



CARACTERIZAÇÃO E MINIMIZAÇÃO DA GERAÇÃO DA ESCÓRIA PROVENIENTE DA RECICLAGEM DE BATERIAS ÁCIDO-CHUMBO

Gabriel M. F. Gomes¹, Lina Marques², Talita F. Mendes³, Keiko Wada⁴

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: gmgfomes@enq.ufrgs.br¹, linamarques@gmail.com², talita@enq.ufrgs.br³, keiko@enq.ufrgs.br⁴

Palavras Chaves: chumbo secundário, escória, caracterização, minimização.

Resumo: O processo de produção de chumbo a partir da reciclagem de baterias ácido-chumbo gera uma alta quantidade de resíduo, durante a sua etapa de fundição, quando o chumbo é recuperado na sua forma metálica. As impurezas presentes na matéria-prima, juntamente com outros materiais adicionados para promover as reações necessárias para o processo, formam a escória proveniente de fornos de fundição de chumbo. Essa escória é um resíduo de alta basicidade, sendo essencialmente constituída de ferro, e com concentrações em menor escala de enxofre, sódio e chumbo. Outros metais, que estão como impurezas nas matérias-primas, também são encontrados em pequenas concentrações. Pelo fato de ser o resíduo de maior geração na indústria de reciclagem de baterias, ter um alto custo econômico e representar um grande passivo ambiental relacionado à sua geração e disposição final, a escória vem a ser o principal foco de estudo deste trabalho. A partir da caracterização da escória, é possível adquirir um maior conhecimento do processo e de suas possíveis deficiências. Então, após essa etapa de caracterização, é feita uma análise do processo, tendo como objetivo a sua otimização pela minimização, tanto da geração de escória quanto da sua periculosidade ambiental. A caracterização da escória envolve a determinação da sua composição química, a classificação do resíduo de acordo com a periculosidade em relação ao meio ambiente, a determinação da composição mineral e sua caracterização estrutural. Uma análise do processo é realizada por simulação computacional no aplicativo ChemSage versão 4.1. A minimização da sua geração parte da otimização da utilização do material, que é adicionado à matéria-prima no forno rotativo para a formação da escória, o ferro, buscando, paralelamente, a obtenção de um resíduo de menor periculosidade, que é o principal objetivo a ser alcançado pelas modificações introduzidas no processo.

1 INTRODUÇÃO

A produção de chumbo secundário, a partir de resíduos de baterias ácido-chumbo, gera uma alta quantidade de resíduo sólido durante a etapa de fundição, quando o chumbo é recuperado na forma metálica. As impurezas presentes nas matérias-primas, juntamente com outros materiais adicionados para promover as reações necessárias para o processo, formam a escória. Não é disponível o valor preciso da quantidade de escória gerada, mas uma estimativa indica a produção de mais ou menos 3 milhões de toneladas de escória por ano em todo o mundo, proveniente de

metalúrgicas primárias (produção de chumbo a partir do seu minério) ou secundárias (aquelas que usam material secundário – reciclagem) de chumbo (RODRIGUEZ-LÓPEZ, 1999).

No Brasil, a produção de chumbo é toda proveniente da sua reciclagem, principalmente dos resíduos de baterias ácido-chumbo. 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



OKTOBER FÓRUM 2005 – PPGEQ

10 anos

como destino final a 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 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 (COYA et al., 2000).

Este trabalho tem como primeiro objetivo a caracterização da escória de duas unidades industriais de reciclagem de chumbo de resíduos de baterias ácido-chumbo. Após, faz-se uma simulação do processo para um maior entendimento do mesmo e de suas deficiências. Aliando esta segunda etapa à caracterização inicial do resíduo, pode-se otimizar o processo, possibilitando a minimização do impacto ambiental associado à geração de escória. Essa minimização do impacto ambiental está relacionada tanto com a minimização da sua geração quanto à minimização da sua periculosidade, que vêm a ser o segundo objetivo do trabalho.

Descrição do processo

A principal matéria-prima para a indústria de chumbo secundário é a bateria ácido-chumbo descarregada. 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;
- Separadores: material constituído de polietileno, borracha, papel ou madeira que evita o contato entre as placas positivas e negativas. Esse material

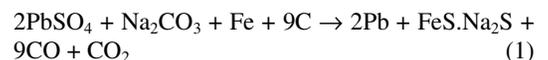
compõe a carga do forno rotativo contribuindo com valor energético na sua operação;

- Polipropileno: material que forma a carcaça da bateria, sendo vendido e reciclado posteriormente.

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. 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 PbSO₄, PbO₂ e PbO a Pb metálico. 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, Na₂CO₃. 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 PbSO₄.



O'CONNELL et al. (1989) sugerem que a reação inicial que ocorre com o PbSO₄ 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



OKTOBER FÓRUM 2005 – PPGEQ

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.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Partindo de três diferentes cargas dos fornos rotativos para recuperação do chumbo, foram caracterizadas as respectivas escórias geradas. A partir dessa caracterização, e aliando a simulação do processo para um melhor entendimento, foi feita uma análise do mesmo para verificação das suas possíveis deficiências, com o objetivo de se proporem mudanças, a fim de minimizar a geração de escória e a sua periculosidade.

As três diferentes cargas são:

- Carga G: carga composta basicamente pela grade triturada;
- Carga PG: carga composta basicamente pela proporção entre a pasta descarregada e a grade triturada encontrada em uma bateria ácido-chumbo;
- Carga P: carga composta basicamente pela pasta descarregada.

Para cada tipo de carga, foram coletadas 5 amostras provenientes de 5 diferentes bateladas para caracterização. As cargas G e PG são processadas em um forno rotativo com capacidade de 12 t de tonelada, enquanto que a carga P é processada em um forno rotativo com capacidade de 20 t localizado, em outra unidade industrial.

2.1 Materiais utilizados

A seguir, são descritos os materiais utilizados.

2.1.1 Matérias-primas oriundas das baterias

Neste trabalho, as seguintes denominações são utilizadas para as matérias-primas:

Pastelo - consiste do material ativo, a pasta, do resíduo da bateria ácido-chumbo que foi descarregada após o seu ciclo de vida.

Grelha - é a grade triturada obtida no processamento dos resíduos de bateria.

Pó de filtro - material particulado gerado no forno rotativo e que é arrastado pelos gases que saem do forno.

Separador - material de polietileno obtido também da trituração das baterias descarregadas. Apesar de ser constituído de plástico, as suas cinzas contêm uma pequena concentração de chumbo.

2.1.2 Outros materiais

Coque verde de petróleo calcinado - É o material que contém carbono sólido para promoção da redução carbotérmica.

Ferro - na forma de cavacos de ferro. É o formador de escória do processo. Considera-se esse material composto por 96 % de ferro.

Carbonato de sódio - É utilizado como fundente no processo. Considera-se que é composto por 99 % de Na_2CO_3 .

2.1.3 Escória do forno de redução de chumbo

Foram analisadas 10 amostras de escórias provenientes do forno rotativo de 12 t e 5 amostras do forno rotativo de 20 t. Pelo fato de estarem localizadas em diferentes unidades industriais, elas possuem diferentes processos de resfriamento. A escória proveniente do forno de 12 t é resfriada lentamente, através da circulação natural do ar atmosférico, enquanto que a escória do forno de 20 t sofre resfriamento rápido, pois é vazada em uma bacia de resfriamento com circulação externa de água.

As escórias das cargas G e PG são provenientes do forno de 12t, enquanto que as escórias das cargas P são provenientes do forno de 20t.

2.1.4 Soluções empregadas

Os padrões dos elementos analisados por espectrometria de emissão atômica são da marca Merck.



OKTOBER FÓRUM 2005 – PPGEQ

10 anos

2.2 Equipamentos empregados

Os equipamentos utilizados para a coleta, preparo e análise dos resíduos e dos ensaios realizados são listados a seguir:

- Spectrômetro de Emissão Atômica (AES) SPECTROFLAME MODULA, marca Spectro.
- Spectrômetro de Emissão Ótica SPECTROMAXx Modelo 117880, marca Spectro.
- Difrátômetro de Raio-X D5000, marca Siemens.
- Microscópio Eletrônico de Varredura XL20, marca Philips.
- pHmetro portátil, marca Digimed.
- Estufa, marca Biomatic.
- Balança Eletrônica de Precisão modelo AS 1000, marca Marte.

O equipamento utilizado para os ensaios de lixiviação consiste de um agitador mecânico rotativo, com velocidade de rotação de 32 rpm, e capacidade para 8 frascos. Estes últimos têm capacidade para 2,5 L de solução, sendo feitos de polipropileno.

As amostras de escória foram trituradas aplicando-se sucessivos impactos em um pilão, até passarem por uma peneira de # Mesh.

2.3 Métodos utilizados

Os seguintes métodos de coleta, caracterização do resíduo e simulação foram realizados neste trabalho.

2.3.1 Coleta das amostras

Matérias-primas compostas por chumbo

No armazenamento das matérias-primas compostas por chumbo, normalmente diferentes tipos de materiais são estocados em conjunto. Devido a este fato, optou-se pela coleta do material nos seus pontos de geração. Para isso, os materiais provenientes dos resíduos da bateria, isto é, o pastelo, a grelha e o separador, foram coletados nos seus respectivos pontos de geração ao longo do sistema de trituração e separação dos componentes da bateria ácido-chumbo.

O pó de filtro foi coletado no local onde o material particulado é armazenado no sistema de filtração, antes de ser direcionado para o seu local de estocagem.

Escória

As amostras de escória também foram coletadas no momento de sua geração. Após solidificação, as escórias são enviadas para o seu local de armazenamento, onde são quebradas em pedaços menores e ficam estocadas até envio para aterro de resíduos sólidos industriais Classe I. Como escórias de diferentes tipos de cargas são armazenadas no mesmo local, a amostragem do material neste ponto não permitiria a posterior relação das suas características com o respectivo grupo de carga. Sendo assim, a coleta da escória foi realizada no momento do vazamento do forno, estando ela ainda na forma líquida. Para isso, barras de ferro são mergulhadas e retiradas rapidamente do recipiente (copo) que contém a escória. No seu estado líquido, a escória se adere à barra e solidifica, constituindo uma amostra. Após solidificação, o material é retirado e triturado. Esta técnica de coleta também foi empregada por LEWIS & BEAUTEMENT (2002).

As escórias provenientes das cargas do tipo G e PG são resfriadas lentamente após o vazamento, que é feito em vários copos e deixadas resfriar ao ar até sua solidificação. A coleta da escória através da barra de ferro se dá em cada copo, com exceção do último, pois este representa a fração de escória em contato com o chumbo líquido reduzido. A escória solidificada, aderida à barra de ferro, de cada copo é triturada. O material dos vários copos é misturado em quantidades proporcionais e é feito o quarteamento até a obtenção da quantidade desejada para as análises, em torno 400 g.

As escórias do tipo P são geradas em outra unidade industrial de reciclagem de chumbo e são resfriadas de modo rápido. Ela é vazada totalmente em uma grande bacia com água de resfriamento passando na sua parte inferior. A coleta também é realizada através de barras de ferro que são mergulhadas em diferentes pontos quando ela ainda está na forma líquida.

2.4 Caracterização das escórias

A seguir, apresentam-se os métodos de caracterização da escória.



2.4.1 Caracterização química

As amostras sólidas, submetidas à análise elementar em via úmida por espectrometria de emissão atômica em ICP-AES, sofreram digestão ácida, de acordo com o método SW 846 3050B publicado pelo USEPA (United States Environmental Protection Agency).

Uma amostra representativa de 1g (de amostra seca) é digerida com adições sucessivas de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. Após, ácido clorídrico ainda é adicionado ao digerido, o qual é submetido a um aquecimento com refluxo por um certo período de tempo.

2.4.2 Caracterização sobre o efeito ambiental

Ensaio de lixiviação

Os ensaios de lixiviação para determinação da toxicidade das escórias coletadas foram realizados conforme descrito na norma brasileira ABNT NBR 10005. Foi submetido ao ensaio, material triturado com granulometria menor que 9,5 mm. A escória foi pesada em três alíquotas de 100g, colocadas em 2L da solução lixiviante previamente preparada. O preparo dessa solução consistiu da adição de 5,7mL de ácido acético p.a. marca Nuclear em água destilada e deionizada e avolumada para 1L. O pH da solução lixiviante deve ficar em $2,88 \pm 0,05$. A solução lixiviante com a amostra sólida é agitada a 30 ± 2 rpm em agitador tipo # durante 18 ± 2 horas. Após esse tempo, a solução é filtrada com filtros de poros de 8 μ m. A solução filtrada constitui o extrato lixiviado e foi analisado por espectrometria de emissão atômica em ICP-AES. Os resultados das análises foram comparados com os limites de concentração para o extrato lixiviado, encontrado no Anexo F da norma ABNT NBR 10004.

Determinação do pH das escórias

O pH das escórias é determinado na suspensão obtida após a mistura do resíduo e água destilada e deionizada na proporção 1:1 em peso, conforme item 4.2.1.2 da ABNT NBR 10004.

2.4.3 Caracterização mineralógica

A identificação dos compostos presentes no resíduo foi feita através da análise por difração de raio-X em um Difratorômetro de Raio-X D5000, marca Siemens.

2.4.4 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural do resíduo foi feita em um Microscópio Eletrônico de Varredura XL20, marca Philips. Para isso, a amostra moída, na granulometria igual à utilizada para o ensaio de lixiviação, foi coberta com uma fina camada de carbono.

2.5 Simulação do forno rotativo

A simulação do processo foi realizada através do aplicativo ChemSage versão 4.1. Consiste de um software que realiza cálculo de funções termodinâmicas, equilíbrio de fases heterogêneas e simulação de reator em condições de regime permanente. Através do seu banco de dados termodinâmico, ele é capaz de prever as fases e os compostos gerados no forno rotativo ao final da operação, de acordo com a carga utilizada e diferentes condições do processo.

Neste trabalho, apenas a carga PG foi estudada, uma vez que o objetivo é apenas promover um melhor entendimento do processo. Como a atmosfera do forno rotativo muda ao longo do seu tempo de operação, devido ao desprendimento do oxigênio contido na carga, verificou-se a influência da disponibilidade de oxigênio na formação de chumbo líquido e na concentração de enxofre neste último.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização da escória e a análise do processo são dadas a seguir.

3.1 Caracterização das escórias

3.1.1 Caracterização química

A análise elementar dos principais elementos das 5 amostras estudadas de cada tipo de escória é apresentada na Tabela 1, juntamente com o desvio padrão obtido. O elemento majoritário é o ferro, que compreende 40 a 60% das amostras estudadas. O enxofre também está presente com uma concentração bastante considerável. A concentração de chumbo pode estar relacionada tanto a algum composto não reduzido quanto a uma certa quantidade de chumbo metálico, que ficou na escória mecanicamente entranhado.



OKTOBER FÓRUM 2005 – PPGEQ

10 anos

Tabela 1: Análise elementar das escórias

Tipo	G		PG		P	
	% em massa	Desv. Pad.	% em massa	Desv. Pad.	% em massa	Desv. Pad.
Pb	1,28	0,42	1,68	0,74	9,26	3,79
Fe	57,76	3,32	50,84	4,40	42,40	2,99
S	7,09	1,29	6,90	1,05	7,63	2,12
Na	8,60	1,86	5,03	0,90	10,42	3,15

O alto valor de chumbo na carga P em relação às cargas G e PG se deve, provavelmente, ao fato de que o forno rotativo de 20 t é de uma unidade nova, ainda em fase inicial de operação.

3.1.2 Caracterização quanto ao efeito ambiental

Ensaio de lixiviação

Os resultados dos ensaios de lixiviação das amostras de escória das cargas G e PG estão na Tabela 2, juntamente com os valores máximos permitidos (VMP), encontrados no anexo F da norma ABNT NBR 10004, e com os valores do pH das amostras.

Na Tabela 2, observa-se que a concentração de todos os elementos, exceto o chumbo, está dentro dos limites estabelecidos na norma. Para este último, foram obtidas amostras com variados comportamentos; algumas amostras se enquadraram abaixo do VMP, outras ficaram no limite, e outras muito acima do limite. O chumbo é o único elemento crítico que delimita a

classificação do resíduo como perigoso. Como alguns valores da sua concentração no extrato lixiviado se enquadram com tranquilidade abaixo do VMP, deve-se concentrar os esforços na minimização dos valores acima do VMP.

Determinação do pH

O valor do pH, após um determinado período de armazenamento do resíduo, decai em relação aos valores medidos até alguns dias após a geração. O valor do pH das escórias medido logo após a sua geração no processo já seria suficiente para classificá-las como corrosivas. Entretanto, deixando-as ao ar por um tempo de no mínimo 6 semanas, é possível obter valores abaixo de 12,5. A Tabela 2 mostra o valor do pH das amostras após sua geração, após um tempo de envelhecimento entre 45 e 60 dias e o valor obtido no extrato lixiviado. Observou-se que ao decair o pH, o resíduo tende a mudar a sua coloração, do preto para o marrom. Segundo COYA et al. (2000), essa mudança de coloração se deve à oxidação do ferro de +2 para +3.

3.1.3 Caracterização mineralógica

Não foram encontradas diferenças significativas entre os resultados para as escórias tipo G e PG, resfriadas lentamente. Em ambas, o maior pico é o da wuestita, FeO, que é a forma predominante do ferro na escória. O chumbo foi encontrado na forma metálica e na forma de sulfato, a anglesita. O

Tabela 2 : Análise do extrato lixiviado das amostras tipo G e PG.

Amostra	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Se	pH após geração	pH amostra envelhecida	pH ext. lixiviado
G1	0,020	0,050	29,52	0,031	0,45	9,15	<0,017	13,23	10,0	5,33
G2	0,016	0,030	0,46	0,020	0,59	0,21	<0,017	13,19	12,17	5,97
G3	0,015	0,036	22,62	0,010	0,10	0,59	<0,017	13,10	10,88	5,89
G4	<0,035	<0,001	11,78	<0,001	0,49	0,79	<0,029	13,31	12,49	5,47
G5	<0,011	0,017	9,35	0,006	0,082	0,021	0,064	13,41	10,28	6,92
PG1	0,013	0,035	2,86	0,030	0,38	1,12	<0,017	12,76	10,19	5,54
PG2	0,019	0,044	32,79	0,037	0,29	166,60	<0,017	12,63	11,48	4,42
PG3	0,019	0,041	11,61	0,024	0,37	1,08	<0,017	12,83	11,48	5,82
PG4	0,022	0,053	3,69	0,042	0,09	0,050	<0,017	12,73	11,83	6,49
PG5	0,018	0,042	1,03	0,018	0,08	0,90	<0,017	12,90	10,63	5,94
VMP	5,0	1,0	70,0	0,5	5,0	1,0	1,0	12,50	12,50	-



enxofre se encontra mais associado ao ferro e ao sódio na forma de sulfeto, como era esperado.

Já a escória tipo P, proveniente de outra unidade industrial, onde é resfriada rapidamente em uma bacia com fluxo de água para resfriamento, encontrou-se como forma predominante a magnetita, Fe_3O_4 . O chumbo foi encontrado na mesma forma que nas outras duas escórias, anglesita e chumbo metálico. A maior diferença desta escória em relação às outras se deve a presença da erdita, $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$. Devido ao resfriamento mais rápido, ao invés de formar dois cristais de sulfeto diferentes, o ferro e o sódio acabaram por formar um só composto, que é, possivelmente, a forma em que estes sulfetos se encontram na escória líquida.

3.1.4 Caracterização estrutural

A Figura 1 mostra uma foto que caracteriza o estado amorfo do resíduo. Não é possível visualizar diferenças na estrutura do resíduo apesar das diferenças encontradas nas análises semi-quantitativas de alguns pontos. Dependendo da região analisada, existe uma variação de concentração de Fe e Na, juntamente com S e O, ou seja, a concentração de óxidos ou sulfetos de ferro e sódio. A Figura 2 mostra alguns pontos brilhantes onde foi encontrada a ocorrência de chumbo, provavelmente na forma de óxido, como indicado pela análise de espectrometria de energia dispersiva pela sonda acoplada ao microscópio (SED).

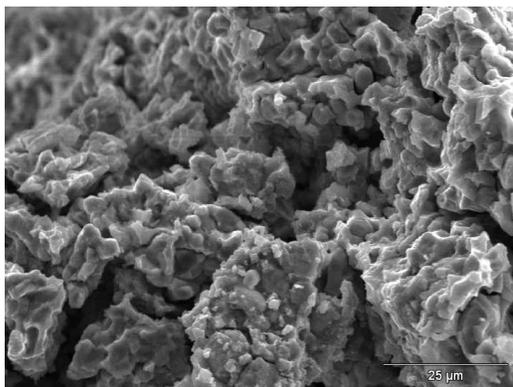


Figura 1: Óxidos e sulfetos de ferro (zona escura) e sódio (zona cinza).

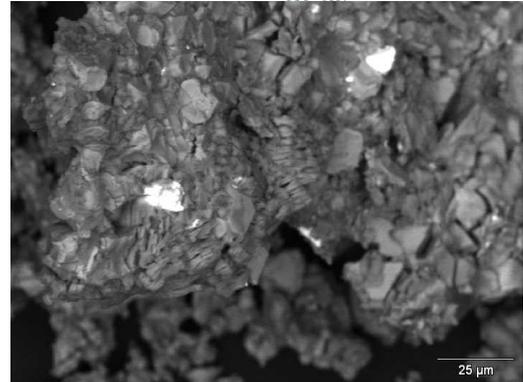


Figura 2: Óxido de chumbo (partículas brilhantes).

3.2 Análise do processo

3.2.1 Simulação da operação do forno rotativo

A composição em massa de uma carga típica tipo PG, usada como base nas simulações, em relação aos seus principais elementos na matéria-prima, redutor, fundente e formador de escória, é dada na Tabela 3. A temperatura nas simulações foi mantida sempre constante, a $1200^\circ C$, que é a temperatura de operação do processo, e os resultados são dados nas Figuras 3 e 4.

A massa inicial de oxigênio, usada nas simulações, se refere à sua ocorrência como $PbSO_4$ e PbO_2 na pasta da bateria descarregada. Entretanto, ao longo do tempo de operação do forno rotativo em uma batelada, o oxigênio reage com o carbono e é liberado na forma de CO_2 e CO , de acordo com as reações (1) e (2) e (3).

Foi verificada a influência da quantidade de oxigênio disponível na formação do chumbo líquido reduzido e na solubilidade do enxofre no mesmo.

Tabela 3: Quantidades dos principais elementos da carga PG.

Elemento	Massa (kg)
Pb	6384
S	653
Na	199
Fe	1257
C	223
O	1370



A formação de uma fase fundida, composta por FeS e Na₂S, descrita por QUENEAU et al. (1989), é confirmada pelas análises por difração de raio-X. Na simulação realizada, foi considerada como sendo a principal fase da escória, chamada de FeS líquido.

mais ligado a este último, formando FeO, é liberado para fixar o enxofre, formando FeS.

3.2.2 Verificação das condições de operação

A situação de 10 cargas típicas tipo G e PG foi verificada em relação aos parâmetros que são descritos a seguir.

Adição de ferro

Teoricamente, a função do ferro é fixar o enxofre presente na carga, formando FeS pela concomitante redução do PbSO₄ a Pb. Ainda deve haver a formação de uma certa quantidade de FeO para conferir uma maior fluidez à escória. Qualquer enxofre em excesso é coletado pelo carbonato de sódio, formando sulfeto de sódio, Na₂S. A reação (1), proposta por QUENEAU et al (1989), e (2) e (3), por O'CONNELL (1989) et al., requerem, respectivamente, razão molar Fe:S 0,5:1 e 1:1, para a redução de chumbo e fixação do enxofre. A Figura 5 mostra a situação da adição de ferro de acordo com a razão molar Fe:S para as cargas G e PG em comparação com essas quantidades teóricas. Estão representados os valores pontuais para estas razões e a média para cada tipo de carga. Pode-se verificar que a adição de ferro está bem acima das duas razões molares estequiométricas para a fixação do enxofre. Obteve-se uma média inferior para a razão molar Fe:S na carga G, 1,47, contra 1,84 para a carga PG. A adição de ferro em excesso, além de levar a um maior consumo do material, acarreta uma maior geração de resíduo.

Adição de coque

O coque é um material que é possivelmente usado em proporção menor do que a requerida, o que pode ser evidenciado através da presença na escória de anglesita, PbSO₄, pelos resultados das análises por difração de raio-X, e pela ocorrência de óxido de chumbo, PbO, conforme a análise por espectrometria de energia dispersiva no MEV. Isso indica que o chumbo não foi suficientemente reduzido.

3.2 Otimização do processo

Comparando a simulação com o processo real, pode-se verificar que, embora a utilização de ferro esteja acima da estequiométrica, de acordo com a razão molar Fe:S, a redução da sua quantidade adicionada à carga pode ser prejudicial para a geração de chumbo líquido. Sendo assim, deve ser determinada uma quantidade que atenda de forma satisfatória ambos os requisitos mencionados

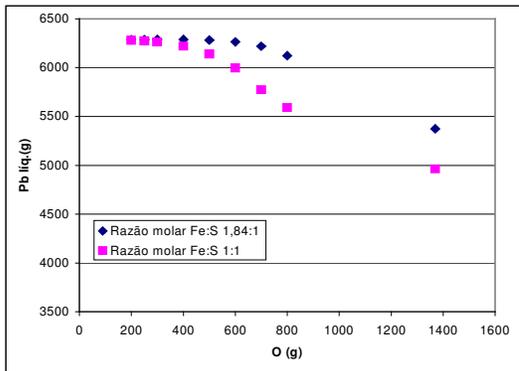


Figura 3: Massa de Pb líquido formado em função da massa de oxigênio.

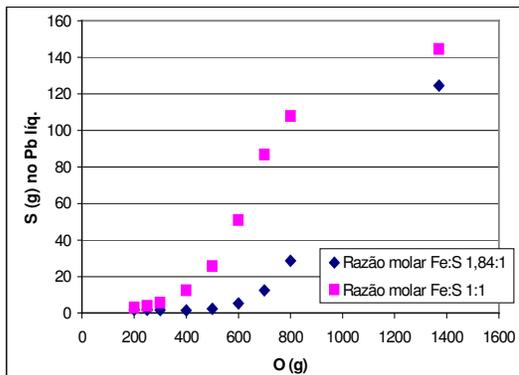


Figura 4: Massa de S no Pb líquido em função da massa de oxigênio.

Na Figura 3, apresentam-se os resultados da simulação onde se buscou avaliar o efeito da quantidade de oxigênio na quantidade de chumbo líquido formado, para duas diferentes razões molares Fe:S. Uma delas é o valor médio de 10 cargas típicas PG e a outra é razão teórica das reações (2) e (3). Como pode ser visto, a massa de Pb líquido formado aumenta à medida que o oxigênio se torna menos disponível. Esse comportamento ocorre, possivelmente, porque o enxofre, que está inicialmente na fase composta pelo Pb líquido, perde a sua solubilidade no mesmo, Figura 4. O ferro, que devido à alta disponibilidade de oxigênio, em um primeiro está



acima.

3.2.1 Minimização da geração de resíduo

A minimização da geração de resíduo na operação do forno rotativo parte da minimização da utilização de ferro no processo, uma vez que este vem a ser o material formador de escória e seu principal constituinte, compreendendo entre 40 e 60% da sua composição.

Para as cargas PG utilizadas para verificar as condições em que se operava o processo, obteve-se uma média para a razão molar Fe:S de 1,84. Isto equivale a uma adição de ferro de 2155 Kg em cada carga PG. Sabe-se, pela experiência, que a quantidade mínima que o processo aceita para uma boa reação de redução do chumbo fica em torno de 1200 kg de ferro. Abaixo desse valor, normalmente ocorrem problemas no processo, como trancamento da bica de vazamento do forno ou formação de uma escória muito viscosa. Sendo assim, foram realizadas cargas utilizando, primeiramente, a razão mínima aceita e aumentando-a gradativamente, como mostra a Tabela 4. A variação encontrada na razão molar Fe:S, para uma mesma percentagem de ferro adicionado em relação à matéria-prima com chumbo, deve-se a pequenas diferenças da massa de pastelo, grelha e pó de filtro adicionados no forno rotativo para um mesmo tipo de carga. As cargas 1 e 2 estão de acordo com a razão molar teórica Fe:S 1:1, que é a mínima aceita pelo processo. Após, foram feitas duas cargas, 3 e 4, com uma razão molar um pouco acima e mais duas, 5 e 6, aumentando um pouco mais a razão molar. As

cargas 1 e 2 da Tabela 4 apresentaram problemas operacionais. A escória ficou demasiadamente viscosa devido à baixa quantidade de ferro adicionado. Para a segunda razão verificada, cargas 3 e 4, uma ainda apresentou problemas operacionais, enquanto que a outra não teve problemas, o que pode ser evidenciado pela concentração de chumbo na escória. As cargas 5 e 6 não apresentaram nenhum problema operacional.

Tabela 4: Minimização da utilização de ferro na carga PG

Carga	Razão molar Fe:S requerida	Razão molar Fe:S	Fe adicionado (kg)	Pb (%) na escória
1	1,00	1,07	1260	-
2	1,00	1,17	1280	-
3	1,25	1,25	1470	4,80
4	1,25	1,24	1460	1,17
5	1,45	1,44	1620	0,89
6	1,45	1,48	1700	1,09
Média	-	1,84	2155	1,68

4 CONCLUSÕES

Pela caracterização das diferentes escórias foi possível verificar que ocorre uma redução incompleta do chumbo no forno rotativo.

As escórias tipo P possuem uma concentração de chumbo muito maior do que as escórias tipo G e PG. Porém, pela caracterização mineralógica, em todas as escórias há ocorrência de sulfato de chumbo. As análises por microscopia eletrônica indicaram a presença de óxido de chumbo não reduzido nas escórias G e PG.

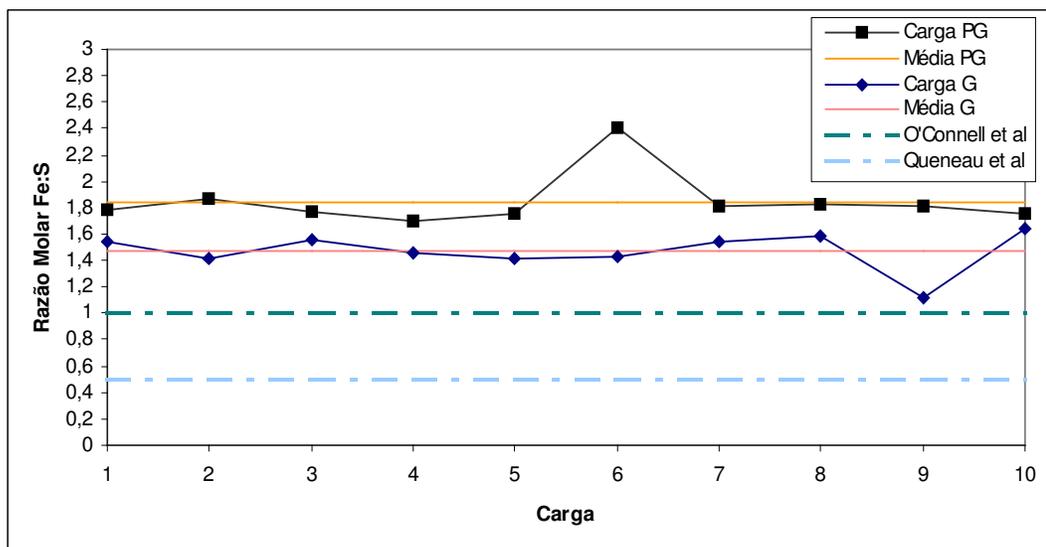


Figura 5: Verificação da utilização de ferro nas cargas G e PG.



OKTOBER FÓRUM 2005 – PPGEQ

10 anos

Os resultados da caracterização sobre o efeito ambiental mostraram que existe a possibilidade de se obter um resíduo classificado como não perigoso se as variações do processo forem minimizadas. Além disso, deve-se manter o resíduo armazenado sob ação da atmosfera por um tempo mínimo de 45 dias para que haja uma redução do pH para valores menores que 12,5.

Pela simulação do processo, observa-se que, apesar da alta utilização de ferro no processo, a redução de sua quantidade pode ser prejudicial, abaixo de uma certa razão molar Fe:S. Entretanto, verificou-se que é possível diminuir a utilização do mesmo entre 450 e 700 kg nas cargas tipo PG.

smelting of lead residues, In: Primary and Secondary Lead Processing, Halifax, Nova Scotia, August 1989, Pergamon Press, New York, p. 145-178.

RODRIGUEZ-LÓPEZ, D.A., *Caracterização da lixiviabilidade de escórias de chumbo: um estudo crítico com diferentes ensaios de laboratório*, In: Fórum Regional de Energia e Meio Ambiente, Canoas/RS. Anais do III Forema, p. 235-244, 1999.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA/SW 846, Method 6050B, Washington DC, jan. 1986.

5. REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação, nov. 2004, 71p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10005. Procedimento para obtenção do extrato lixiviado em resíduos sólidos, nov. 2004, 16p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10007. Amostragem de resíduos sólidos, nov. 2004, 21p.

COYA, B; MARAÑÓN, E.; SASTRE, B., *Ecotoxicity assesment of slag generated in the process of recycling lead from waste batteries*, Resources, Conservation and Recycling, 29, p.291-300, 2000.

LEWIS, A.E; BEAUTEMENT, C., *Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining*, Waste Management, 22, p. 677-685, 2002.

O'CONNELL, G.J.; TOGURI, J.M.; PICKLES, C.A.; SMITH, D., *The distribution of impurities during soda ash smelting of battery residue*, In: Primary and Secondary Lead Processing, Halifax, Nova Scotia, p. 195-208, 1989.

QUENEAU, P.B.; CREGAR, D.E.; MICKEY, D.K., *Optimizing matte and slag in rotary furnace*