de armazenamento de mais ou menos 6 semanas, ela passa a ter uma coloração marrom devido à oxidação do ferro e a sua basicidade diminui.



Figura 3 – Escória (Redução feita no laboratório da Alumar).

2.3. Filtro Manga

Os filtros servem para capturar o PbO (óxido de chumbo) que são liberados pelos gases da fundição nos fornos. O pó desses filtros contém em sua composição cerca de 50% de chumbo, por isso é tão importante que tal material seja adicionado ao processo.

2.4. Panelas

As panelas são os equipamentos que fazem o refino do chumbo, ou seja, é onde será preparado o chumbo mole com 99,99% composto pelo metal ou pelas ligas desejadas.

Elas têm a capacidade de refinar em torno de 30000Kg de chumbo. Tanto o tempo quanto a temperatura do refino irá variar de acordo com a liga desejada, mas uma média é em torno de 35 horas e a uma temperatura em torno de 500 °C.

Depois de serem feitas as análises pelo espectrômetro e tendo sido atendidas as especificações (tabela 2) o metal está liberado para o lingotamento, aonde são lingotados em moldes de 35 kg.

Tabela 1 – Especificação do Coque de petróleo utilizado pela Moura.

Análise Imediata	
Umidade (%)	8 - 10
Material Volatil (%)	10 - 13
Teor Cinzas (%)	0,3 - 0,7
PCI (Kcal/Kg)	7.850
PCS (Kcal/Kg)	8.200
Análise Elementar	
Carbono total (%)	81-85
Hidrogênio(%)	3,6
Nitrogênio (%)	1,77
Enxofre (%)	4,5 - 6,0
Cloretos(%)	< 0,0001
Oxigênio(%)	1

Tabela 2 – Especificação do Chumbo Bruto (Espectrômetro).

Especificação Chumbo Bruto (máximos)	
Pb (%)	96,4
Ag (%)	0,3
Sb (%)	2,9
Te(ppm)	4,2
As(%)	0,2
Ni(ppm)	5,3
Sn(%)	0,2
Bi(ppm)	73,8
Cu(ppm)	365,2
Zn(ppm)	3,6

3. MOTIVAÇÃO PELO TEMA

O Consórcio de Alumínio do Maranhão, Alumar, é um dos maiores complexos de produção de alumínio (Redução) e alumina (Refinaria) do mundo. Começou a ser implantado em julho de 1980 e, desde então, tem desempenhado papel importante na transformação do perfil industrial do Maranhão. O valor do investimento, US\$ 1,7 bilhão, e as milhares de toneladas de alumínio e alumina, produzidas em 22 anos de história dão a dimensão do negócio.

O complexo foi instalado na Ilha de São Luís e desde que entrou em operação, em maio de 1984, até os dias de hoje, as relações da Alumar com a comunidade se aprofundaram. A empresa gerou emprego e renda - 92% dos seus empregados foram recrutados no Maranhão e dos US\$ 430 milhões que movimenta anualmente, uma fatia considerável fica aqui mesmo, na forma de impostos, salários, compras e serviços, gerando negócios em cadeia e assim movendo a economia. (www.alumar.com.br)



Figura 4 – Localização da Alumar.

Em toda a área da Refinaria da Alumar é utilizado vapor produzido em suas caldeiras. A Alumar possui atualmente 03 (três) caldeiras à carvão, com capacidade de

geração de vapor de 70 t/h por caldeira. Com o advento da expansão tais caldeiras serão substituídas (em 2008) por 02 (duas) novas caldeiras de leito fluidizado, também a carvão, que juntas possuirão a capacidade de produzir 560 t/h de vapor.

Hoje a alimentação do carvão nas caldeiras é feita por quatro alimentadores-espalhadores e a queima se processa, parte em suspensão (partículas finas), parte sobre a grelha rotativa.

Os finos de carvão gerados pela grelha são armazenados numa moega frontal, que retém 75% do total de finos produzidos. Há ainda 2 moegas de fundo da grelha, que coletam 1% do total dos finos. O restante se compõe de finos volantes.

Antes que os gases saiam pela chaminé, devem-se remover as partículas de finos. As partículas maiores que 40 micra são coletadas por dois ciclones (paralelos) e depositadas em moegas. O ciclone primário retém cerca de 90% dos finos transportados, e o secundário cerca de 8%. Destas 4 moegas, 4 válvulas rotativas despejam os finos (volantes) no sistema de reinjeção de finos, pois por serem praticamente carvão com baixa granulométrica e possuir um alto poder calorífico, são reciclados novamente nas caldeiras.

Há ainda o filtro de mangas, capaz de reter as partículas inferiores a 40 micra e responsável pela coleta de 2% dos finos transportadas. É formado por 8 compartimentos cada qual podendo funcionar independente um do outro.

Após o filtro há um ventilador de tiragem induzida que succiona os gases de combustão, a fim de manter a fornalha sob uma pressão de 2 mm.c.a. Daí, os gases já podem ser expelidos pela chaminé.

Os finos, com exceção dos acumulados no ciclone (onde parte são reinjetados), são então transportados pelo sistema de vácuo, gerado por um conjunto de bombas de vácuo, para o silo de estocagem (Silo 14) com capacidade para 350 toneladas. O transporte de finos volantes e de fundo é interligado.

Em seguida, os finos do Silo 14 e dos Ciclones são transportados e dispostos em um pátio específico para estocagem. (Relatório técnico da refinaria da Alumar).

Atualmente temos uma geração média de 2059 ton/mês de finos; com a Expansão da Refinaria teremos uma geração de 7200 ton/mês de finos, Figura 5.

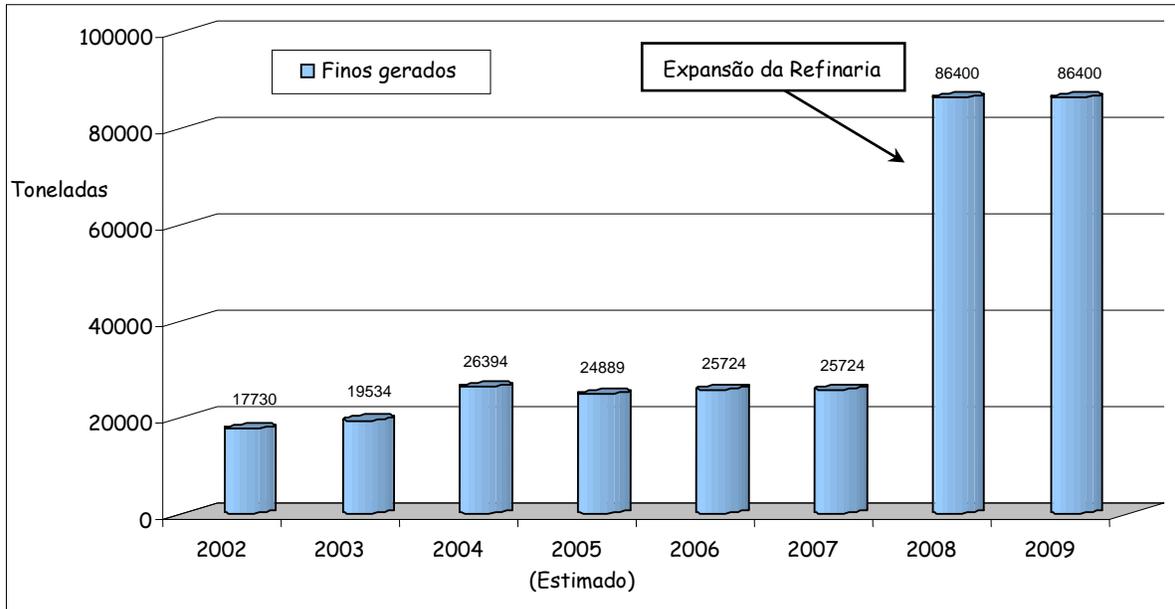


Figura 5 – Produção de finos na Alumar.

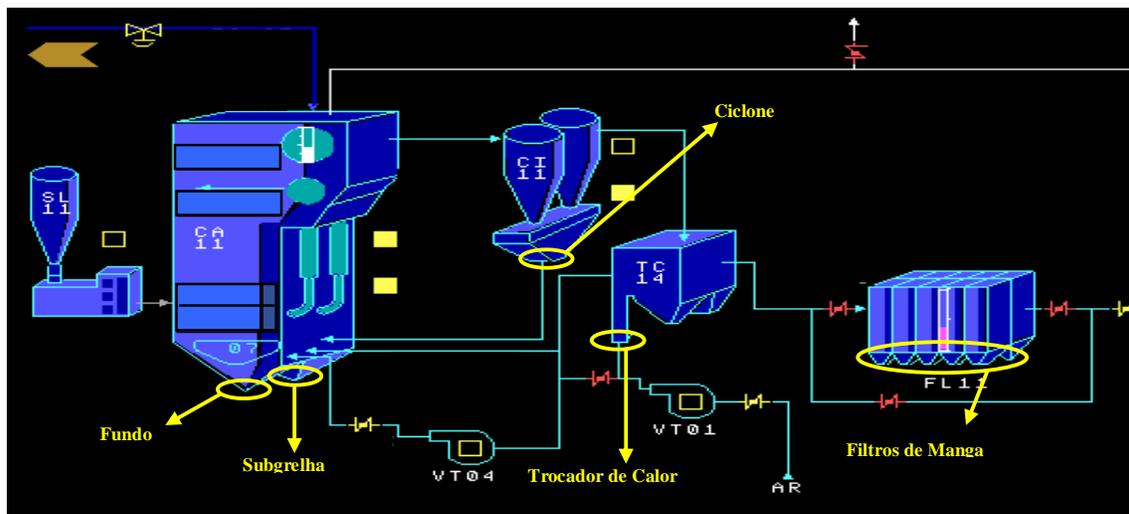


Figura 6 – Pontos de acúmulo de finos de carvão nas caldeiras da Alumar

4. OBJETIVOS E METAS

O objetivo dessa proposta de dissertação de mestrado foi avaliar a viabilidade da substituição do coque (combustível derivado de petróleo) por finos de carvão, co-produto das caldeiras da Refinaria da Alumar, rico em carbono. Utilizando-o como redutor carbotérmico no processo de obtenção do chumbo metálico através da redução do chumbo presente na forma de sulfatos e óxidos ($PbSO_4$, PbO_2 e PbO) nas baterias automotivas.

Para alcançar o objetivo acima citado, as seguintes atividades foram desenvolvidas:

- ✓ Caracterização físico-química dos finos de carvão conforme a metodologia da Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT. O laudo de classificação do produto foi realizado pela empresa Cetrel S.A. empresa de proteção ambiental, localizada em Camaçari, Bahia, com base no Standard Method for Examination of Water and Wastewater, 20ª edição de 1998 e metodologia Cetrel.
- ✓ Analisar teores de carbono fixo, enxofre e poder calorífico de diferentes composições e percentuais da mistura entre o coque e os finos de carvão, com intuito de determinar a melhor proporção.

5. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esse capítulo apresenta uma breve descrição sobre os produtos envolvidos no processo de produção de chumbo metálico.

5.1. Coque de Petróleo

O coque verde de petróleo (CVP) é um produto sólido, obtido a partir do craqueamento de óleos residuais pesados em unidades de conversão de resíduos denominadas unidades de coqueamento retardado (UCR). Nesses locais é feita a destruição de resíduos da destilação de petróleo, com o objetivo de obtenção de derivados claros.

Existem dois tipos principais de CVP: o esponja e o agulha. O primeiro é obtido a partir de óleos residuais destilação a vácuo, onde a carga da unidade pode também ser transformada em óleos combustíveis e asfalto. O segundo é obtido a partir de óleos aromáticos pesados, normalmente geradores em processo de conversão térmica (alcatrão de craqueamento térmico) e/ou catalítico (óleo decantado de FCC). O primeiro tipo é o mais comum em todo o mundo, atingindo cerca de 90% da produção mundial e é aquele produzido pelas unidades da Petrobras.

As principais características dos coques tipo esponja são teores de carbono fixo, voláteis, cinzas, enxofre e metais; poder calorífico; dureza; granulometria.

A aplicação do CVP em cada segmento industrial é feita de acordo com a combinação de suas características de fabricação. Apenas a título de exemplo, **no segmento metalúrgico predominam o teor de enxofre e a granulometria.**

O mercado onde o coque verde tem aplicação é vastíssimo, talvez se constituindo no produto (derivado direto do petróleo) com o maior potencial de utilização industrial.

O coque verde pode ser utilizado em siderurgia (sinterização, pelotização, alto-forno, fabricação de coque metalúrgico), cimento, termo-elétricas a carvão, carbetos, ferro-gusa, ferro-ligas, fundição metalurgia dos não ferrosos (cobre, chumbo, níquel, alumínio, zinco), calcinação, cerâmica, gaseificação, secagem de grãos e alguns usos químicos.

A crescente demanda por produtos claros e a disponibilidade decrescente de cruz leves propiciaram o desenvolvimento da produção de CVP, tornando-o um substituto do carvão em muitas aplicações metalúrgicas e energéticas.

A produção de CVP iniciou-se na década de 70, na RPBC, e foi absorvida pela PETROCOQUE para a fabricação de coque calcinado. Atualmente a Petrobras produz cerca de 1,5 milhão de toneladas anuais em quatro unidades, sendo duas na RPBC (600.000 t/ano), uma na REGAP (360.000 t/ano) e uma na REPLAN (600.000 t/ano). Estão aprovadas as construções de mais três unidades, sendo uma na REPLAN, uma na REDUC e uma na REFAP, que deverão elevar a produção para cerca de 3,0 milhões de toneladas anuais.

A produção mundial encontra-se no nível de 60 milhões de toneladas anuais, com 70% concentrados nos EUA (<http://www.br.com.br/portabr>).

5.2. Carvão Mineral

O consumo mundial de carvão cresceu 5%, dos quais a Ásia é responsável por 56% do carvão consumido no mundo. (www.bp.com).

O carvão é uma complexa e variada mistura de componentes orgânicos sólidos, fossilizados ao longo de milhões de anos, como ocorre com todos os combustíveis fósseis. Sua qualidade, determinada pelo conteúdo de carbono, varia de acordo com o tipo e o estágio dos componentes orgânicos. A turfa, de baixo conteúdo carbonífero, constitui um dos primeiros estágios do carvão, com teor de carbono na ordem de 45%; o linhito apresenta um índice que varia de 60% a 75%; o carvão betuminoso (hulha), mais utilizado como combustível, contém cerca de 75% a 85% de carbono, e o mais puro dos carvões; o antracito, apresenta um conteúdo carbonífero superior a 90%.

Da mesma forma, os depósitos variam de camadas relativamente simples e próximas da superfície do solo e, portanto, de fácil extração e baixo custo, a complexas e profundas camadas, de difícil extração e custos elevados.

Em termos de participação na matriz energética mundial, segundo o Balanço Energético Nacional (2003), o carvão era responsável por cerca de 7,9% de todo o consumo mundial de energia e de 39,1% de toda a energia elétrica gerada. No âmbito mundial,

apesar dos graves impactos sobre o meio ambiente, o carvão ainda é uma importante fonte de energia. As principais razões para isso são as seguintes: i) abundância das reservas; ii) distribuição geográfica das reservas; iii) baixos custos e estabilidade nos preços, relativamente a outros combustíveis.

Embora fontes renováveis, como biomassa, solar e eólica, venham a ocupar maior parcela na matriz energética mundial, o carvão deverá continuar sendo, por muitas décadas, o principal insumo para a geração de energia elétrica, especialmente nos países em desenvolvimento.

De acordo com a agência internacional de energia, o carvão continuará desempenhando um papel extremamente importante nas próximas décadas no que diz respeito a fornecedor de energia mundial. Entretanto se fazem necessária co-operação entre governos, iniciativa privada, corporações e indústrias para acelerar melhorias na performance ambiental do uso de carvão. Novas políticas são necessárias para encorajar os empregadores a investir em tecnologias mais eficientes e limpas no uso do carvão, o que significaria uma grande redução das emissões de gases poluentes que afetam e provocam o efeito estufa, através da captura e acúmulo de gás carbônico (CO₂) (IEA “International Energy Agency”, 2006).

A Tabela 3 apresenta os dados de consumo e produção de carvão mineral no mundo.

Tabela 3 – Consumo / produção / Reservas de Carvão Mineral

	Consumo		Produção		Reserva	
	10 ⁶ ton	Participação no total (%)	10 ⁶ ton	Participação no total (%)	10 ⁶ ton	Participação no total (%)
America do Norte	613,9	21	615,3	21,3	254432	28
America do sul e Central	21,1	0,7	47,3	1,6	19893	2,2
Europa e Antiga URSS	537,5	18,3	436,2	15,1	287095	31,6
África e Oriente Médio	109,3	3,7	143,4	5	50755	5,5
Ásia (Pacífico)	1648,1	56,3	1644,9	57	296889	32,7
Total	2929,9	100	2887,1	100	909064	100
Brasil	13,5	0,5	2,2	0,1	10113	1,1

Fonte: BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY JUNE 2006 Disponível em: www.bp.com

6. PROCEDIMENTO METODOLÓGICO

Esse capítulo apresenta os métodos usados na execução dos experimentos realizados durante o mestrado.

6.1. Caracterização do fino de carvão.

Como já citado a caracterização do co-produto, fino de carvão, foi realizada pela empresa Cetrel S.A. empresa de proteção ambiental, localizada em Camaçari, Bahia, conforme a metodologia da Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, ficando caracterizado que o produto se enquadra como Resíduo Classe II, isto é, resíduo não inerte. Entretanto foi necessário realizar uma coleta de amostras dos finos de carvão em diferentes pontos da caldeira (ciclone e silo 14) e daí enviar tais amostras para caracterização, com o intuito de identificar se existiam grandes diferenças entre os diferentes pontos de amostragem, fato que não se comprovou, possibilitando assim realizar os testes também com o produto misturado, ou seja, com todo o fino de carvão gerado pelas caldeiras, sem necessidade de segregação por ponto de coleta e possível de ser coletado direto do pátio de cinzas ou finos de carvão da Alumar.

Além dessa classificação o teor de carbono encontrado nas amostras ficou entre 40 e 53% e poder calorífico entre 4000 e 6000 kcal/kg, ficando entre o carvão vegetal e coque de petróleo, indicando mais um item favorável a sua reutilização.

Nesta fase foram analisados, em duplicata, os teores de carbono fixo, enxofre e poder calorífico de cada uma das etapas solicitadas abaixo, com intuito de determinar a melhor proporção dos finos de carvão com o coque. As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam a composição das amostras de acordo com o ponto de coleta dos finos de carvão.

Tabela 4 - Amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone)

Experimento	Amostra	Coque (g)	Finos de Carvão (g)	
			CICLONE	
1	A-01	100	0	
2	A-02	75	25	
3	A-03	50	50	
4	A-04	25	75	
5	A-05	0	100	

Tabela 5 – Amostras da mistura coque e finos de carvão (silo 14)

Experimento	Amostra	Coque (g)	Finos de Carvão (g)	
			SILO 14	
1	B-01	100	0	
2	B-02	75	25	
3	B-03	50	50	
4	B-04	25	75	
5	B-05	0	100	

Tabela 6 – Amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone + silo 14)

Experimento	Amostra	Coque (g)	Finos de Carvão (g)	
			CICLONE + SILO 14	
			CICLONE	SILO 14
1	C-01	100	0	0
2	C-02	75	12,5	12,5
3	C-03	50	25	25
4	C-04	25	37,5	37,5
5	C-05	0	50	50

6.1.1. Carbono Fixo

O carbono fixo é uma das características básicas para um produto ser considerado energético, além dele temos a umidade; os materiais voláteis; o teor de cinzas; a densidade; e o poder calorífico

Quanto maior a quantidade de carbono fixo, maior será a quantidade de calor gerado, pois ele é o responsável pela geração de gás. Portanto, demora mais para se transformar em cinzas. Como já foi visto a primeira etapa de formação do carvão mineral é chamada de turfa, material cuja percentagem de carbono já é bem mais elevada que a da celulose. Na etapa seguinte, que leva algumas dezenas de milhões de anos, a turfa multiplica seu teor de carbono e se transforma na primeira variedade de carvão, o linhito, cujo nome provém de sua aparência de madeira. Na etapa seguinte, surge a hulha, primeiro como carvão betuminoso, depois como sub-betuminoso. Na fase final, a hulha se transforma em antracito, com teores de até noventa por cento de carbono fixo.

Quanto maior o teor de carbono, maior também é o poder energético. Por isso, a turfa, que em teores muito baixos e altas percentagens de umidade, nem sempre pode ser aproveitada como combustível, e nesse caso serve para aumentar a composição de matéria orgânica dos solos. Já o linhito, muito mais compacto que a turfa, é empregado na siderurgia, como redutor, graças a sua capacidade de ceder oxigênio para a combustão como matéria-prima na carboquímica. Quando o linhito se apresenta brilhante e negro, recebe o nome de azeviche.

A hulha é composta de carbono, restos vegetais parcialmente conservados, elementos voláteis, detritos minerais e água. É empregada tanto como combustível quanto como redutor de óxidos de ferro e, graças a suas impurezas, na síntese de milhares de substâncias de uso industrial. O antracito, última variedade de carvão surgida no processo de encarbonização, caracteriza-se pelo alto teor de carbono fixo, baixo teor de compostos voláteis, cor negra brilhante, rigidez e dificuldade com que se queima, dada sua pobreza de elementos inflamáveis. É usado como redutor em metalurgia, na fabricação de eletrodos e de grafita artificial. Uma de suas principais vantagens consiste em proporcionar chama pura, sem nenhuma fuligem. (www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/carvao)

6.1.2. Poder Calorífico

Define-se poder calorífico como sendo a energia interna contida no combustível, sendo que quanto mais alto for o poder calorífico, maior será energia contida.

Quando um combustível é queimado na presença de oxigênio e a água é um dos produtos da combustão, a temperatura da chama adiabática é alta o bastante para que a água esteja na fase de vapor. Em muitos trocadores de calor a temperatura dos produtos da combustão (sua temperatura de saída do trocador de calor) é ainda mais alta que o ponto de ebulição da água e o calor de transformação de vapor é perdido para a atmosfera. Isto reduz o “poder calorífico” do combustível para o seu “Poder Calorífico Inferior”. Se o vapor d’água criado na combustão é condensado, o calor de transformação (condensação) pode ser recuperado e a energia obtida do processo de conversão é aumentada. Estas condições produzem o “Poder Calorífico Superior” do combustível.

- **Poder Calorífico Superior (PCS)** - É a quantidade de calor produzido por 1 kg de combustível, quando este entra em combustão, em excesso de ar, e os gases da descarga são resfriados de modo que o vapor de água neles seja condensado.
- **Poder Calorífico Inferior (PCI)** - É a quantidade de calor que pode produzir 1 kg de combustível, quando este entra em combustão com excesso de ar e gases de descarga são resfriados até o ponto de ebulição da água, evitando assim que a água contida na combustão seja condensada.

Como a temperatura dos gases de combustão é muito elevada nos motores endotérmicos, a água contida neles se encontra sempre no estado de vapor, portanto, o que deve ser considerado é o poder calorífico inferior e não o superior.

O poder calorífico das misturas de coque e finos de carvão foi determinado em calorímetro Parr, Figura 7, pela queima das amostras numa atmosfera de oxigênio em bomba calorimétrica sob condições controladas. A queima das amostras libera calor, e esta liberação de calor é medida pelo aumento de temperatura do banho de água que envolve a bomba em intervalos de tempo específicos. A elevação da temperatura é usada para calcular o poder calorífico.



Figura 7 – Calorímetro Parr 1261

6.1.3. Teor de Enxofre

O teor de enxofre indica a concentração total dos compostos sulfurosos presentes na amostra. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer processo que envolva queima devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como SO_2 (dióxido de enxofre) e SO_3 (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto. Em particular no processo de redução do chumbo através de sucata de baterias o teor de enxofre tem forte impacto na quantidade de escória gerada durante o processo, uma vez que o principal componente da escória é o ferro, que por sua vez é adicionado para reagir com o enxofre presente na reação de redução do sulfato de chumbo, em chumbo metálico, na etapa em que os sulfetos de chumbo reagem com o ferro tendo como resultado da reação chumbo metálico e sulfeto de ferro (componente principal da escória). Conforme apresentado nas Equações (2) e (3).

A amostra sofre combustão em um forno à temperatura de $2500\text{ }^\circ\text{F}$ ($\pm 1371\text{ }^\circ\text{C}$), num ambiente rico em oxigênio, onde o enxofre é convertido em SO_2 . Uma bomba de vácuo aspira os gases gerados pela queima e direciona para um sistema de detecção por infravermelho. O sistema de infravermelho produz uma radiação que só é absorvida pelo SO_2 presente na amostra. A perda de umidade dos raios infravermelhos é convertida em sinal elétrico via detector de estado sólido. Este sinal proporciona a quantidade de SO_2 gerado. O sinal elétrico é convertido em percentagem de enxofre, via fatores de calibração previamente determinados com padrões de concentrações conhecidas.

Umidade e poeira remanescente da queima da amostra são retiradas por um sistema de filtros contendo lã de vidro e perclorato de magnésio, uma vez que causam perturbações ao sistema de detecção.

O equipamento utilizado para análise de enxofre neste trabalho é o LECO, como mostrado na Figura 8.



Figura 8 – Equipamento utilizado para análise de enxofre: LECO

6.2. Preparação das Amostras

6.2.1. Materiais

Os finos de carvão utilizado neste trabalho foram os mesmos que e foram enviados e testados na empresa, Acumuladores Moura SA localizada na cidade de Belo Jardim-PE e foi retirado das amostras coletadas no pátio de cinzas ou finos de carvão da Alumar.

O Coque foi o mesmo que é utilizado no processo de produção de ânodo da ALUMAR. Vale salientar que o mesmo coque também foi utilizado na composição das amostras que foram enviadas para Moura este coque é comprado da Petrobrás.

Todos os demais reagentes utilizados nos ensaios físico-químicos e testes são de diferentes procedências. Por exemplo: A Barrilha (Na_2CO_3) foi fornecida por empresa local de São Luis, o óxido de ferro foi fornecido por uma metalúrgica de São Luis , além da sucata de bateria que teve diferentes procedências no caso dos testes realizados na Alumar e na Moura.

6.2.2. Preparação das Misturas Coque x Finos de Carvão

Foram preparadas 15 misturas de coque com finos de carvão em proporções que variaram de 0% a 100%, em massa, de substituição de coque por finos de carvão, conforme apresentado nas Tabelas 4,5 e 6.

As misturas foram preparadas no laboratório da refinaria da Alumar, à temperatura ambiente. A preparação das amostras foi feita utilizando-se o seguinte procedimento:

A amostra passa por um tratamento de secagem (somente o carvão) e quarteamento. Após esse processo, é passada no britador de mandíbulas (carvão e cinza grelha) com abertura de 3/4 de polegadas e em seguida a amostra é pulverizada em moinho de panela e passada em peneira de 60 mesh.

Carvão e cinza grelha

- ✓ Passar toda amostra no britador de mandíbula;
- ✓ Dispor a amostra no centro da lona de homogeneização;
- ✓ Homogeneizar, tombando a amostra 40 vezes e formar um cone no final;
- ✓ Dividir a amostra em quatro partes iguais, com o auxílio do quarteador;
- ✓ Descartar duas partes opostas e homogeneizar as duas partes restantes;
- ✓ Repetir todo processo até obter uma massa aproximadamente 50g da amostra;
- ✓ Montar a panela com anel e o cilindro;
- ✓ Transferir a amostra de forma que haja uma boa vedação da tampa;
- ✓ Verificar se temporizador está ajustado em 1(um) minuto, caso contrário, deverá ser ajustado;
- ✓ Transportar a panela para o pulverizador, colocá-la na base de apoio, fixar bem com o prensador, fechar a porta e acionar o botão de partida (verde);
- ✓ Passar a amostra pulverizada em uma peneira de 60 mesh;
- ✓ Armazenar a amostra em um copo plástico identificado com o nome e a data de coleta.

Cinza filtro

- ✓ Colocar a amostra na lona, homogeneizar, tombando 40 vezes, formando cone;
- ✓ Dividir a amostra em quatro partes iguais, com o auxílio do quarteador;
- ✓ Descartar duas partes opostas e homogeneizar as duas partes restantes;
- ✓ Repetir todo processo até obter uma massa aproximadamente 20g da amostra;
- ✓ Montar a panela com anel e o cilindro;
- ✓ Transferir a amostra de forma que haja uma boa vedação da tampa;
- ✓ Verificar se temporizador está ajustado em 1(um) minuto, caso contrário, deverá ser ajustado;
- ✓ Transportar a panela contendo a amostra para o pulverizador colocá-lo na base de apoio, fixar bem com o prensador, fechar a tampa e acionar o botão de partida;
- ✓ Passar a amostra pulverizada em uma peneira de 60 mesh ;
- ✓ Armazenar a amostra em um copo plástico identificado com o nome e a data de coleta.

Na Figura 9 pode-se ver uma foto das misturas já preparadas prontas para análises.



Figura 9 – Amostras das misturas.

6.3. Análises Realizadas

As 15 amostras foram analisadas, em duplicata, no laboratório da Alumar conforme dados de análises relacionadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados dos equipamentos para cada análise.

Análise	Equipamento	Modelo	Fabricante
Poder Calorífico	Calorímetro PARR 1261	C613A	PARR
Teor de Enxofre	Analizador de Carbono e Enxofre	SC 144 DR	LECO
Teor de Carbono	Analizador de Carbono e Enxofre	SC 144 DR	LECO

6.3.1. Poder Calorífico

O poder calorífico de amostras foi determinado em calorímetro Parr, pela queima de uma amostra numa atmosfera de oxigênio em bomba calorimétrica sob condições controladas. A queima da amostra libera calor, e esta liberação de calor é medida pelo aumento de temperatura do banho de água que envolve a bomba em intervalos de tempo específicos. A elevação da temperatura é usada para calcular o poder calorífico.

Análise da amostra

- ✓ Liga-se a bomba de recirculação de água;
- ✓ Espera-se +/- 3 minutos até que a temperatura do banho da jaqueta esteja próxima da temperatura de "STANDBY" (27°C);
- ✓ Liga-se o refrigerador PARR. Esperar que o equipamento acenda o led de STANDBY (aproximadamente 20 minutos).

Montagem da bomba calorimétrica

- ✓ Pesa-se de 0,60 a 0,70 g da amostra, dentro do cadinho seco;
- ✓ Posiciona-se a tampa da bomba no suporte adequado, mede-se com uma régua 10 cm de fio de níquel/cromo, corta-se e passam-se suas extremidades nos furos dos dois eletrodos. Prende-se o fio com os fixadores;
- ✓ Coloca-se a cápsula com a amostra no suporte da tampa e posiciona-se o fio de modo que este toque a superfície da mesma;

- ✓ Pesa-se 2000 g +/- 0.5 g de água destilada no balde a uma temperatura de 2 a 4 °C (aproximadamente 22 °C) abaixo da temperatura da jaqueta (27°C);
- ✓ Coloca-se a bomba no suporte próximo ao calorímetro;
- ✓ Pipeta-se 10 mL da água do balde e transferir para dentro da bomba;
- ✓ Posiciona-se a tampa com a amostra no corpo da bomba tendo o cuidado para não derramar a amostra;
- ✓ Verifica-se o “o-ring” selante observando se o mesmo não está mascado ou arranhado;
- ✓ Retira-se o excesso de água com um papel absorvente;
- ✓ Fecha-se a bomba com a tampa rosqueável.

Enchimento da bomba calorimétrica

- ✓ Abre-se o cilindro de oxigênio no pátio de gases;
- ✓ Regula-se a pressão de saída do cilindro em 40 kgf/cm²;
- ✓ Verifica-se se há vazamento de gás;
- ✓ Regula-se a pressão interna de enchimento da bomba em 30 kgf/cm², abrindo a válvula e verificando no manômetro localizado na sala analítica;
- ✓ Conecta-se a válvula de enchimento na entrada de gases na bomba;
- ✓ Aciona-se a tecla "O2 FILL" no painel do calorímetro, o visor do calorímetro mostrará a mensagem O2 FILL, durante o enchimento;
- ✓ Deixa-se a válvula de alívio de pressão aberta por 10 segundos;
- ✓ Fecha-se a válvula de alívio;
- ✓ Desconecta-se o terminal de enchimento.

Leitura da amostra

- ✓ Seleciona-se o canal / unidade que será utilizada para o resultado pelo código de *520, conforme mostra a Tabela 8.
- ✓ Coloca-se o balde, contendo 2000.0 +/- 0.5 g de água na jaqueta do calorímetro, ajusta-se de modo que haja coincidência entre os furos da parte inferior do balde e os três pontos de fixação do calorímetro;
- ✓ Fixa-se o grampo de manuseio da bomba nos furos situados ao lado desta;

- ✓ Coloca-se a bomba dentro do balde tendo o cuidado para não projetar respingos de água para fora do mesmo;
- ✓ Fixam-se os fios de ignição nos eletrodos da bomba; Fecha-se cuidadosamente a tampa do calorímetro, evitando-se operações rápidas;
- ✓ Observa-se se a temperatura do balde mantém um diferencial de 2 a 4 °C abaixo da temperatura de STANDBY;
- ✓ Pressiona-se a tecla START para iniciar o teste. O calorímetro acenderá uma série de leds indicando os dados requisitados para início do teste, os quais são:
- ✓ SAMPLE WT = Peso da amostra - Entrar com peso real da amostra a ser analisada, teclar "ENTER".
- ✓ Após a entrada dos dados o calorímetro assumirá a condução do teste. Durante este período, o instrumento estabilizará o equilíbrio inicial, queimará a amostra e fornecerá o resultado do poder calorífico;
- ✓ A conclusão do teste ocorrerá quando o calorímetro mostrar no visor o valor preliminar do calor de combustão ou energia equivalente;
- ✓ Pressionando a tecla "DONE", o resultado será arquivado na memória do equipamento e será emitido pela impressora um relatório preliminar;
- ✓ Pressionando-se a tecla "SKIP" o calorímetro já solicitará a entrada dos dados para as correções calorimétricas (ácido, fuse, sulfúrio) e, após a informação, imprimirá o relatório final;
- ✓ Abre-se a tampa do calorímetro e remove-se o conjunto bomba/balde;
- ✓ Retira-se a bomba de dentro do balde e a coloca no suporte, despressurizando-a lentamente abrindo a válvula de alívio;
- ✓ Abre-se a bomba tendo o cuidado de não deixar o cadinho sair da posição de queima;
- ✓ Lavam-se os eletrodos e as partes internas da tampa com água destilada, recolhendo-se as águas de lavagem dentro da bomba;
- ✓ Lavam-se as paredes internas da bomba, transferindo-se toda a água de lavagem para um béquer de vidro;

- ✓ Adiciona-se 15 gotas do indicador metil-orange modificado e titulam-se as águas de lavagens com solução de carbonato de sódio 0.0709 N até mudança de azul para verde;
- ✓ Anotar o volume gasto;
- ✓ Anotar a quantidade de fio queimado (subtraindo dos 10 cm usado, a quantidade restante);

Inserem-se os dados necessários para que o equipamento calcule o poder calorífico de cada amostra.

Tabela 8 – Seleção dos Canais / unidades no calorímetro Parr

CANAL	AMOSTRA	UNIDADE
01	Coque	Kcal/kg
02	Finos de Carvão	Kcal/kg

Cálculo do Poder Calorífico

$$H_c = \frac{WT - e1 - e2 - e3}{m} \quad (4)$$

Onde:

Hc = calor de combustão bruto;

W = variação da temperatura obtida;

T = energia equivalente do calorímetro;

e1 = calor produzido pela queima do nitrogênio.

e2 = calor produzido pela queima do enxofre para trióxido de enxofre e formação de ácido sulfúrico;

e3 = calor produzido pela fusão do fio.

m = massa da amostra.

6.3.2. Análises do Teor Enxofre e Carvão

Conforme citado anteriormente, o teor de enxofre foi determinado com auxílio do equipamento chamado LECO, obedecendo a seqüência abaixo:

- ✓ Primeiramente, calibra-se a balança limpando o prato da mesma;
- ✓ Coloca-se uma barquete de combustão vazia sobre a balança, aciona-se a teclatare e aparecerá "PUT 1 GRAM IN CRUC WT = 0.000";
- ✓ Colocar o peso padrão (+/- 1.000 g) dentro da barquete aparecerá "AUTO CALIBRATION 01 WT = 1.000";
- ✓ Após alguns segundos, o sistema fará a auto calibração para 1.000 g e retornará ao modo de operação normal;
- ✓ Remove-se a barquete da balança;
- ✓ Seta-se a data e o horário de análise e editam-se as constantes;
- ✓ Seta-se a temperatura de referência do Sistema;
- ✓ Seta-se a temperatura do forno;
- ✓ Aumenta-se a temperatura de 1800 para 2500 °F, ajustando-se gradativamente de "100 em 100 °C" em intervalos de 5 minutos para evitar aquecimento abrupto, até atingir a temperatura ideal de análise (2500 °F ou 1371 °C);
- ✓ Ao final da análise, ajusta-se o forno à temperatura de repouso (1800 °C), diminuindo-se de "100 em 100 °C" em intervalos de 5 minutos;
- ✓ Seleciona-se o modo de resposta e monta-se o sistema de filtro;
- ✓ Passa-se o perclorato de magnésio em uma peneira de malha entre 10 e 16 mesh de forma a descartar os finos;
- ✓ Para montar o tubo de vidro da esquerda: coloca-se lã de vidro na parte inferior, perclorato de magnésio no meio e lã de vidro na parte superior, acrescentando as peneiras inferior e superior;
- ✓ Para o tubo de vidro da direita: coloca-se lã de vidro na parte inferior, enchendo com perclorato de magnésio e acrescentando a peneira na parte inferior;

- ✓ Seta-se a pressão e o fluxo de oxigênio, regulando a pressão de análise para 30 psi (2.1 Kgf/cm²), utilizando o manômetro localizado próximo do equipamento;
- ✓ Ajusta-se o rotâmetro de purga do sistema para um fluxo de 4 L/min, e de atraso de lançamento de oxigênio na amostra para 1 L/min, ambos localizados na parte frontal do equipamento;
- ✓ Para selecionar o canal a ser calibrado, Tabela 9, coloca-se a barqueta na entrada do forno e empurra-se a barqueta até que a mesma toque na parede de fundo. Ao final da análise, aguardar a impressão do resultado.

Tabela 9 – Seleção dos canais de calibração no LECO

Canais de calibração	Amostras a serem analisadas	Massa a ser utilizada
01	Carvão e Piche	0.200 g (+/- 0.003)
02	Anodos, pó de carbono e coque	0.200 g (+/- 0.003)
03	Óleos BPF e Diesel	0.150 g (+/- 0.003)

Análise das amostras

- ✓ Colocar a barqueta sobre a balança, aguardar zerar automaticamente;
- ✓ Pesar a massa correspondente à amostra, no lado oval da barquete, e teclar "enter"; Acionar "ANALYZE", aguardar até que a lâmpada "LOAD FURNACE" acenda;
- ✓ Colocar a barqueta na entrada do forno e empurrar até que a mesma toque na parede de fundo;

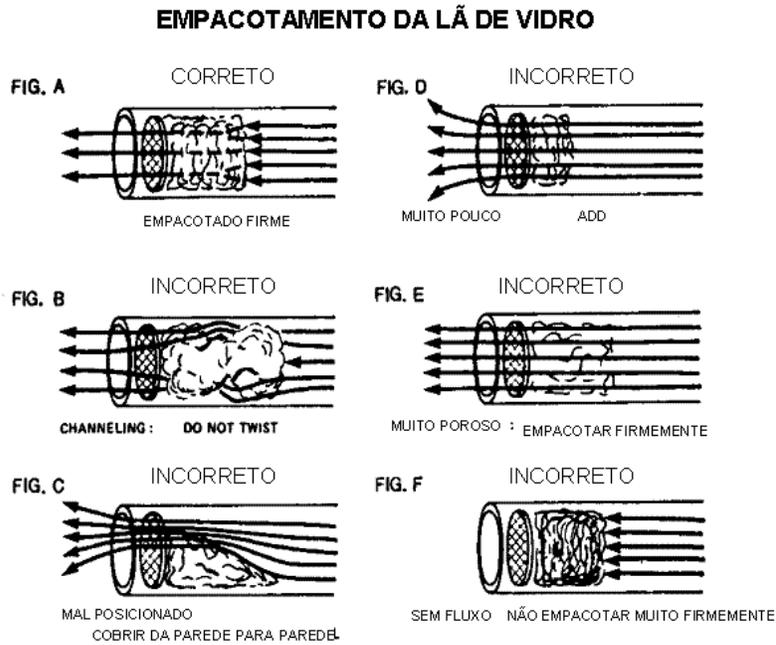


Figura 10 – Montagem dos tubos de vidro do LECO

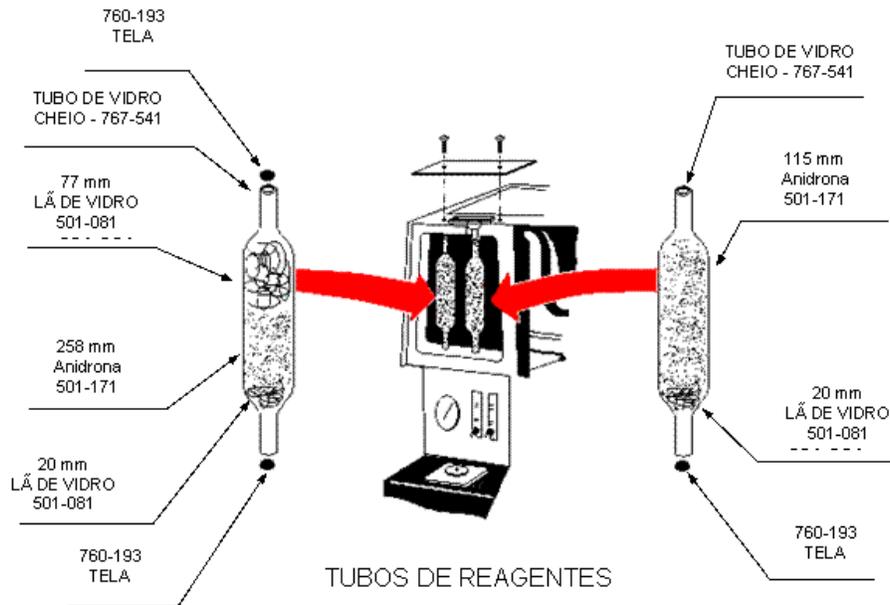


Figura 11 – Montagem dos tubos de reagentes do LECO.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em termos de resultados os mesmos devem ser separados em: Laboratório Alumar e Laboratório Moura. Pode-se observar na Figura 12 toda a seqüência da simulação do processo de obtenção do chumbo através de sucata de bateria, desde da amostra preparada no cadinho (simulando a panela), passando pela etapa da queima na mufla (simulando o forno) até o resultado final com todos os cadinhos, infelizmente, furados impedindo uma avaliação do processo como todo.



Figura 12 – Seqüência da simulação do processo de redução do chumbo em laboratório.

Os resultados das análises realizadas no Laboratório da Alumar quanto à determinação do Poder calorífico, Teor de Enxofre e Carbono, etapa 1, são apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultado amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone).

AMOSTRA	Coque (g)	Finos de Carvão- CICLONE (g)	PCI(Kcal/kg)	ENXOFRE(%)	CARBONO(%)
			Média	Média	Média
A-01	10	0	7693,87	3,02	110,83
A-02	7,5	2,5	7347,72	2,32	106,21
A-03	5	5	7150,25	1,57	102,77
A-04	2,5	7,5	6921,91	1,05	98,50
A-05	0	10	6697,12	0,40	92,58

As Figuras 13, 14 e 15 apresentam os resultados da Tabela 10 na forma gráfica. O que podemos observar quanto ao poder calorífico, Figura 13, se comparado dentre as proporções da mistura coque e finos os percentuais de 25% (A-02) e 50% (A-03) de finos na mistura apresentam ainda valores aceitáveis, quando comparado ao coque 100% (A-01).

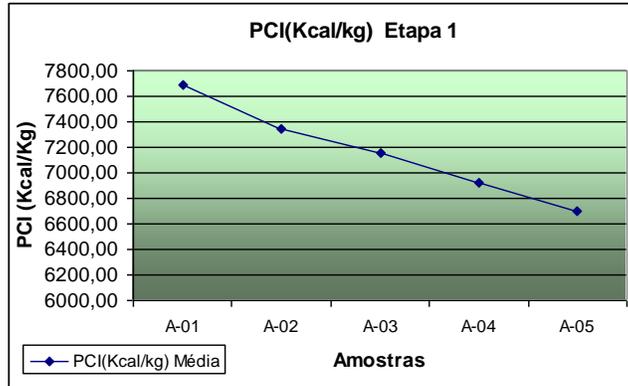


Figura 13 – Poder calorífico das amostras da mistura coque e finos de carvão (cyclone).

Já em termos de teor de enxofre, Figura 14, dentre as proporções da mistura coque e finos os percentuais de 50% (A-03) e 75% (A-04) de finos na mistura apresentam valores bem mais baixos, o que é uma vantagem, quando comparado ao coque 100% (A-01).

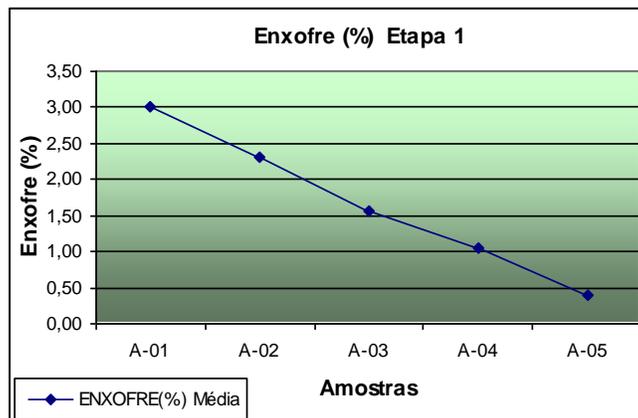


Figura 14 – Teor de enxofre amostras da mistura coque e finos de carvão (cyclone).

Agora, as análises de carbono, Figura 15, apresentaram um pequeno ponto de discussão uma vez que de acordo com a curva que foi utilizada durante a mesma obtivesse resultados superiores a 100%, fato este que pode ser explicado pela curva de referência que é utilizada na Alumar, logo com base nos valores padrões, de tal curva, os resultados foram superiores, isto é, maior que o valor correspondente aos 100% na curva padrão. Fato que nos obrigou a desconsiderar tal parâmetro em termos de resultados decisórios do ponto de vista de melhor proporção entre coque e finos de carvão, mesmo sabendo que os resultados

apontam para um lado positivo já que quanto maior o percentual de carbono na mistura melhor atendimento para os nossos propósitos.

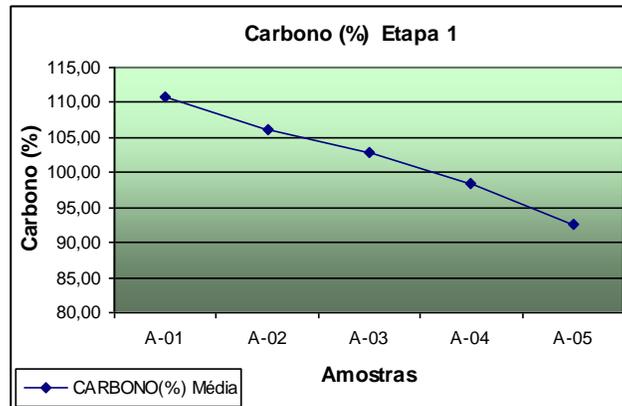


Figura 15 – Teor de carbono das amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone).

Os resultados das análises realizadas no Laboratório da Alumar quanto à determinação do Poder calorífico, Teor de Enxofre e Carbono, etapa 2, são apresentados na Tabela 11. As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os resultados da Tabela 11 na forma gráfica.

O que podemos observar quanto ao poder calorífico, Figura 16, se comparado dentre as proporções da mistura coque e finos, apenas o percentual de 25% (B-02) de finos na mistura apresentou valor razoável, contudo bem abaixo dos valores obtidos quando utilizados finos coletados apenas nos ciclones, o que mostra claramente que caso deseje-se apenas utilizar finos coletados no silo 14, a proporção terá que ser menor que 25%, menor proporção de mistura testada neste trabalho.

Tabela 11 – Resultado amostras da mistura coque e finos de carvão (silo 14)

AMOSTRA	Coque (g)	Finos de Carvão-SILO 14 (g)	PCI(Kcal/kg)	ENXOFRE(%)	CARBONO(%)
			Média	Média	Média
B-01	10	0	7693,87	3,02	110,83
B-02	7,5	2,5	6501,87	2,21	96,25
B-03	5	5	4488,60	1,90	87,77
B-04	2,5	7,5	4963,36	0,95	67,04
B-05	0	10	4076,36	0,64	58,54

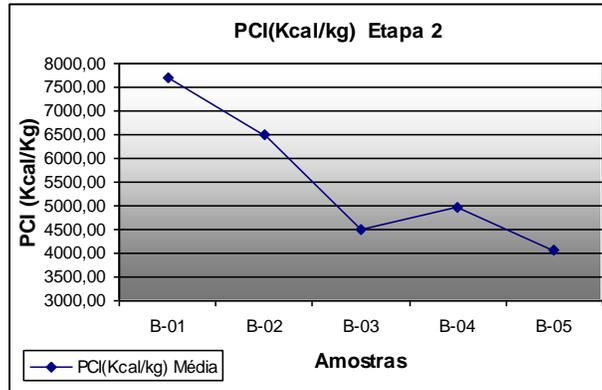


Figura 16 – Poder calorífico das amostras da mistura coque e finos de carvão (siló 14).

Já em termos de teor de enxofre, Figura 17, dentre as proporções da mistura coque e finos os percentuais de 50% (B-03) e 75% (B-04) de finos na mistura também apresentam valores bem mais baixos, o que é uma vantagem, quando comparado ao coque 100% (B-01).

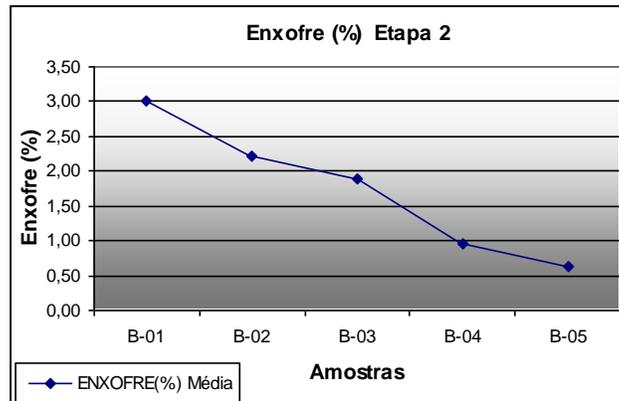


Figura 17 – Teor de enxofre das amostras da mistura coque e finos de carvão (siló 14).

Mais uma vez, a análise de carbono, Figura 18, apresentou um pequeno ponto de discussão, desta vez apenas para a amostra (B-01), ou seja, 100% coque, fato que já tinha sido evidenciado e explicado durante a execução da etapa 1. Porém como nos resultados das análises dentre as misturas não se evidenciou tal situação pode-se afirmar que as proporções de 25% (B-02) e 50% (B-03) foram as que apresentaram melhores resultados se comparado com coque 100% (B-01).

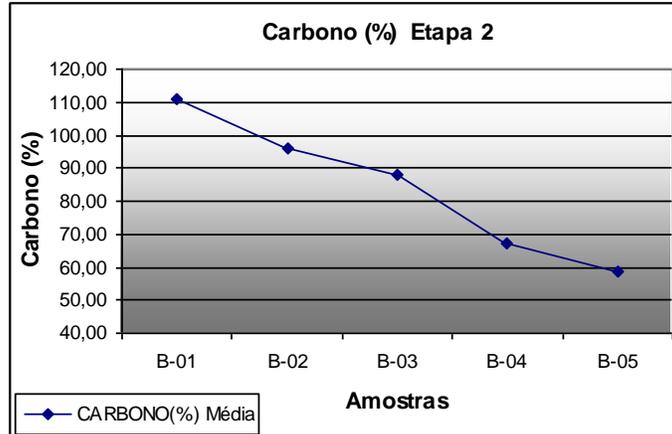


Figura 18 – Teor de carbono das amostras da mistura coque e finos de carvão (silo 14).

Os resultados das análises realizadas no Laboratório da Alumar quanto à determinação do Poder calorífico, Teor de Enxofre e Carbono, etapa 3, são apresentados na Tabela 12. As Figuras 19, 20 e 21 apresentam os resultados da Tabela 12 na forma gráfica.

Tabela 12 – Resultado amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone + silo 14).

AMOSTRA	Coque (g)	Finos de Carvão- CICLONE(g)	Finos de Carvão- SILO 14 (g)	PCI(Kcal/kg)	ENXOFRE(%)	CARBONO(%)
				Média	Média	Média
C-01	10	0	0	7693,87	3,02	110,83
C-02	7,5	1,25	1,25	6863,38	2,30	101,81
C-03	5	2,5	2,5	6132,25	1,66	92,89
C-04	2,5	3,75	3,75	5737,94	1,05	83,90
C-05	0	5	5	5311,57	0,53	75,75

O que podemos observar quanto ao poder calorífico, Figura 19, se comparado dentre as proporções da mistura coque e finos, apenas o percentual de 25% (C-02) de finos na mistura apresentou valor bom, quando comparado com a amostra 100% coque (C-01), porém ainda mais baixo quando comparado a proporção 25% (A-01) da etapa 1, o que mostra mais uma vez o impacto do material coletado no silo 14.

Já em termos de teor de enxofre, Figura 20, dentre as proporções da mistura coque e finos os percentuais de 50% (C-03) e 75% (C-04) de finos na mistura também apresentam valores bem mais baixos, o que é uma vantagem, quando comparado ao coque 100% (C-01).

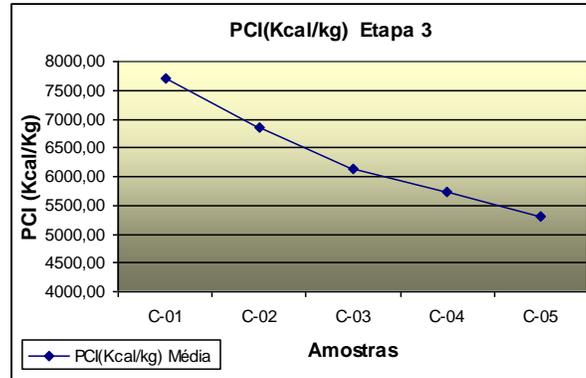


Figura 19 – Poder calorífico das amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone + silo14)

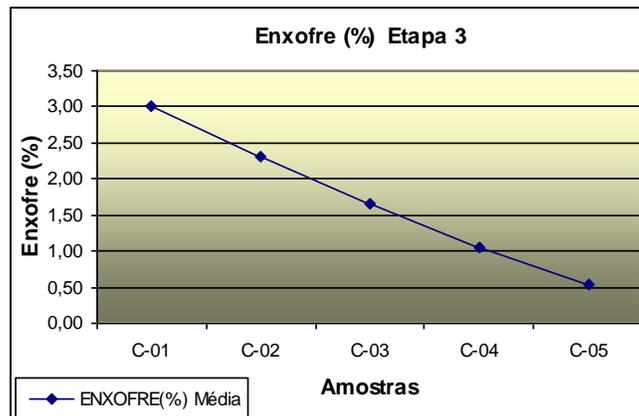


Figura 20 – Teor de enxofre amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone + silo 14)

Mais uma vez, a análise de carbono, Figura 21, apresentou um pequeno ponto de discussão, desta vez apenas para as amostras (C-01), ou seja, 100% coque, e (C-02) 75% coque mas misturado com um fino de melhor qualidade que é o fino coletado no ciclone. Fato que já tinha sido evidenciado e explicado durante a execução da etapa 1.

O poder calorífico indica a quantidade de energia desenvolvida por unidade de massa durante a queima. Quando se analisam os resultados do poder calorífico devido a adição dos finos de carvão, Figura 22, tomando como referência máxima o poder calorífico do coque (100%), este se torna um dos parâmetros mais importantes que determinam a viabilidade da adequação dos finos de carvão como substituto, parcial, ao coque.

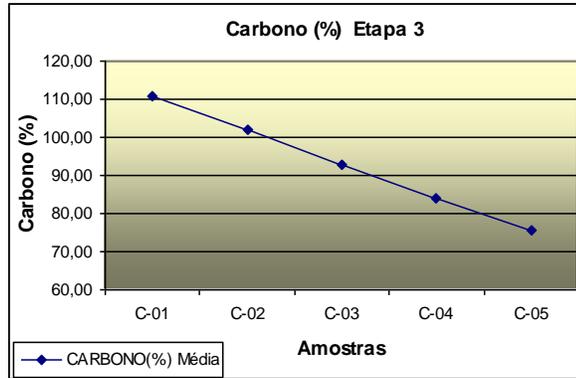


Figura 21 – Teor de carbono amostras da mistura coque e finos de carvão (ciclone + silo 14)

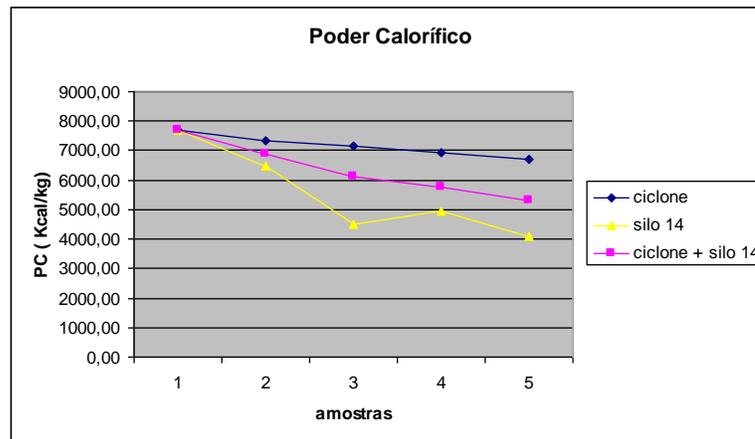


Figura 22 – Poder calorífico das amostras das misturas coque e finos de carvão

Quanto menor o teor de enxofre melhor em termos de redutor carbotérmico, uma vez que grande parte da escória do processo de redução do chumbo é constituída de ferro, o mesmo que entra no processo para reagir com o enxofre, logo quanto menos enxofre menos ferro e conseqüentemente menos escória.

Analisando a Figura 23 fica evidente que a adição dos finos de carvão, em todas as etapas (1,2 e 3), em termos de enxofre os resultados são bem favoráveis quando comparado com a referência máxima o enxofre do coque (100%). Este é um outro parâmetro importante que determina a viabilidade da adequação dos finos de carvão como substituto, parcial, ao coque.

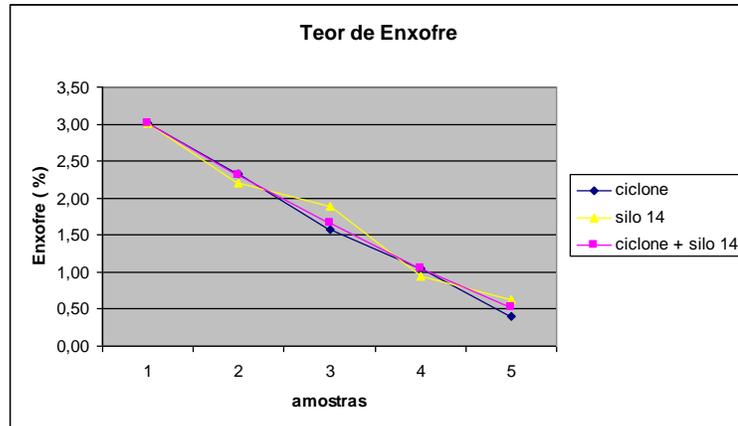


Figura 23 – Teor de enxofre amostras das misturas coque e finos de carvão

Já as análises realizadas no laboratório da Moura após simulação do processo de redução do chumbo utilizando a mistura coque (50%) e finos de carvão (50%) os resultados foram:

Para as impurezas:

- ✓ Sb 0,16 %
- ✓ As 0,016 %
- ✓ Sn 0,011 %
- ✓ Ag 0,001 %
- ✓ Cu 174 ppm
- ✓ Te 1,661 ppm
- ✓ Ni 20,44 ppm
- ✓ Bi 56 ppm
- ✓ Zn 5,25 ppm
- ✓ Fe 2,17 ppm

Segundo próprio engenheiro da Moura, “resultado bem semelhante aos apresentados normalmente quando se faz uso de apenas coque como redutor carbotérmico”.

Para o rendimento: 64% contra 69% (padrão esperado). Entretanto em termos de rendimento pode-se comprovar que o rendimento de Pb reduzido foi de 5% abaixo do esperado, quando utilizado apenas coque como redutor. Fato esse que pôde ser ratificado

com o resultado da escória de 34%, o que significa um aumento de 5% quando comparado ao uso de apenas coque. Logo mais um fato que caracteriza presença do Pb na escória.

Do ponto de vista econômico, o co-processamento é uma ótima oportunidade, uma vez que hoje finos de carvão, só tem utilidade em média a cada 7 anos, já que atualmente a única aplicação deste material é no processo de recuperação e reflorestamento dos lagos de bauxita da Alumar e com a produção atual tais lagos tem uma vida útil de 7 anos.

Durante todo esse tempo os finos de carvão ficam sendo armazenados no pátio de cinzas, como é conhecido na Alumar. O que significa custos de: Manutenção, mão de obra e logística que envolve o transporte desse material da área das caldeiras para o pátio. Além de evitar possível construção de um novo pátio, já que iremos mais que triplicar a geração de finos com a expansão da refinaria.

Todos esses custos, atividades e projetos poderão ser minimizados por meio de um contrato de venda entre a Alumar e empresas parceiras. A metalúrgica acumuladores Moura SA já demonstrou interesse em adquirir tal produto para fazer testes em planta uma vez que os testes em laboratório realizados na própria empresa apresentaram resultados positivos.

Tal interesse deve-se pelo reconhecimento de um grande potencial de ganho e lucro para as metalúrgicas, uma vez que estaria consumindo menos coque de petróleo com um custo de cerca de 2 a 3 vezes maior que o custo do co-produto que estaria sendo vendido pela Alumar, mesmo estando embutido todos os custos com transporte para levar os finos de carvão de São Luis – MA para Belo Jardim – PE.

8. CONCLUSÕES

Tendo como base os resultados obtidos e conforme o objetivo dessa proposta de dissertação foi possível observar a viabilidade em reduzir o chumbo ao substituir parte do coque por fino de carvão, utilizado no setor metalúrgico em especial no processo de reciclagem de sucata de baterias automotivas.

Observou-se que a substituição do coque pelo co-produto fino de carvão de forma parcial impacta positivamente nos teores de enxofre. Para o poder calorífico e teor de carbono o impacto deve ser avaliado juntamente com os outros parâmetros, pois o impacto da redução do poder calorífico e do teor de carbono podem ser compensados pelos ganhos em custos operacionais, sem o comprometimento da qualidade do metal recuperado, já que em termos de impurezas a adição de finos de carvão não teve impacto, ficando o metal com os mesmos níveis de impureza quando comparado ao uso de apenas coque.

Tomando como referência o coque, utilizado neste trabalho, com média de 3% de enxofre, ao substituir até cerca de 25% de coque por fino de carvão (melhor resultado de acordo com os resultados) resulta numa diminuição percentual de 25% no teor de enxofre.

Ao analisar o poder calorífico, observa-se uma redução de pouco mais de 10% no poder calorífico, causado pela mistura dos finos de carvão ao coque, que pode se tornar insignificativa se comparado com os ganhos devido à redução do consumo de coque.

O aspecto econômico estudado levou em consideração apenas possíveis ganhos por parte da Alumar e metalúrgicas parceiras, já que em termos de ganhos reais uma estimativa nesta fase do trabalho seria prematura, por se tratar de uma negociação envolvendo novos produtos e novos mercados, logo todo estudo de viabilidade precisa ser muito bem executado e conduzido.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Vale salientar que após a expansão devido a melhor eficiência das caldeiras de leito fluidizado o teor de carbono no fino de carvão deverá cair algo em torno de 50% do atual (estimativa), logo novos testes devem ser realizados para comprovar e garantir se a proporção, 75% coque x 25% finos de carvão, hoje estabelecida como melhor, ainda será.

Estudo para determinar a quantidade mínima que se precisa manter estocado para garantir a quantidade de finos de carvão suficiente para ser utilizado na recuperação e reflorestamento dos próximos lagos de bauxita, evitando com isso a necessidade de comprar areia em substituição aos finos de carvão que hoje são utilizados para tal atividade.

Além de priorizar o material coletado no ciclone para ser vendido como co-produto e destinar o material coletado no silo 14 para tal armazenagem, garantindo com isso que o material de maior poder calorífico (ciclone) seja sempre destinado para os clientes (empresas parceiras) e apenas o material de menor poder calórico (silo 14) seja utilizado para recuperação dos lagos da Alumar.

10. BIBLIOGRAFIA

Denise Alves Fungaro e Magali Guilherme da Silva. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. Quím. Nova vol.25 no.6b São Paulo Nov./Dec. 2002

CPRH N.1007 Norma Técnica “Condições para utilização de coque verde de petróleo – CVP como combustível em fornos e caldeiras”

ASTM Standart Method of Preparing Coal Samples For Analysis D 2013 – 72.

Seminário desenvolvimento sustentável e a reciclagem na construção civil – materiais reciclados e suas aplicações, 4., Ibracon – Comitê Técnico 206. Anais... São Paulo, Jun. 2001.

Relatório técnico do departamento de meio ambiente da Alumar, 2005. Reuso de Fino de Carvão em Cimenteira.

Associação Brasileira De Normas Técnicas-ABNT. Normas técnicas NBR 8633. Brasília, 1983. n.p.

Wellenkamp, Franz-Josef. Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1999. 56 p. (Série Tecnologia Mineral, 75). ISBN 85-7227-122-8.

Cheriaf, M.; Rocha, J. C.; Pera, J.; Pozzobon, C. E. Reciclagem e utilização dos resíduos do carvão. Meio ambiente e carvão: impactos da exploração e utilização. Porto Alegre: FEPAM, 2002. p. 370-409.

Curtius, A. J.; Fiedler, H. D. Análise de metais e qualidade analítica. Meio ambiente e carvão: impactos da exploração e utilização. Porto Alegre: FEPAM, 2002. p. 211-227.

O’Connell, G.J., Toguri, J.M., Pickles, C.A., Smith, D. The distribution of impurities during soda ash smelting of battery residue. In: Laeck, M.L. (Ed.), Primary and Secondary Lead Processing, Halifax, Nova Scotia, August 1989. Pergamon Press, New York, pp. 195–208.

Queneau, P.B., Cregar, D.E., Mickey, D.K. Optimising matte and slag composition in rotary furnace smelting of leady residues. In: Laeck, M.L. (Ed.), Primary and Secondary Lead Processing, Halifax, Nova Scotia, August 1989. Pergamon Press, New York, pp. 145–178.

Lewis, A. E., Beautement, C. “Prioritizing objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining”. *Waste Management*, p. 677-685. 2002.

De Brito, L. A.; Cheriaf, M.; Rocha, J. C. Utilização de entulho de construção civil como agregado graúdo, para a confecção de novos concretos.

Engenharia de processo Descritivo de processo e critérios de projeto, Documento da expansão da refinaria da, Alcoa 2005.

Smith, William F. *Princípios de ciência e engenharia dos materiais*. Editora McGraw-Hill, Portugal 1998.

G.A. Rummler, A.P. Brache, *Improving performance*, Jossey-Bass, Inc. San Francisco, 1995.

Institute of Social and Ethical Accountability, *A foundation standard in social and ethical accounting, auditing and reporting: AA1000-* Tradução IBQN e Instituto ETHOS, London, 1999, São Paulo, 2000.

M.J. Epstein, B. Bilchard, *Counting what counts*, Perseus Press, New York, 1999.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)