

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CARVÃO MINERAL ANTRACITO COMO REDUTOR EM UM FORNO ROTATIVO INDUSTRIAL PARA PRODUÇÃO DE CHUMBO SECUNDÁRIO

Gabriel FAÉ GOMES<sup>12</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), gmfae@unisinos.br; <sup>2</sup>Powerbio Engenharia de Processos e Sistemas Sustentáveis de Energia, gabriel@powerbio.eng.br

### RESUMO

Uma das aplicações industriais do carvão mineral é a sua adição em cargas de fornos para atuar como reagentes na redução de metais. Os fornos utilizados para estas aplicações variam bastante quanto ao tipo assim como ocorrem variações quanto ao tipo de processo no qual o carvão mineral pode ser utilizado como redutor. Este trabalho tem como objetivo o estudo da adição de carvão mineral como redutor de  $Pb^{2+}$ , na forma de  $PbSO_4$  e  $PbO_2$ , a partir de resíduos de baterias ácido-chumbo, a  $Pb$  metálico em fornos rotativos curtos (FRC). Para tanto, é utilizado um carvão antracito de origem brasileira. A metodologia do trabalho consiste na aplicação de diferentes condições de chama e na análise dos resultados de um forno industrial rotativo para 40 toneladas de carga. A matéria-prima consiste de uma pasta composta basicamente por  $PbSO_4$ , mas também com teores de  $PbO_2$  e  $Pb$ . Uma carga padrão originalmente utilizada no forno rotativo industrial foi utilizada em todas as operações do forno. Tal carga é composta pela adição de fundentes à matéria-prima, sendo os mesmos ferro e carbonato de sódio, e carvão mineral, o qual vem a ser o redutor. Os fundentes e redutor foram mantidos constantes nas cargas do forno. Diferentes chamas e sequência de chamas referente ao queimador utilizado para geração de calor foram utilizadas. A evolução dos gases gerados ao longo da carga, para cada condição utilizada, foi determinada por um analisador de gases contínuo para  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e  $H_2$ . Relações entre os gases  $CO/H_2$ ,  $CO_2/O_2$  e  $CO_2/CO$  foram desenvolvidas a partir dos resultados. A geração dos gases  $CO$  e  $H_2$  apresentou um comportamento semelhante, mostrando que ambos são, principalmente, gerados pelo mesmo fenômeno de interação do carvão com os gases do queimador. Ao se praticar, no começo da carga, uma combustão apenas com oxigênio como oxidante, a interação dos gases de combustão com o carvão foi mais intensa. A concentração de  $CO_2$  nos gases apresentou, também, correspondência com a geração de  $CO$ , sugerindo uma oxidação do  $CO$  a  $CO_2$  após a sua geração no forno rotativo. Pela análise do carbono residual no resíduo gerado do processo, a chama do queimador com 3,3% de  $O_2$  em excesso apresentou uma % C de 1,68% enquanto a chama que utilizou 12,3% de  $O_2$  em excesso apresentou uma % C de 1,00 %, sugerindo uma relação entre atividade do carvão da carga, com composição de  $CO$  e  $H_2$  nos gases do processo e carbono no resíduo sólido do processo.

**Palavras-chave:** carvão mineral antracito, forno rotativo, chumbo secundário

### ABSTRACT

One of the industrial applications of coal is its addition in furnace loads to act as reactants in the reduction of metals. The furnaces used for these applications vary widely in type as well as in variations in the type of process in which coal can be used as a reductant. This work aims to study the addition of coal as  $Pb^{2+}$  reducer, in the form of  $PbSO_4$  and  $PbO_2$ , from lead-acid batteries wastes, to metallic  $Pb$  in short rotary furnaces. The work methodology consists of the analysis of the results of an industrial rotary furnace for 40 tons of charge. The raw material consists of a paste composed of  $PbSO_4$ , but also with  $PbO_2$  and  $Pb$  contents. A standard load originally used in the industrial rotary kiln was applied in all furnace batches. For this, one anthracite coal of Brazilian origin is used. This charge is composed of the addition of fluxes to the raw material, being the same iron beatings and sodium carbonate, and coal, which acts as the reducer. The fluxes and reducer were kept constant in the furnace batches. Different flames and flame sequence related to the burner used for heat generation were developed. The evolution of the gases generated along each batch, for each condition used, was controlled by a continuous gas analyzer for  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  and  $H_2$ . Relation between the  $CO/H_2$ ,  $CO_2/O_2$  and  $CO_2/CO$  gases were developed from the results. The generation of the  $CO$  and  $H_2$  gases presented a similar behavior, both showing being mainly generated by the same interaction phenomena of the coal with the burner gases. By practicing, at the beginning of the charge, combustion with only oxygen as the oxidant, the interaction of the flue gases with the coal was more intense. The concentration of  $CO_2$  in the gases also presented a correspondence with the  $CO$  generation, suggesting an oxidation of  $CO$  to  $CO_2$  after its generation in the rotary furnace. By analyzing the residual carbon in the solid waste generated in the

*process, the flame of the burner with 3,3% O<sub>2</sub> in excess presented a % C of 1,68% while the flame that used 12,3% O<sub>2</sub> in excess presented a % C of 1,00%, suggesting a relation between the activity of the charge coal, with CO and H<sub>2</sub> composition in the process gases and carbon in the solid residue of the process.*

**Key-Words:** anthracite coal, rotary furnace, secondary lead

## 1 INTRODUÇÃO

Hoje, em torno de 80% de chumbo produzido no mundo é utilizado em baterias ácido-chumbo. Uma característica das baterias ácido-chumbo, que possuem como principal aplicação os veículos automotores é a sua elevada taxa de reciclagem. Hoje, até 99% destas baterias usadas, que se tornaram resíduos, juntamente com outros produtos contendo chumbo, são coletados e reciclados. Com isso, a maioria da produção total de chumbo vem da sua produção secundário, isto é, através da sua reciclagem (ARNOUT et al., 2011), o que faz com que o chumbo seja um dos metais com maiores taxas de reciclagem (BLANPAIN et al., 2014). Como consequência, tem-se, tanto a nível mundial quanto a nível nacional, uma cadeia fechada da produção de chumbo e seu principal produto, as baterias ácido-chumbo, o que previne a acúmulo deste metal em ecossistemas e a exploração do seu minério, a galena.

Por ser principalmente oriunda dos resíduos de bateria ácido chumbo, a produção secundária de chumbo possui como principais matérias-primas o chumbo metálico contido nas grades internas da mesma e a sua pasta descarregada, contendo PbSO<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub> e Pb metálico. Aqui, a retirada de enxofre, que está na forma de sulfato na carga, é fundamental para a redução do chumbo. Este elemento, dentro do forno rotativo, gera uma fase distinta do chumbo metálico líquido, o *matte*, além da formação de uma escória baseada na presença de óxidos.

Para a redução do chumbo na carga, presente como Pb<sup>2+</sup> e Pb<sup>4+</sup>, fundentes e redutores são adicionados à mesma. Ferro, na forma de cavaco, e carbonato de sódio agem como fundentes, formando sulfetos de ferro e sódio no *matte*, e carvão mineral é adicionado como fonte de carbono redutor.

Arnout et al. (2011), ao realizar uma simulação termodinâmica do processo, fixou uma relação de ferro e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e variou a adição de carbono à carga. Segundo os autores, ao adicionar carvão, os óxidos da carga são reduzidos e uma fase rica em Pb é formada. Com a adição contínua de carbono, uma fase *matte* começa a aparecer e, em um dado

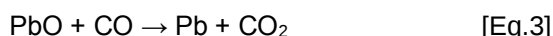
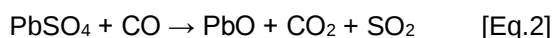
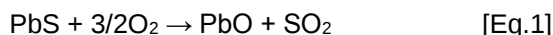
momento, atinge-se um limite de rendimento que passa a não mais aumentar, mesmo com o progressivo aumento do carbono.

Quanto aos equipamentos utilizados para a redução do chumbo, o forno rotativo é, sem dúvida o mais utilizado no mundo. Apesar da complexidade metalúrgica do processo, este é um forno de operação simples. Este equipamento opera através de operações em batelada, com carregamento da carga, aquecimento e secagem da mesma, redução do chumbo e vazamento do chumbo e escória líquida. O seu aquecimento ocorre pelo acionamento de uma chama de combustível líquido ou gasoso com ar atmosférico, ar enriquecido com oxigênio ou oxigênio (BLANPAIN et al., 2014).

De acordo com Queneau et al. (1989), para uma dada relação FeS.Na<sub>2</sub>S no *matte*, há uma mínima adição de carbono à carga que propicia o maior rendimento metálico de maneira a fazer com que haja a necessidade de manutenção de um carbono residual no *matte*. No entanto, o carbono é um elemento estável em associação com um *matte* de elevado teor de Fe e o mesmo tende a ser desativado pela sua associação com magnetita. Neste sentido, a quantidade de carvão necessário parte da necessidade de manutenção de carbono para retirada de oxigênio da carga, como CO. Ao mesmo tempo, deve-se considerar a reação do CO<sub>2</sub> gerado pela decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a CO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O. Além disso, segundo os autores, como a fase gasosa do forno não está em equilíbrio com a fase líquida, uma quantidade adicional de carvão deve ser adicionada para compensar o potencial de oxidação dos gases. Tal quantidade de carvão em excesso requer a presença de 4 a 8% de carbono na escória.

Nelson (2009) apresentou dados de operação de um forno rotativo pelo controle de gases de exaustão. O autor dividiu a batelada do forno em dois estágios. No primeiro estágio, há a secagem do material, aquecimento do forno, fusão do chumbo metálico, fusão e decomposição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e queima de material plástico. Pela combustão do material plástico, a temperatura dos gases de exaustão oferece uma boa indicação da finalização deste estágio. Na sequência, CO pode ser considerado um

bom indicador da redução do chumbo se consideramos as reações abaixo:



Durante a combustão do material plástico, foi observado um pico de CO nos gases relativo a este fenômeno. Depois, a concentração de CO tende a decrescer devido a reações com o PbSO<sub>4</sub> e PbO. Após atingir um valor mínimo, a concentração de CO começa a aumentar devido à diminuição da velocidade da reação PbO + CO. Os valores mínimos de CO sinalizam conversões de Pb<sup>2+</sup> a Pb próximas ao limite. Este ponto indica o momento de iniciação do vazamento do forno.

Guerrero et al. (1997) realizaram uma análise termodinâmica do processo em questão através de modelagem matemática e, na sequência, compararam os modelos obtidos com dados de operação de um forno rotativo. Segundo os autores, o processo é caracterizado por dois regimes distintos: oxidante e redutor, sendo os mesmos dependentes de quantidade de carbono e ferro adicionados. Nas cargas do forno rotativo, 20% de excesso de carbono foi adicionado para se atingir um valor máximo de redução de chumbo. Cálculos termodinâmicos de equilíbrio, a 950°C, para uma carga composta apenas por resíduos de bateria indicaram que, para uma relação de C/Pb<sub>total</sub> de 0,004, a recuperação de chumbo é quase completa. No entanto, em valores de C/Pb<sub>total</sub> entre 0,004 a 0,01, PbS torna-se mais estável e, com uma nova adição de carbono, a recuperação do chumbo volta a aumentar.

A partir disto, algumas reações globais puderam ser desenvolvidas de acordo com a adição de carbono:

- a. Sem adição de carbono:
  - a.  $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{PbO} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$  [Eq.4]
  - b.  $\text{PbO}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{PbO} + \text{FeO}$  [Eq.5]
- b. C/Pb<sub>total</sub> entre 0 e 0,004:
  - a.  $2\text{PbO}_2 + \text{Fe} + \text{C} \rightarrow 2\text{Pb} + \text{FeO} + \text{CO}_2$  [Eq.6]
- c. C/Pb<sub>total</sub> entre 0,004 e 0,01:
  - a.  $3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Pb} + \text{FeO} + 5\text{C} \rightarrow 2\text{PbS} + \text{FeS} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CO}_2$  [Eq.7]
- d. C/Pb<sub>total</sub> acima de 0,01:
  - a.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PbS} + \text{FeO} + 2\text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{FeS} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$  [Eq.8]

Os autores ainda ponderaram quanto à adição de carbono em excesso: neste caso, uma porção do ferro adicionado para formação de FeS e FeO acaba sendo carbotermicamente reduzido a Fe<sub>3</sub>C, aumentando a viscosidade da escória.

Quanto à análise da composição da carga, Faé Gomes et al. (2011) verificaram o efeito da mudança de fundentes e redutor, este último da forma de coque, na composição do resíduo gerado no processo, a escória, de maneira a tentar relacionar o chumbo presente na mesma com a sua redução na carga original. Os autores identificaram que, aumentando a quantidade de carbono na carga, para as condições ali presentes, coque não reagido passou a ser observado na escória, mesmo a sua quantidade estando abaixo das quantidades estequiométricas usualmente descritas na literatura.

Como pode ser deduzido a partir do exposto, a presença de carbono na carga, que age como um redutor, é essencial para uma correta redução do chumbo, no entanto a sua quantidade depende de diversos fatores. Além disso, as reações envolvidas com o carbono dentro do forno rotativo ainda não estão totalmente desenvolvidas. Devido a isso, este trabalho realiza, através de medições em um forno rotativo industrial, as emissões dos gases CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub> gerados em diferentes condições de chamas para aquecimento da carga.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

A Tabela 1 mostra as características do combustível utilizado para geração de energia no forno rotativo quanto à sua análise elementar e poder calorífico inferior (PCI). O mesmo constitui de um óleo petroquímico residual utilizado para geração de calor no forno rotativo através de um queimador.

Tabela 1: Análise elementar e PCI do combustível.

| PCI<br>(MJ/kg) | C<br>(%) | H<br>(%) | N<br>(%) | S<br>(%) | O<br>(%) |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 39,4           | 92,19    | 7,60     | 0,06     | 0,15     | 0,20     |

Quanto à carga do forno rotativo, a matéria-prima contendo chumbo para redução é composta de resíduos da bateria ácido-chumbo. O objetivo do forno rotativo é reduzir o chumbo presente na matéria-prima como Pb<sup>2+</sup> e Pb<sup>4+</sup> a Pb metálico. Para

tanto, materiais redutores e fundentes são alimentados no mesmo. Neste sentido, a carga pode ser dividida em:

a. Resíduos de bateria ácido-chumbo: pasta descarregada da bateria, contendo  $PbSO_4$ ,  $PbO_2$  assim como algum chumbo metálico e os separadores das placas da bateria, compostos por materiais essencialmente poliméricos.

b. Redutores e fundentes: cavaco de ferro,  $Na_2CO_3$ , utilizados como fundentes, e carvão mineral, que promove as condições redutores pela gaseificação do carvão presente no mesmo, gerando gases redutores, principalmente CO. A Tabela 2 mostra a caracterização do carvão mineral utilizado como redutor quanto à sua análise imediata e análise elementar.

## 2.2 FORNO ROTATIVO

As reações de redução e reciclagem de chumbo foram promovidas em um forno rotativo curto de 40t. Ao mesmo tempo, a geração de calor para o processo ocorre através da combustão de óleo petroquímico em um queimador entrando na sua parte posterior. A Figura 1 mostra a configuração básica do sistema. Como pode ser observado na figura, o forno está equipado com dois *dampers*, um na tubulação de saída dos gases na parte posterior e outro na tubulação de saída dos gases da parte central. Uma entrada de ar falso ocorre, devido à exaustão do ventilador, nos gases entre a saída dos mesmos na parte posterior e a entrada na tubulação que os conduz até o filtro de mangas.

Tabela 2: Análise elementar e PCI do combustível.

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| $C_{b.s.} (\%)$                 | 85,35 |
| $H_{b.s.} (\%)$                 | 1,00  |
| $N_{b.s.} (\%)$                 | 0,73  |
| $S_{b.s.} (\%)$                 | 0,89  |
| $O_{b.s.} (\%)$                 | n.d.  |
| Carbono Fixo $_{b.s.} (\%)$     | 83,77 |
| Material Volátil $_{b.s.} (\%)$ | 4,12  |
| Cinza $_{b.s.} (\%)$            | 11,80 |
| $H_2O_{total} (\%)$             | 6,26  |

b.s.: base seca

n.d.: não detectado

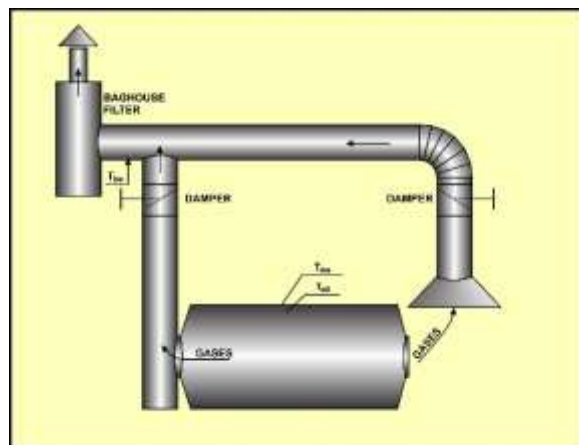


Figura 1: Esquema do sistema de exaustão de gases do FRC

## 2.3 CHAMAS E CONDIÇÕES

A Tabela 3 mostra as diferentes chamas controladas no queimador com respeito à vazão, relações  $O_2$ /combustível,  $Ar$ /Combustível, excesso de oxigênio e %  $O_2$  no fluido oxidante ( $\Omega$ ). Especificamente em relação ao parâmetro  $\Omega$ , definido pela Equação 1, o mesmo descreve a %  $O_2$  no gás de combustão, considerando a soma do oxigênio e do ar atmosférico alimentados no queimador.

$$\Omega = \frac{\text{Volume } O_2 \text{ no oxidante}}{\text{Volume Total de Oxidante}} \quad \text{Eq. [9]}$$

A Tabela 4 já mostra as condições aplicadas quanto à sequência de chamas para uma carga do forno rotativo. A carga usualmente começa com uma chama mais oxidante, de maior % de excesso de oxigênio, e, em torno da metade da carga passa para uma chama menos oxidante ou estequiométrica. Neste trabalho, para as condições C1, C2, C3 e C5, as primeira chama da sequência, começa no fechamento do forno, após o segundo carregamento de toda a carga. A segunda chama já é colocada após 2h30min do fechamento. A condição C4, por sua vez, que utiliza três chamas, possui 30 min de chama após o fechamento do forno, seguido de 2h00min da segunda chama. Após este tempo, é aplicada a terceira chama.

Também, como mostrado na Tabela 4, nas condições aplicadas, houve variação da pressão do ar de atomização (AA), tendo-se uma relação entre a pressão do ar de atomização ( $P_{AA}$ ) e do combustível ( $P_{comb}$ ).

Tabela 3: Condições das chamas.

| Chama | Óleo<br>(L/h) | O <sub>2</sub> /Óleo<br>(Nm <sup>3</sup> /L) | Ar/Óleo<br>(Nm <sup>3</sup> /L) | Excesso O <sub>2</sub><br>(%) | Ω     |
|-------|---------------|----------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------|
| 1     | 270           | 1.3                                          | 5.0                             | 3.3                           | 37.3  |
| 2     | 270           | 1.5                                          | 5.0                             | 12.1                          | 39.2  |
| 3     | 270           | 1.6                                          | 5.0                             | 16.5                          | 40.1  |
| 4     | 270           | 2.6                                          | 0.0                             | 14.3                          | 100.0 |

Tabela 4: Sequência de Chamas

| Condição | Sequência de<br>chama | P <sub>AA</sub><br>(kgf/m <sup>2</sup> ) | P <sub>AA</sub> /P <sub>comb</sub><br>(kgf/m <sup>2</sup> ) |
|----------|-----------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| C1       | 3/2                   | 5.0                                      | 1.25                                                        |
| C2       | 3/1                   | 5.0                                      | 1.25                                                        |
| C3       | 3/1                   | 6.0                                      | 1.50                                                        |
| C4       | 4/3/1                 | 6.0                                      | 1.50                                                        |

Como as cargas do forno rotativo não possuem, normalmente, o mesmo tempo de batelada, foi definido o tempo adimensional  $t^*$  como parâmetro de representação do tempo, conforme Equação 10:

$$t^* = \frac{t - t_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}} \quad [\text{Eq.10}]$$

Onde  $t_{\text{inicial}}$  é o horário de fechamento do forno,  $t_{\text{final}}$  é o horário de início do vazamento da carga e  $t$  é o tempo do ponto. Em outras palavras, sabendo que uma batelada possui diferentes momentos (carregamento, secagem/oxidação/reação e vazamento) foi apenas considerado como objeto de análise o tempo de secagem, oxidação do material orgânico presente na carga e reações para redução do chumbo.

## 2.4 Análise do Carbono do Resíduo

Após o vazamento da carga, o carbono orgânico presente na escória foi determinado segundo o método ASTM D5291-16: CHN – Combustão da Amostra com Detecção por

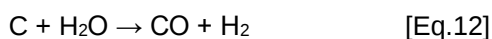
Infravermelho, em equipamento LECO modelo TruSpec CHN. A escória foi amostrada ainda na fase líquida, durante o vazamento, através inserção de uma barra de ferro na mesma ao longo do vazamento, pois, após a solidificação, há segregação de fases. A escória fica aderida à barra, é solidificada e triturada.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Efeito da condição de chama na geração de CO/H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Para a análise do efeito das condições de chama na geração de CO e H<sub>2</sub> nos gases, a Figura 2 mostra a evolução de CO comparando as condições C1, C3 e C4 e a Figura 3 mostra a evolução de H<sub>2</sub> também comparando as condições C1, C3 e C4. Ressalta-se, novamente, que o ponto de medição se encontra após a saída dos gases do forno, em local onde já ocorreu a diluição de ar falso que entrou no sistema. Sendo assim, os valores de concentração das Figuras 2 e 3 não constituem as reais concentrações destes gases dentro do forno, mas sim uma medida de comportamento dos mesmos ao longo da carga.

Além disso, cabe, também, comentar a respeito da geração destes gases. O CO é um gás intermediário ou produto final das reações que podem ocorrer dentro do forno para a redução de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$  e  $\text{PbO}$  e  $\text{Pb}$ . Além disso, este é um gás redutor gerado pela gaseificação do carbono presente no carvão, sendo necessária a sua formação para que ocorra a redução do chumbo oxidado a chumbo metálico. Nesta interação dos gases de combustão com o carvão, este gás pode, por exemplo, ser gerado através de reação de Bourdoudard, Equação 11, ou pela reação com o  $\text{H}_2\text{O}$  gerado na combustão do óleo combustível, Equação 12:



Quanto ao  $\text{H}_2$ , o mesmo não está presente nas reações de redução, porém pode ser gerado na decomposição inicial da carga dos separadores presentes nas baterias ácido-chumbo e também pela reação expressa pela Equação 12. Ainda cabe considerar as possibilidades de geração de CO e  $\text{H}_2$  através de fenômenos de geração de radicais e intermediários nas reações de combustão do óleo combustível.

O comportamento usual da geração de CO ao longo da carga pode ser visto na Figura 2 para as três condições. Após uma geração inicial em elevadas concentrações devido à decomposição do material orgânico volátil dos separadores (aqui não representado por questões de escala e melhor visualização do gráfico), ocorre uma breve diminuição da concentração do mesmo e, após, quando as reações de redução começam a ficar mais intensas, a sua concentração aumenta gradativamente. Na segunda metade da carga, a geração de CO começa a diminuir até chegar, normalmente, em valores mais baixos quando a atividade da carga no forno diminui. Visualmente, é possível associar os momentos de maior geração de CO com maior quantidade de gases saindo pela parte frontal do forno.

O  $\text{H}_2$ , apesar de ser medido em concentrações menores, possui comportamento semelhantes ao comportamento do CO. A partir da Figura 3, se

comparamos o comportamento CO/ $\text{H}_2$  para as três condições, verificamos um mesmo padrão de comportamento. Além disso, os picos e vales correspondentes à geração destes dois gases coincidem-se em um mesmo tempo de carga. Como o  $\text{H}_2$  não vem a ser produto nem participar das reações de redução do chumbo, pode-se deduzir que boa parte da concentração destes dois gases no ponto de medição vem a ser consequência de questões relacionadas à combustão ou à interação dos gases gerados com o carbono redutor da carga, como, por exemplo descrito pela Equação 12.

Comparando as três condições, verifica-se, pelas Figuras 2 e 3, uma maior concentração de CO e  $\text{H}_2$  na condição C4 em comparação com as condições C1 e C3. Tal comportamento está associado a uma reação de início mais rápido e mais intensa quando utiliza-se uma chama inicial com  $\text{O}_2$ , como no caso da condição C4. Pela visualização dos gases de saída na parte frontal do forno, vazão e coloração, verificou-se esta maior atividade da carga da condição C4 associada aos gases em questão. Cabe, ainda, comentar as maiores concentrações finais de  $\text{H}_2$  das condições C3 e C4 em comparação com a condição C1. Esta última condição utiliza, como chama inicial, um excesso de  $\text{O}_2$  de 12,5% enquanto as condições finais utilizam para a mesma chama final um excesso de 3,3%. Se a geração de  $\text{H}_2$  está associada à interação do carbono redutor com os gases de combustão, conforme descrito na Equação 12, tais concentrações maiores podem justificar-se devido a um menor consumo de carbono por parte do oxigênio em excesso.

Quanto às emissões de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$ , as Figuras 4a, 4b, 4c e 4d mostram a evolução das mesmas para as condições C1, C2, C3 e C4, respectivamente. As figuras representam os períodos entre  $t^* = 0,5$  e  $t^* = 1,0$  para retirar efeitos de queima de materiais voláteis da carga assim como representar apenas a segunda chama da respectiva condição. De uma maneira geral, se observa, claramente, uma relação direta entre a geração de  $\text{O}_2$  e a geração de  $\text{CO}_2$ .

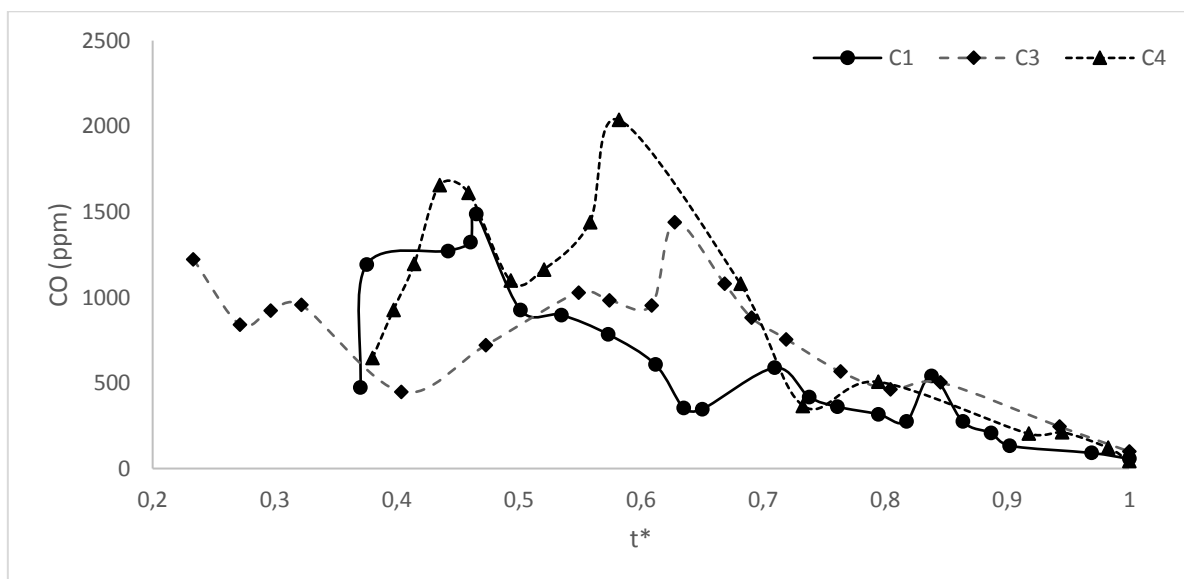


Figura 2: Evolução de concentração de CO nos gases.

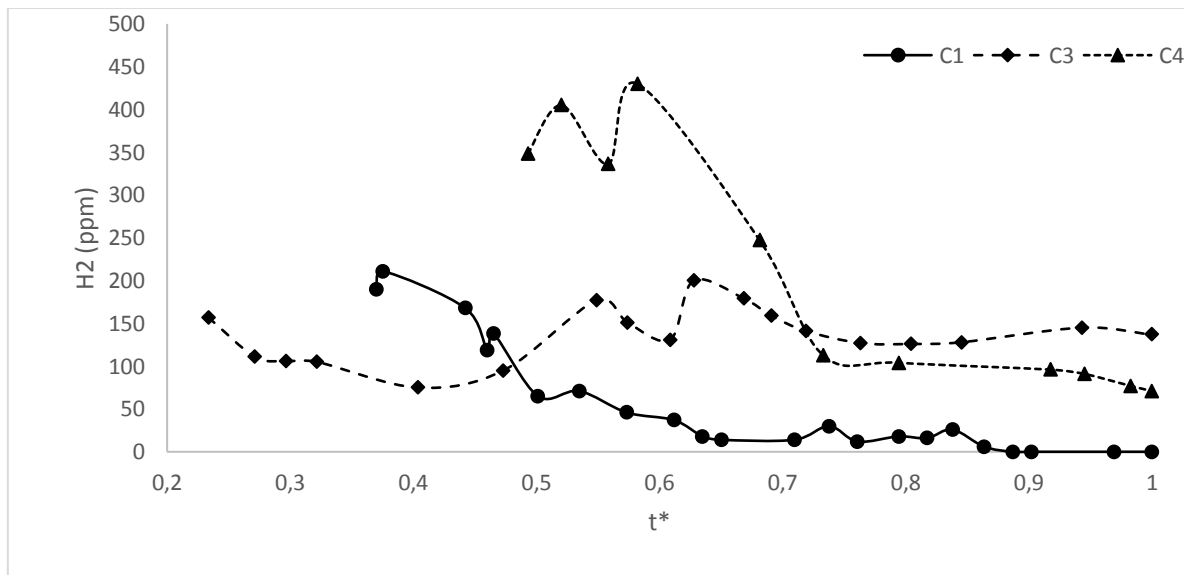


Figura 3: Evolução de concentração .

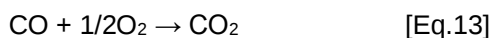
Considera-se, antes, as possíveis fontes de geração de CO<sub>2</sub> dentro do forno. O mesmo é gerado, de maneira contínua, pela combustão do combustível para geração de calor. Ocorre que, sendo a chama a mesma ao longo da representação da Figura 4, a concentração de CO<sub>2</sub> nos gases não deveria sofrer variação. Isto retira a possibilidade das variações observadas de CO<sub>2</sub> serem oriundas simplesmente da combustão de óleo.

Temos, ainda, outras duas fontes de CO<sub>2</sub> no forno rotativo. A primeira fonte ocorre pela interação do carvão utilizado na carga como redutor e os gases de combustão. Neste sentido, pode haver alguma reação de combustão do O<sub>2</sub> em excesso, ocorrendo

tanto a partir do O<sub>2</sub> da chama quanto, e principalmente, do ar atmosférico. Além disso, sabendo que ocorrem reações de gaseificação do carbono para geração de gases redutores, o CO<sub>2</sub> pode ser um produto das diversas reações paralelas que podem ocorrer. Sendo assim, aqui consideramos uma geração a partir de reação gás-sólido.

Ainda, sabe-se que o CO é um intermediário ou produto final das reação de redução do chumbo e, também, o produto final das reações de gaseificação do carvão. Sendo o CO um gás combustível, o mesmo pode sofrer uma reação de combustão, conforme representado na Equação 13, com o ar falso que entra na parte posterior do forno. Para

tanto, deve haver uma associação entre a geração de CO e CO<sub>2</sub>. As Figuras 5a, 5b, 5c e 5d tentam verificar a referida associação entre CO e CO<sub>2</sub>.



A Figura 5a, por exemplo, apresenta uma associação direta entre a geração de CO e geração de CO<sub>2</sub>. À medida que um dos dois componentes diminui de concentração, o outro componente aumenta de concentração. Além disso, na mesma figura, ocorre uma diminuição contínua da concentração dos dois componentes ao longo da carga, consequência da aproximação do final da mesma, quando a geração de CO fica menor.

No entanto, a clara indicação de interrelação entre as gerações de CO e CO<sub>2</sub> não ocorre em todas as representações. Na Figura 5b, por exemplo, entre  $t^* = 0,60$  e  $t^* = 0,70$ , ocorrem momentos de aumento e diminuição de CO e CO<sub>2</sub> nos mesmos pontos. Mesma situação ocorre na Figura 5c, após  $t^* = 0,60$ . Na Figura 5d, por outro lado, entre  $t^* = 0,60$  e  $t^* = 0,70$ , já se observa uma elevada diminuição de CO associada a um elevado aumento de CO<sub>2</sub>.

A partir destas observações, pode-se ponderar com respeito às relações O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e CO/CO<sub>2</sub>: se o comportamento diminuição/elevação das concentrações CO/CO<sub>2</sub> nem sempre se confirma, o mesmo comportamento é confirmado em todos os momentos na Figura 4.

### 3.4 Efeito da chama no carbono da escória

No final da carga, após o vazamento, alguma quantidade de carbono redutor oriundo do carvão mineral ainda pode estar presente na escória. Mais ainda, uma certa quantidade de carbono deve estar presente devido à necessidade de uso de uma certa quantidade de excesso utilizada na composição na carga para garantir as condições de redução do chumbo ao longo do tempo total de reação, normalmente em torno de 5% (QUENEAU et al., 1989). A % ideal de carbono está relacionada com a máxima adição de carvão mineral para promover um dado rendimento de chumbo. Após este rendimento, que depende da composição de toda a carga, independentemente da adição de carvão mineral, a quantidade de chumbo obtido será constante (ARNOUT et al., 2011).

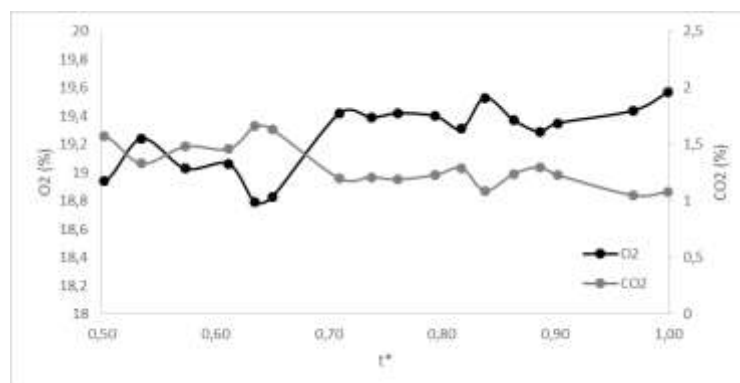
Neste sentido, a Tabela 3 mostra a % C presente na escória após o vazamento da mesma. As análises comparam o carbono residual oriundo de uma condição com chama final com 12.3% O<sub>2</sub> em excesso, condição C1, e outra condição com chama final 3.3% O<sub>2</sub> em excesso, condição C3. A condição C3 apresentou um carbono final de 1,68% contra 1,00% na condição C1, que utilizou um excesso de oxigênio maior na combustão. Apesar de difícil visualização, nas figuras, a condição C1 apresentou uma concentração final de CO nos gases de 57 ppm e 0 ppm para o H<sub>2</sub>, enquanto a condição C3 apresentou uma concentração final do CO de 100 ppm e 137 ppm para o H<sub>2</sub>. Estes valores sugerem que, no final da carga, havia uma atividade maior da geração destes gases na condição C3, provavelmente tendo como fonte de geração o carvão, o que pode estar relacionado com as diferenças de valores encontrada na Tabela 3.

Tabela 5: % C na escória vazada para as condições C1 e C3.

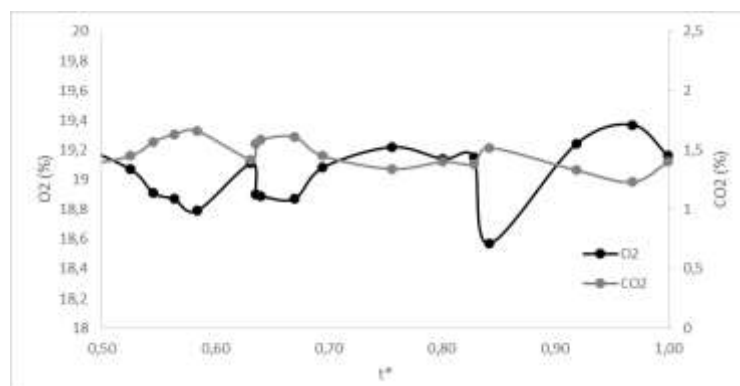
| Condição | C na escória (%) |
|----------|------------------|
| C1       | 1,00             |
| C3       | 1,68             |

## 4 CONCLUSÕES

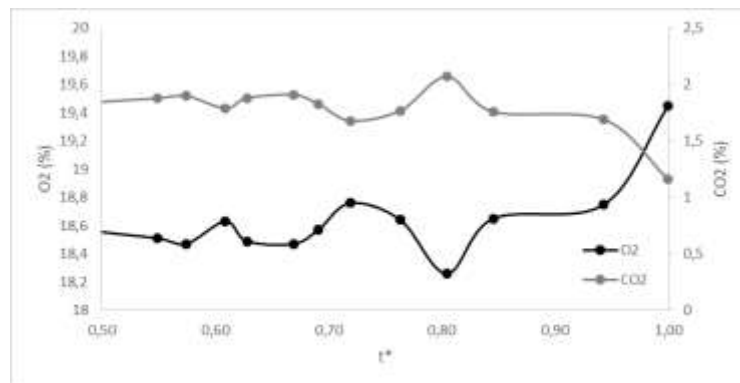
A geração dos gases CO e H<sub>2</sub> apresentou um comportamento semelhante, com um aumento em torno da metade da carga e diminuição na segunda metade da mesma, chegando a valores próximos a zero no seu final. Destaca-se a geração mais intensa destes gases na condição C4, que utilizou, diferentemente das outras, um gás oxidante com 100% de O<sub>2</sub>. Ao mesmo tempo, para todas as cargas, houve uma correspondência direta entre a % dos gases O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Além disso, a % de CO<sub>2</sub> nos gases apresentou, também, correspondência com a geração de CO, sugerindo uma oxidação do CO a CO<sub>2</sub> após a sua geração no forno rotativo. Ainda, a geração de CO e H<sub>2</sub> foi discutida como sendo consequência de reações de gaseificação do carbono presente no carvão mineral e sua interação com os gases de combustão.



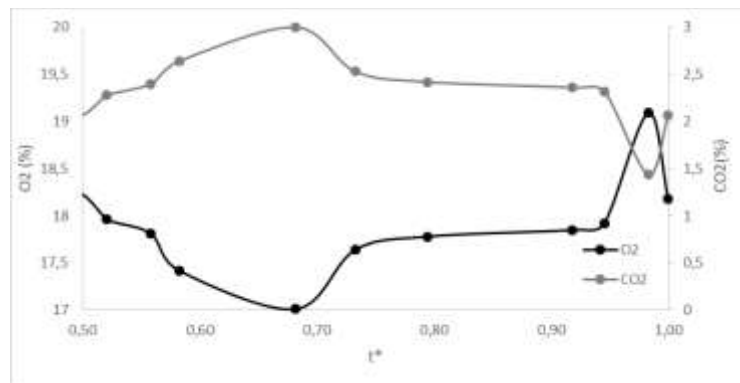
(a)



(b)

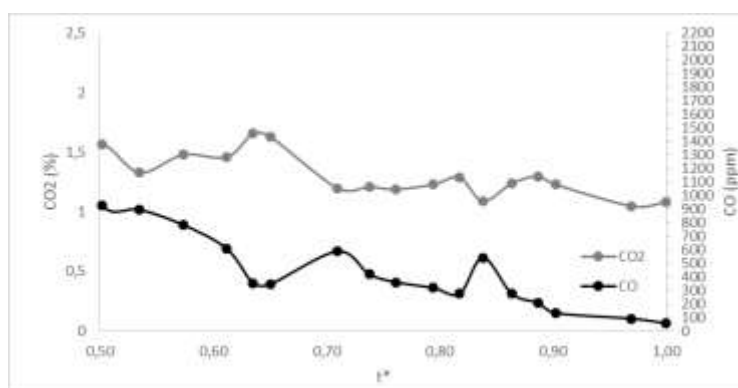


(c)

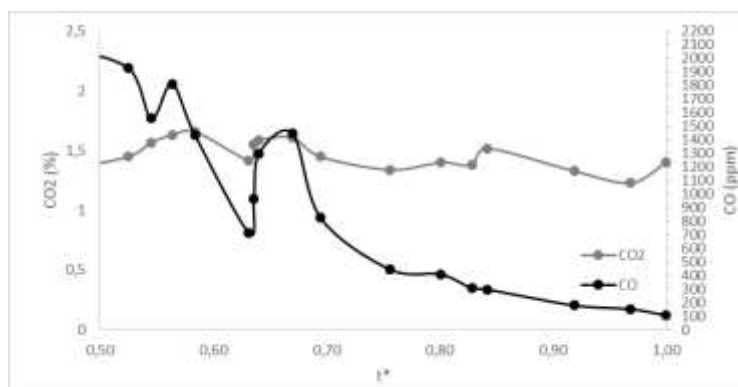


(d)

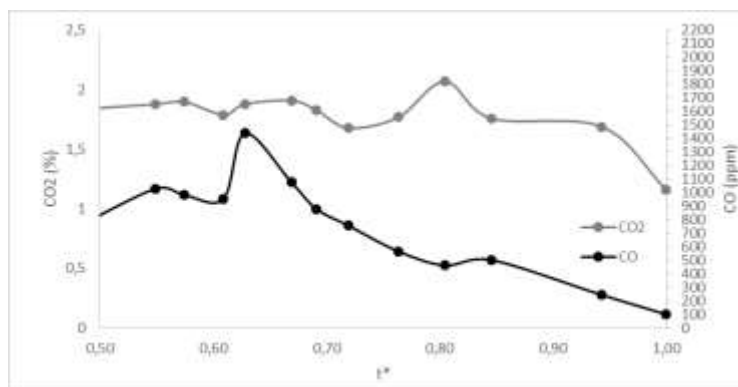
Figura 4: Evolução da concentração de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> nos gases para (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.



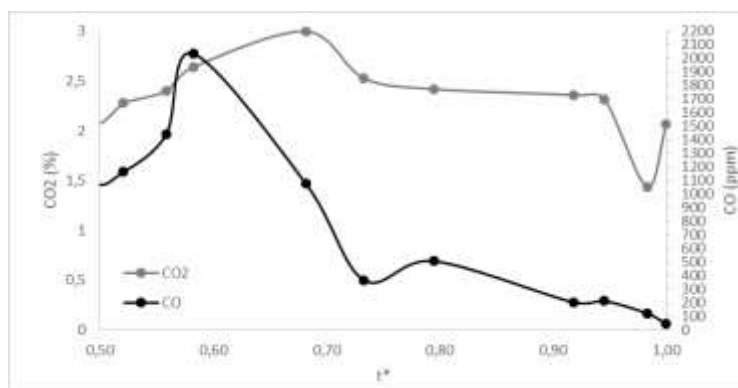
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5: Evolução da concentração de CO<sub>2</sub> e CO nos gases para (a) C1, (b) C2, (c) C3 e (d) C4.

Quanto à presença de carbono na escória coletada no momento do vazamento da carga, foi possível observar que a maior presença de carbono na mesma ocorreu na condição onde as concentrações de CO e H<sub>2</sub> estavam maiores.

## 5 REFERÊNCIAS

ARNOUT, S.; BLANPAIN, B.; NAGELS, E. Thermodynamics of lead recycling. In: EUROPEAN METALLURGICAL CONFERENCE, 2011, Aachen, Proceedings of the 2011 European Metallurgical Conference.

BLANPLAIN, B.; ARNOUT, S.; CHINTINNE, M.; SWINBOURNE, D. Handbook of Recycling. Lead Recycling. Elsevier, 2014, 17p.

FAÉ GOMES, G.M.; MENDES, T.F.; WADA, K. Reduction in toxicity and generation of slag on

secondary lead process. Journal of Cleaner Production, v. 19, 2011, p. 1096-1103.

GUERRERO, A.; ROMERO, A.; MORALES, R.D.; CHAVEZ, F. Thermodynamic analysis of the soda ash smelting of lead acid battery residue in a rotary furnace. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 36, 1997, p. 121-130.

NELSON, D.J. Optimising furnace smelt times through off-gas analysis. In: International Conference on Secondary Lead, 2009, Macau.

QUENEAU, P.B.; CREGAR, D.E.; MICKEY, D.K. Optimizing matte and slag composition in rotary furnace smelting of lead residues. In: Primary and Secondary Lead Processing, 1989, Halifax/Nova Scotia. Proceedings of the Symposium on Primary and Secondary Lead Processing, 1989.