

ABSORÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO POR RESÍDUO DE BAUXITA EM TORRES DE ABSORÇÃO

Autores: F. A. Botelho; J. A. S. Souza; E. N. Macêdo; L. C. A. Venancio

Universidade Federal do Pará/ITEC/FEQ

Endereço: TV.: Mauriti nº 4041, Bairro: Marco, CEP: 66095-360, Belém-Pa.

E-mail: fernandoaracaty@yahoo.com.br

RESUMO

Este trabalho, tem por finalidade estudar o processo de absorção do dióxido de carbono pela lama vermelha (resíduo de bauxita) com foco de reduzir substancialmente a reatividade desse resíduo através da reação com os efluentes gasosos postos em contra correntes em torres de absorção em escala piloto, bem como avaliar a alteração do pH nesse processo de absorção durante os experimentos e após o término deles (monitoramento ao longo do tempo da variação do pH a longo prazo). Foram realizados experimentos variando o tipo de torre de absorção e o uso do sobrenadante da lama vermelha, como meio absorvente. Os resultados mostraram que a lama vermelha absorveu quantidade significativa de CO₂. A capacidade de carbonatação da suspensão a 27% em peso ficou em torno de 33,3 Kg CO₂ por tonelada de lama vermelha e houve uma redução substancial da alcalinidade do resíduo através da reação de carbonatação com efluentes gasosos.

Palavras-chaves: Absorção de CO₂, Torres de absorção, Lama vermelha.

1- INTRODUÇÃO

O refino de bauxita para a produção de alumina utilizando o processo Bayer produz de 0,7 a 2,0 ton do resíduo conhecido como lama vermelha para cada

tonelada de alumina. O resíduo de bauxita apesar de não ser particularmente tóxico, apresenta riscos ao meio ambiente devido ao grande volume e a sua reatividade. De acordo com a tecnologia mais recente ele tem parte da umidade removida e é empilhado em depósitos impermeáveis especialmente construídos. A esmagadora maioria do resíduo de bauxita que já foi produzido (2,6 bilhões de toneladas até 2007) foi descartada, principalmente em lagos em terra.

Uma proposta mostrada no presente trabalho é o sequestro de gases de exaustão pelo processo de absorção gasosa pela lama vermelha, devido à reação da soda e componentes alcalinos dentro do licor com dióxido de carbono, tornando-a propícia para ser utilizada nesse processo de absorção. A lama vermelha é um resíduo alcalino da indústria de alumínio, sendo gerada durante o refino da bauxita para a produção de alumina (Al_2O_3) através do processo Bayer. O uso dos gases de exaustão das refinarias para neutralização do resíduo de bauxita (lama vermelha) pode permitir um ganho duplo: abrir um grande leque de novas aplicações para o resíduo com a redução de sua reatividade bem como sequestrar cerca de 660.000 toneladas de CO_2 por ano além de outros gases da exaustão como SO_2 e NO_x .

1.1 - A alcalinidade da lama vermelha

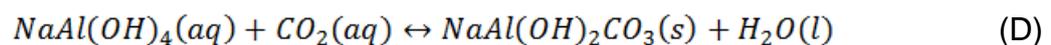
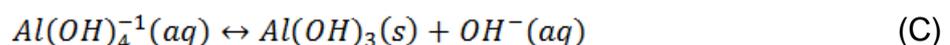
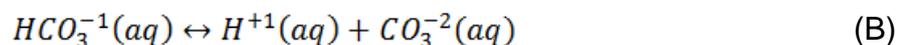
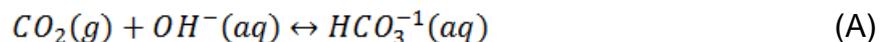
As propriedades químicas e físicas da lama vermelha dependem principalmente da origem, composição química da bauxita utilizada e, para um maior ou menor grau, da maneira pela qual ela é processada¹. O resíduo de bauxita é caracterizado por uma elevada alcalinidade, que está associada com a sua composição em óxidos, incluindo óxidos básicos (CaO , Na_2O), óxidos anfotéros (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2), e óxido ácido (SiO_2). Estes óxidos estão presentes em fases principais, tais como portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], carbonato de sódio (Na_2CO_3), $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, sódio-alumínio-silicato $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$, hematita cristalina (Fe_2O_3), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), gibsitita [$\text{Al}(\text{OH})_3$], boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), sodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$), anatásio, rutilo, caulinita [$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_{12}$], gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e perovskita (CaTiO_3).

A alcalinidade elevada do resíduo é em grande parte devido a presença de NaOH , Na_2CO_3 e $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$, ao qual eleva este valor para uma faixa próximo de 12,6 unidades de pH. Perovskita (CaTiO_3) e calcita (CaCO_3) são comuns em resíduos de bauxita, devido à adição de cal, durante o processo Bayer¹.

Os ânions alcalinos em solução de resíduo de bauxita são: OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ e H_3SiO_4^- . Estes ânions são produtos da dissolução da maior parte dos sólidos característicos do processo Bayer. A maioria das reações torna-se uma função parcial do pH e, variando-se esse pH, pode-se mudar o sentido das reações, ou seja, variar no sentido direto ou inverso da reação².

1.2 - Carbonatação e neutralização da lama vermelha

Uma das características da carbonatação da lama vermelha é que o pH cai durante a reação e depois volta a subir lentamente até se estabilizar em aproximadamente 10,5. Isto é explicado pela presença de hidróxidos sólidos na suspensão de lama vermelha que não reagem imediatamente com o dióxido de carbono, mas começam a dissolver-se quando o pH da solução na qual eles estão em contacto é reduzido. Devido aos efeitos estabilizadores destas reações, o pH tende a se estabilizar na região de 10,5. O pH da lama vermelha está geralmente na região de $12,3 \pm 1$. A carbonatação de soluções cáusticas de aluminato ocorre de acordo com as seguintes equações³.



A reação (B) indica que o equilíbrio bicarbonato/carbonato existe, porém no pH em que a reação ocorre é favorecida a formação do íon bicarbonato. O bicarbonato dissolvido no licor pode ser considerado como um “armazenamento” de dióxido de carbono na solução ao qual participa nas reações subsequentes à medida que o pH diminui e os hidróxidos alcalinos são consumidos¹. Este íon bicarbonato “armazenado” em solução pode interagir e fornecer o dióxido de carbono aquoso para completar as reações, formando novas fases minerais.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1- Materiais

A principal matéria prima utilizada no trabalho foi a lama vermelha, oriunda do processo de produção de alumina, que foi cedida pela ALUNORTE. O pH das amostras utilizadas nos experimentos estão na faixa de 11,7 a 13,1. O teor de sólidos da lama vermelha em suspensão utilizado nos experimentos foi de 27% em peso e o sobrenadante desta lama com teor baixíssimo de sólidos em suspensão. A fonte de gases é proveniente de uma caldeira integrante da usina de biodiesel pertencente ao FEQ/TEC-UFGA.

2.2 - Metodologia experimental

Foi projetada e executada a instalação de uma planta piloto, ao qual seu desenho esquemático pode ser visto na Figura 1. A instalação experimental utilizada neste trabalho consiste de um lavador do tipo torre *spray* com entrada tangencial de gases, uma torre com recheios randômicos que opera verticalmente, um Manifold, um ventilador, um reservatório para a lama vermelha, uma bomba, uma caldeira, uma chaminé, um trocador de calor, válvulas e equipamentos de medição.

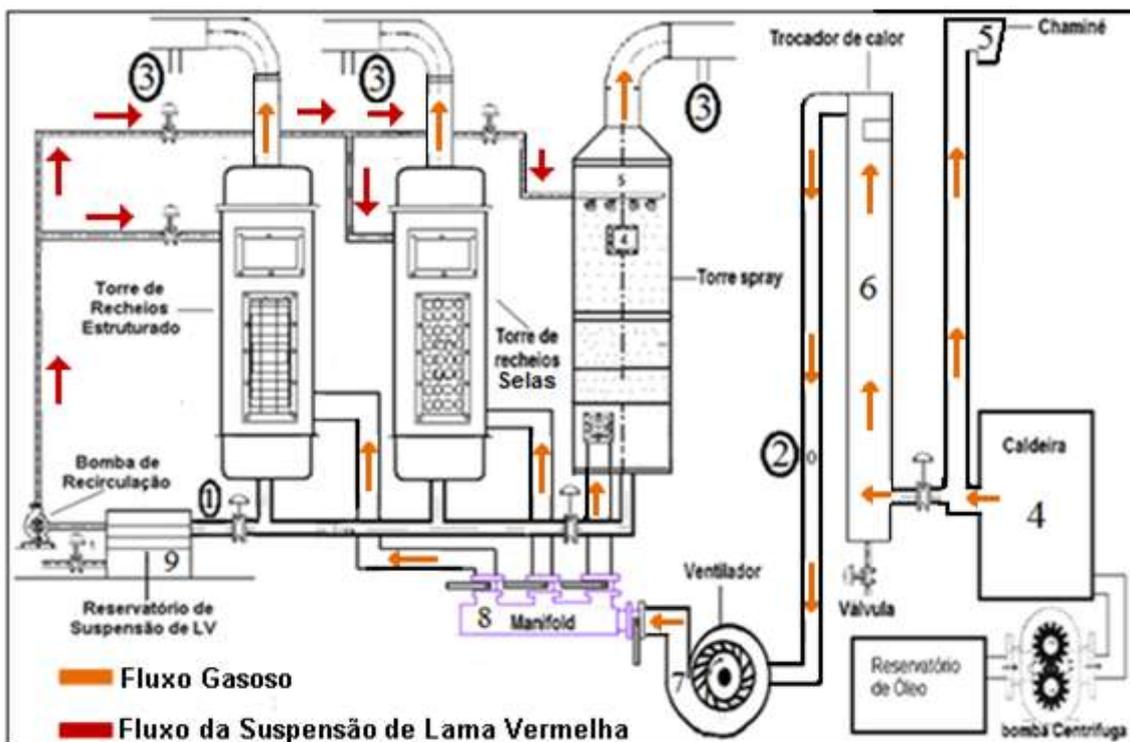


Figura 1 - Diagrama esquemático da planta piloto para absorção de gases.

A suspensão de lavagem é transportada do reservatório por uma bomba até o sistema de aspersão no interior do lavador ou da torre de recheio. A injeção da suspensão é feita através de dez bicos pulverizadores industriais tipo cone oco centrífugo. A vazão média dos gases ficou em $0,02 \text{ m}^3/\text{s}$ com um teor de CO_2 usado no experimento na faixa entre 5% e 9%, e a vazão média da suspensão circulante ficou em $1,0 \text{ L/s}$. A suspensão 27% em peso de sólidos consiste no resíduo totalmente misturado e bem homogêneo, devido ao sistema de agitação dentro do tanque de resíduo.

Realizaram-se experimentos de absorção de CO_2 sem a fase sólida (sobrenadante da solução de lama vermelha). Com objetivo de se avaliar a influência da carbonatação do sobrenadante no valor final do pH de longo prazo, bem como, observar o comportamento da absorção do CO_2 pelo sobrenadante.



Figura 2 - Captador no sobrenadante. **Figura 3**- Desenho esquemático do tanque.

No sobrenadante a captura de CO_2 ocorre basicamente através da reação do NaOH com o CO_2 . A Figura 3 é um desenho esquemático representativo da Figura 2, em corte transversal do tanque de resíduo. A parte líquida (sobrenadante) é succionada e recirculada através das torres de absorção, em quanto que, a suspensão espessa em sólidos permanece em sua grande parte depositada no fundo do tanque.

Na Figura 4, temos o bico pulverizador. Esse tipo de bico permite que o líquido saia na forma de uma folha cônica em consequência do seu movimento

centrífugo permitindo que o núcleo de ar se estenda até o bocal. Temos na Figura 5, as selas randômicas utilizadas na torre de recheios.

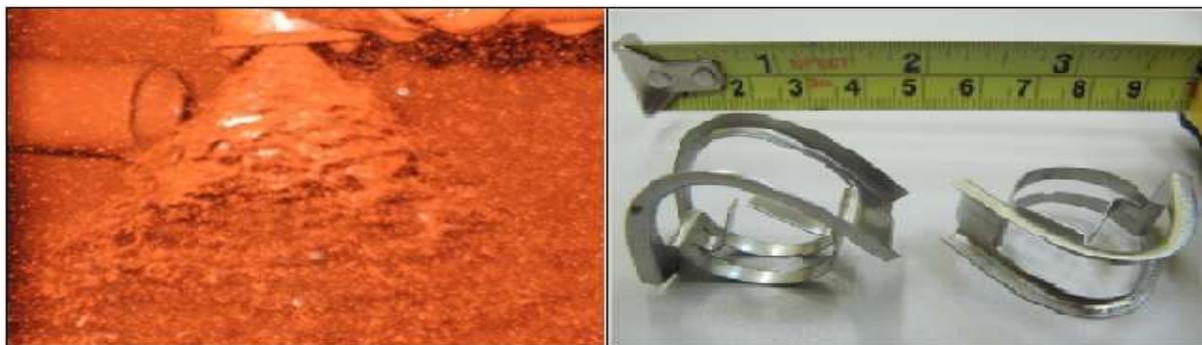


Figura 4 - Bico pulverizador em operação. **Figura 5** - Selas randômicas.



Figura 6 - Torre de aspersão. **Figura 7** - Torre de recheios.

As dimensões da torre *spray* (Figura 6) seguiram as dimensões indicadas na literatura⁴. Foi utilizado fibra de vidro com 10 mm de espessura na construção do lavador, que possui 2 metros de altura e 60 centímetros de diâmetro interno. A torre de recheios (Figura 7) possui diâmetro interno de 380 mm por 1900 mm de altura total. Sua constituição é de aço inoxidável, com chapa de espessura de 2 mm.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Diferença entre as torres na taxa de absorção e estabilidade do pH

Conforme pudemos observar na Figura 8, temos o gráfico comparativo das médias de cada torre em relação às taxas de diminuição do pH em função do tempo durante os experimentos. Constatamos que há uma evolução mais rápida na reação de carbonatação do resíduo na torre de recheio de selas do que na de aspersão. Este fato é devido à torre de selas apresentar uma maior área de contato gás-líquido. Entretanto, este fato não apresenta significância no pH de longo prazo, provavelmente devido esse pH está sendo determinado pela liberação lenta de determinados íons da parte sólida do resíduo de bauxita. Aqui realizamos experimentos com a suspensão 27% em peso de sólidos. O pH de longo prazo consiste em um monitoramento ao longo do tempo no valor do pH das amostras de resíduo já carbonatado.

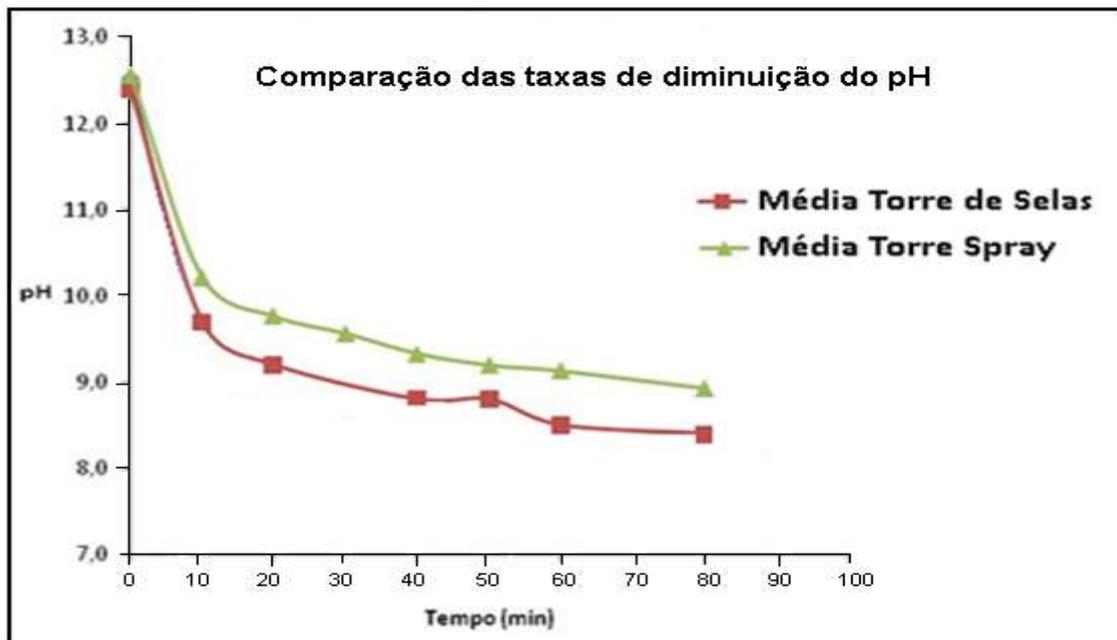


Figura 8 - Gráfico da comparação das taxas de diminuição do pH.

3.2 - Massa de CO₂ absorvida utilizando lama vermelha

Na Figura 9, temos o gráfico do processo de absorção do CO₂ (em gramas) em função do tempo (cinética de absorção). O gráfico nós mostra o comportamento da absorção durante os experimentos. Nos primeiros cem minutos (trecho A do

gráfico), o que prevalece é uma absorção rápida ocasionada principalmente pela reação NaOH e CO₂, onde a massa absorvida, neste trecho, ficou um pouco acima de 1350 gramas. Para os cem minutos seguintes (trecho B), prevalece um misto do processo de absorção e adsorção do CO₂ por parte dos sólidos. Neste mesmo trecho, a absorção diminui gradativamente devido a lama começar a sofrer um processo de saturação pelo dióxido de carbono, e a porcentagem de absorção diminuiu quase que pela metade. No terceiro trecho (trecho C) e o tempo subsequente do experimento, prevalece um processo de adsorção do CO₂. Aqui a quantidade de CO₂ capturado é ainda menor, devido o efeito da adsorção pela fase sólida ser um processo lento.

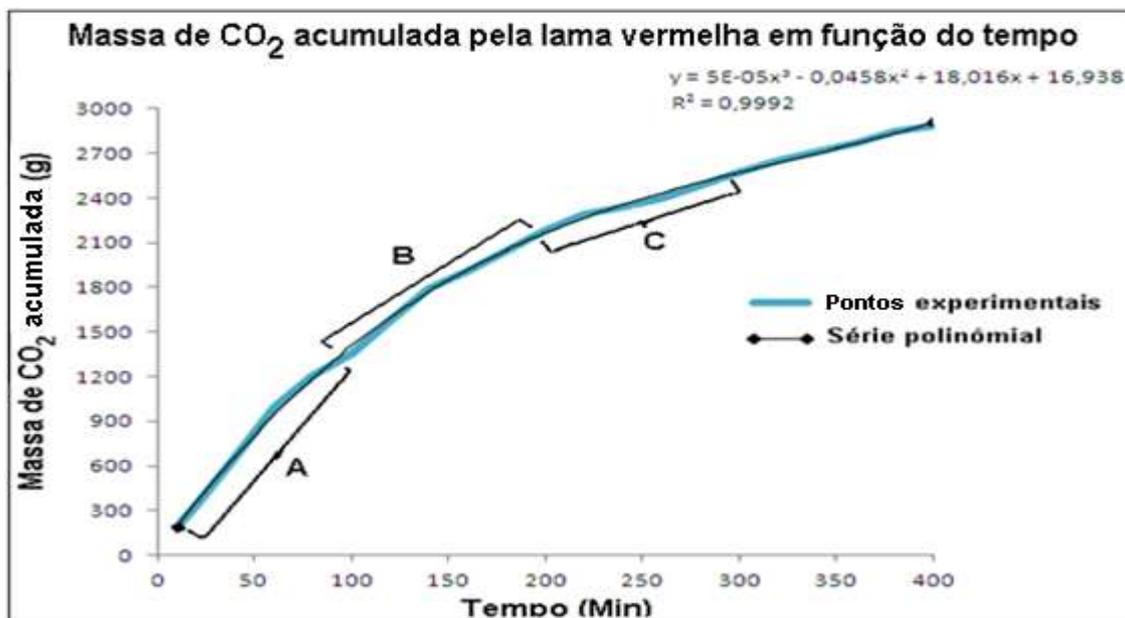


Figura 9 - Gráfico da massa acumulada de CO₂ em função do tempo.

3.3 - Experimentos com uso do sobrenadante

Nos experimentos com a recirculação do sobrenadante como principal meio absorvente de CO₂, podemos observar na Figura 10, que o pH do sobrenadante diminui rapidamente. Em torno de 20 minutos o pH da solução baixou de um valor próximo de 13 para um valor estável e próximo de 8. Este fato é devido ocorrerem reações de carbonatação preferencialmente no sobrenadante, ocasionada principalmente pelas reações entre o NaOH e CO₂, ao qual se caracterizam-se por ser reações reversíveis.



Figura 10 - Diminuição do pH do sobrenadante durante o experimento.

De acordo com o gráfico (Figura 10), o pH do sobrenadante apresentou uma queda eficiente em seu valor ($\text{pH} \approx 8,2$) em poucos minutos, porém, em contra partida o pH dessa solução (sobrenadante novamente misturada à parte sólida do resíduo) voltou a aumentar e estabilizar-se em um valor de pH igual ao ponto de partida ($\text{pH} \approx 13$) em um curto período de tempo, conforme pode ser observado e comparado ao gráfico da Figura 11.

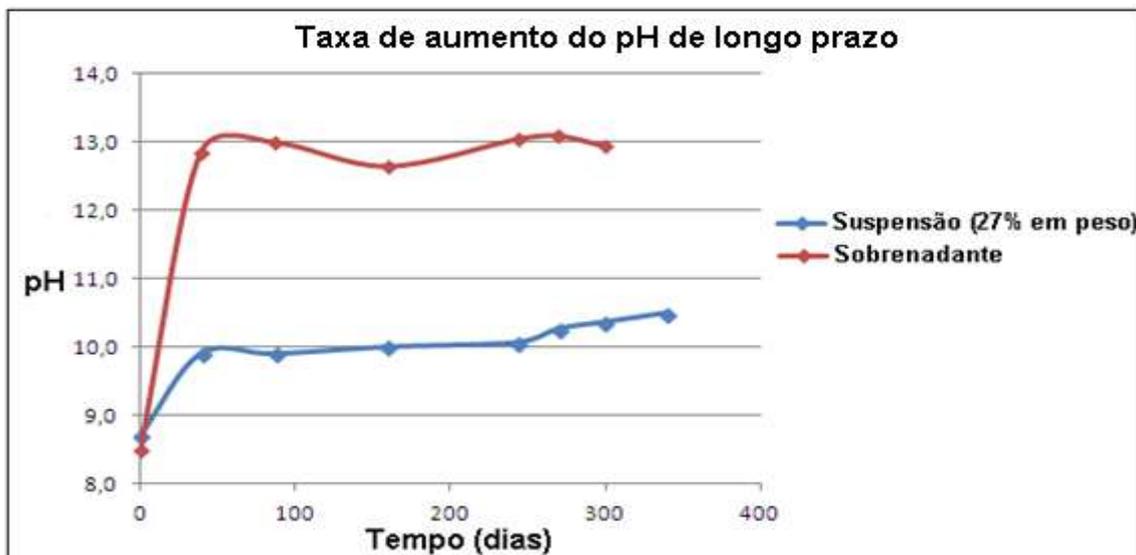


Figura 10- Comparação das taxas médias da evolução do pH de longo prazo.

O gráfico da Figura 10, mostra a comparação das taxas de evolução do pH, com recirculação da fase sólida (suspensão 27% em peso) e sem o uso dessa fase sólida (recirculação do sobrenadante). Fazendo-se uma análise dos dados do pH de

longo prazo constatamos que em todos os experimentos o pH voltou a aumentar, porém, esse aumento é mais acentuado nos experimentos sem a circulação da fase sólida (sobrenadante) em poucos dias. Já para os experimentos com a suspensão (27% em peso) o pH manteve-se estável em uma faixa mais baixa, evidenciando que os sólidos presentes na suspensão participam das reações de absorção. A alcalinidade da solução voltou ao seu ponto inicial em um período curto de 10 dias após os experimentos, demonstrando claramente que parte da redução da alcalinidade é devido à fase sólida, onde os sólidos presentes na suspensão participam das reações de absorção.

4 - CONCLUSÕES

A suspensão do resíduo de bauxita absorveu quantidade significativa de CO₂. Constatou-se que a suspensão do resíduo apresentou uma redução eficiente do pH para ambas as torres, no entanto, observa-se que a redução da alcalinidade deu-se de forma mais eficiente na torre de selas, evidenciando que há uma evolução mais rápida na reação na torre de recheio de selas, devido esta apresentar uma maior área de contato gás-líquido. Levando-se em consideração o custo de capital, operação e manutenção, deve-se priorizar a escolha da torre de aspersão.

A capacidade de carbonatação da suspensão a 27% em peso ficou em torno de 33,3 Kg CO₂ por tonelada de resíduo (3,3 g CO₂/100g de lama vermelha), sendo considerado como um ótimo rendimento e com resultados condizentes aos encontrados na literatura.

O pH de longo prazo para os experimentos com circulação somente da fase líquida (sobrenadante) voltou ao ponto inicial em um curto período de tempo, e o processo de absorção do CO₂ com a circulação da suspensão à 27% em peso apresentou melhor eficiência no sequestro de carbono, em comparação quando o material circulante é só o sobrenadante. A presença da fase sólida do resíduo nos experimentos aumenta a quantidade de CO₂ sequestrado.

O processo de carbonatação a longo prazo envolve diversas reações onde há liberação lenta de determinados íons da parte sólida do resíduo de bauxita e em seguida há formação de novos compostos estáveis (cristais) na lama vermelha carbonatada, que iniciam-se a pH ≈ 9,9.

Por tanto, de acordo com os dados coletados, constatou-se que os experimentos realizados com sobrenadante deixam evidente que a alcalinidade da lama vermelha se deve em sua maioria à parte sólida, pois quando o sobrenadante era misturado novamente com a parte sólida o pH aumentava significativamente em poucos dias, dessa forma é mais vantajoso realizar o procedimento experimental com a suspensão de lama vermelha à 27% em peso de sólidos.

REFERÊNCIAS

- (1) JONES, G.; JOSHI, G.; CLARK, M.; MCCONCHIE, D., 2006, Carbon capture and the aluminium industry: Preliminary studies. **Environ. Chem.**, 3, (4), 297-303.
- (2) GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C. , 2009, Literature **review of bauxite residue alkalinity and associated chemistry**; DMR-3610; CSIRO-Minerals: Waterford; p 19.
- (3) SMITH, P. G., Pennifold, R. M., Davies, M. G., and Jamieson, E. J. (2003). "Reactions of carbon dioxide with tri-calcium aluminat." **Proc., 5th Int. Symp. Honouring Professor Ian M. Ritchie**, C. Young, A. Alfantazi, C. Anderson, A.
- (4) PERRY, R; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química, 5ª ed.** , Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, UFRJ, 1980.

ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE IN WASTE OF ABSORPTION TOWER BAUXITE

ABSTRACT

This work was to study the process of absorption of carbon dioxide by red mud (bauxite residue) focused to substantially reduce the reactivity of this residue by reaction with gaseous effluents brought into counter-current absorption towers in pilot scale and evaluating the change of pH in the process of absorption during the experiments and after the end of them (monitoring over time the change in pH over time). Experiments were carried out varying the type of absorption tower and using the supernatant of red mud as absorbing medium. The results showed that the red mud has absorbed significant amounts of CO₂. The ability to carbonation of the slurry 27 wt% was about 33.3 kg CO₂ per ton of red mud and there was a substantial reduction of the alkalinity of the residue by carbonation reaction with gaseous effluents.

Key-words: CO₂ Absorption, absorption towers, red Lama.