



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0907019-2 B1



(22) Data do Depósito: 15/01/2009

(45) Data de Concessão: 13/08/2019

(54) Título: PROCEDIMENTO DE RECICLAGEM DE SPL (REVESTIMENTOS DE CADINHO USADOS) PROCEDENTES DA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO PRIMÁRIO, PRODUTO OBTIDO PELO REFERIDO PROCEDIMENTO E USO DO PRODUTO

(51) Int.Cl.: C22B 7/00; C22B 21/00; C01F 7/50; A62D 3/38; B09B 3/00; (...).

(30) Prioridade Unionista: 25/01/2008 EP 08380016.9.

(73) Titular(es): BEFESA ALUMINIO, S.L..

(72) Inventor(es): IGNACIO ALFARO ABREU; CARLOS RUIZ DE VEYE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009000189 de 15/01/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/092539 de 30/07/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/06/2010

(57) Resumo: PROCEDIMENTO DE RECICLAGEM DE "REVESTIMENTOS DE CADINHO USADOS" (SPL) PROCEDENTES DA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO PRIMÁRIO A presente invenção refere-se a um procedimento de reciclagem de SPL procedentes da produção de Alumínio primário, o qual compreende as etapas de moagem das frações ou cortes separados, separação de materiais mediante tratamento mecânico, misturado de escórias salinas com SPL, solução em água do produto obtido na etapa anterior, realizar uma reação química entre água e os materiais a se tornarem inertes, sedimentar, eliminar cianuretos, filtrar para obter uma fração solúvel e outra insolúvel, lavar a fração insolúvel, cristalizar sais da fração solúvel e envelhecer ou acondicionar a fração insolúvel. Além disso, a presente invenção se refere ao produto obtido mediante tal procedimento e o uso do mesmo em diferentes setores da técnica.

PROCEDIMENTO DE RECICLAGEM DE SPL (REVESTIMENTOS DE CADINHO USADOS) PROCEDENTES DA PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO PRIMÁRIO, PRODUTO OBTIDO PELO REFERIDO PROCEDIMENTO E USO DO PRODUTO

Objetivo da invenção

[001] A presente invenção descreve um procedimento para a reciclagem de células de eletrólise usadas ou revestimentos de cadinho usados (Spent Pot Linings - SPL) procedentes de alumínio primário. Tal reciclagem é realizada em uma estrutura para reciclagem das escórias salinas de fornos de uma refinaria de alumínio.

[002] A invenção é dirigida ao setor técnico da metalurgia e mais especificamente ao setor de reutilização de materiais metálicos.

Antecedentes da invenção

[003] Os SPL são um resíduo bem conhecido, em consequência do envelhecimento dos catodos das células de eletrólise usadas na produção de alumínio primário. Este catodo está constituído de material condutor de carbono e outros vários (barras de ferro, isolantes, etc.). Com o tempo de funcionamento, estes materiais reagem com o conteúdo dos tanques e vão perdendo a eficiência de seu funcionamento, havendo a necessidade de desmontá-los.

[004] Desta maneira obtém-se um resíduo tóxico e perigoso, SPL, que normalmente é descartado como rejeitos especiais, depois de eliminadas algumas impurezas. Estes resíduos têm várias características, dependendo do corte realizado na desmontagem do revestimento dos catodos usados: refratário, carbono ou misto. Como impurezas mais importantes são CN-, nitretos, carbonetos, flúor, etc.

[005] Devido à toxicidade destes resíduos, a

administração deve vigiar o tratamento e o destino que tem este material para não afetar o meio ambiente. A parte de carvão vegetal é a de aplicação mais evidente para a produção de energia, mas também deve ser preparada.

[006] Em geral, os SPL são tratados por via térmica ou úmida para destruir as impurezas mais nocivas, obter um resíduo inerte, ou separar e reutilizar alguns de seus conteúdos presentes.

[007] Até a data, existem muitos e diversos procedimentos para fazê-lo inerte, reciclagem e reutilização de material procedente destes catodos, contudo, a maioria está focado em reduzir ou evitar a periculosidade que está associada ao trato de resíduos em pó, e se concentram na adição de algum tipo de substância com propriedades passivantes que realizam uma redução da periculosidade.

[008] Neste mesmo sentido a patente americana US5352419, descreve um procedimento para a recuperação de alumínio e fluoretos procedentes de SPL que compreende as etapas de calcinar os SPL para produzir uma cinza com níveis aceitáveis para o meio ambiente, posteriormente é realizado uma filtragem das cinzas em uma solução que contém ácido mineral obtendo-se o correspondente sal de alumínio na quantidade suficiente para dissolver os conteúdos de alumínio e fluoretos, para posteriormente o líquido filtrado passar por uma hidrólise para produzir uma precipitação de um produto de fluoreto de alumínio.

[009] No caso da patente européia EP0550136, descreve-se um método para o tratamento dos SPL's incluindo os materiais refratários para transformar os SPL's em um

estado no qual possam ser usados como enchimento ou como matéria prima. O SPL é triturado e submetido a um forno de fundição eletro-térmico, opcionalmente junto com a fonte de SiO_2 , na qual o SPL é fundido a uma temperatura entre 1300 e 1750°C, Um agente oxidante é administrado ao fundido para oxidar carbono e outros componentes oxidáveis contidos no SPL como metais, nitratos e carburetos. Uma fonte de óxido de cálcio é também administrado ao forno de fundição na quantidade necessária para reagir com todos os fluoretos presentes em forma de CaF_2 , cuja escória é líquida no banho de temperatura dentro do forno. As escórias de aluminatos de cálcio, as de aluminato silicatos de cálcio e, opcionalmente uma fase metálica são aproveitadas para blocos e grânulos.

[010] No caso da patente americana US6132574, refere-se a um revestimento de fundo para células de eletrólise, especialmente para células de eletrólise de alumínio da obtenção primária do refino secundário, estando o corpo base das células de eletrólise formado por tanques de aço, assim como um procedimento para sua fabricação.

[011] Em todas as patentes anteriores, tentou-se realizar a recuperação de determinadas substâncias contidas nos SPL e produzir um resíduo inerte que pode ser descartado sem problemas. Para isto, foram construídas plantas piloto e industriais para realizar as operações encaminhadas para este fim. Contudo, as inversões a serem realizadas eram muito grandes, o processo de tratamento dos SPL's era muito complexo, o resíduo obtido não é tão inerte como se esperava, e os produtos obtidos não têm a qualidade desejada. Portanto é necessário desenvolver novos

procedimentos ou vias para a eliminação ou tratamento dos SPL com os custos associados inferiores e nos quais se obtenham bons resultados quanto à inércia e clareza no que se refere a afetar em menor grau o meio ambiente.

Descrição da invenção

[012] A presente invenção refere-se a um procedimento para a reciclagem de SPL procedente da produção primária de alumínio, na qual consegue-se obter produtos inertes de maior qualidade frente ao descrito no estado atual da técnica. Tal procedimento materializa-se em plantas existentes para o tratamento de escórias de alumínio. Nestas plantas se tratam resíduos tóxicos perigosos (RTP) como, por exemplo, escórias salinas, pós de filtro de fornos de combustão e de moagem de escórias. Cada material, sejam escórias salinas, pós de escória de alumínio, pós de filtro ou o objetivo da invenção, os SPL, tratam-se mediante um procedimento equivalente, mas para cada um deles são ajustados os parâmetros específicos próprios.

[013] Segundo a presente invenção, se propõe em método de reciclagem combinado, que se caracteriza pelas características técnicas definidas na reivindicação 1.

[014] Assim, a título de exemplo, para as escórias salinas, as operações principais que se realizam são a moagem, dissolução, reação, sedimentação, filtragem, lavagem, cristalização e maturação ou secagem. A este circuito são aportados os resíduos no ponto mais adequado, antes ou no reator. Para os pós de escória de alumínio procedentes de uma moagem, há uma dosagem, uma solução e uma reação em outro reator. A seguir a mistura e levada ao circuito principal. Para os pós de filtro utiliza-se um

transportador especial, uma pirólise, se necessário uma dosagem, para em seguida ser conduzido ao circuito principal, antes da reação.

[015] Para os SPL, objeto da presente invenção, o processo compreende as seguintes etapas:

a) Realização de uma moagem de cada uma das frações ou cortes separados;

b) Tratamento mecânico para separação de materiais. Tal tratamento de separação é realizado por tamanhos, através de peneiras de malhas e também através de sistemas magnéticos para a separação das partículas de ferro.

c) Misturar escória com SPL em proporção de 3:1. A mistura nessa proporção deve-se principalmente a: misturas de escórias salinas/SPL's em diferentes proporções têm diferentes reatividades, e requerem ações externas diferentes para manter 90-95°C no reator;

d) Faz-se uma solução com o produto resultante da etapa anterior em água com pH básico, preferentemente com um pH dentro do intervalo de 11 a 12;

e) É realizada uma reação química e desta maneira são eliminados as pequenas quantidades de Alumínio, nitretos, carburetos e sulfuretos e também se despreendem os gases correspondentes. Desta maneira consegue-se eliminar ou tornar inerte os materiais tóxicos. A reação é realizada entre a água quente a um pH básico e os componentes para torná-los inertes. Tal reação é realizada em reatores fechados com atmosfera inerte (sem oxigênio), com agitação. Nestas reações os gases são aspirados para a planta de tratamento de gases já existente nas plantas de tratamento de escórias salinas;

f) Sedimentação e eliminação de cianuretos. Esta eliminação é realizada mediante a adição de hipoclorito sódico em função da quantidade de cianureto na solução.

g) Filtragem e lavagem. Para separar as frações solúveis e insolúveis e a última lavagem através de filtragem tradicional descritos no Estado da Técnica;

h) Realiza-se uma cristalização de sais da fração solúvel, através da evaporação da água por qualquer técnica compreendida dentro do estado da técnica, preferentemente mediante aquecimento. Desta maneira obtêm-se sais de fusão com pequenas proporções de flúor, melhorando o tipo de sal que habitualmente são obtidos neste tipo de plantas (escórias salinas). Assim, desta maneira, obtêm-se um sal de melhor fusão diante dos sais obtidos por outros procedimentos;

i) Realiza-se o Envelhecimento ou acondicionamento da fração insolúvel mediante análise dos componentes e desidratação por decantação.

[016] As principais diferenças ao tratar os SPL com relação ao tratamento das escórias salinas são:

- Na moagem, o material SPL é menos duro e o tempo de permanência do material na instalação é muito menor. Não se requer reciclagem interna do mesmo em circuito fechado;

- Na separação posterior de materiais, os SPL contêm menos Al e mais C, motivo pelo qual a necessidade de regulação dos equipamentos de maneira diferente. O equipamento trabalha com uma regulagem menos estrita nos separadores de Al e do Fe;

- A solução dos SPL's somente apresenta dificuldade, e requer menos água que o habitual com escórias salinas;

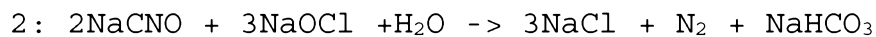
- E quanto à reatividade há que se levar em conta que os SPL's são menos reativos. É considerado que a proporção ideal de trabalho é misturar escória/SPL na proporção de 3:1. Os SPL's não têm reatividade suficiente para iniciar a reação e por isso necessitam misturar-se com as escórias salinas nessa proporção;

- Nos gases obtidos da reação, que com a presença de SPL produzem-se os mesmos tipos de gases, com algumas diferenças: há maior produção de CH₄;

- No licor a tratar com SPL tem mais flúor e cianuretos.

[017] As diferenças mais importantes do tratamento de SPL's com relação ao tratamento das escórias salinas estão na reação com a água de umas e outras.

[018] Com 100% SPL é requerida a calefação externa e têm-se no licor obtido mais de 100 ppm de cianureto, que devem ser eliminados com a adição de hipoclorito de sódio, segundo as reações:



[019] Isto não é necessário quando se opera somente com escórias salinas ou escórias de alumínio, que só apresenta 2 ppm de cianureto. Os ensaios mostram também que se obtém um licor com 800 ppm de F.

[020] Uma mistura de escória salina/SPL's em diferentes proporções tem diferentes reatividades e requerem ações externas diferentes para manter 90-95°C no reator. Como os SPL's têm 4 vezes mais F, se propõe trabalhar com 27/75% de SPL's/escória salina, para ter um flúor no licor, da ordem de 100 ppm, e que no óxido final obtido não incremente seu

nível sensivelmente neste elemento.

[021] Com o procedimento realizado, obtêm-se um produto sólido que é insolúvel e, por outro lado, sais cuja qualidade produzida já com flúor adicionado, o que o torna melhor produto como fusão com relação aos obtidos por tratamento de escórias salinas.

[022] Um segundo aspecto fundamental da presente invenção refere-se ao produto insolúvel obtido mediante o procedimento descrito anteriormente o qual está caracterizado porque é material inerte já que o componente principal é óxido de alumínio (Al_2O_3 em proporção 55-60), e, sem sentido limitativo, outros óxidos metálicos (SiO_2 em proporção 8-15, F_2Ca em proporção 2-8, Fe_2O_3 em proporção 0,8-2, Criólito em proporção 0-5 e MgO em proporção 3-5), carbono (em proporção 2-10), que têm aplicações como matéria prima secundária, substituindo matérias primas naturais que podem ser esgotáveis ou não renováveis.

[023] Um terceiro aspecto fundamental da presente invenção refere-se ao uso do produto definido anteriormente para a construção civil, para seu uso em materiais cerâmicos, fibras minerais artificiais, etc.

Realização preferente da invenção

[024] Na planta de Befesa Salt Slag em Witchurch (Gales) onde se reciclam escórias salinas e de alumínio, realizou-se a reciclagem de 25 Toneladas (Tn) de SPL. A instalação foi alimentada em uma proporção de 3:1 de escória salina/SPL's. Foram tratados no total 100 Toneladas de mistura e o material moído foi recolhido em um silo separado. Também a reação foi em reator dedicado a este material e o licor obtido foi mantido separado. Ao final

foram obtidos 100 Toneladas de um produto sólido de óxido de alumínio, sem aumento sensível de F.

REIVINDICAÇÕES

1. Procedimento de reciclagem de SPL (revestimentos de cadinho usados) procedentes da produção de alumínio primário, em que o referido SPL é obtido através de:

- desmontagem do revestimento dos catodos das células usados em cortes ou frações, as referidas frações compreendendo materiais refratários, materiais carbonosos e outros materiais como isolantes e barras de ferro;

- moagem de cada uma das frações ou cortes separadamente;

- separação dos materiais das referidas frações mediante tratamento mecânico que inclui meios de separação por tamanho, malhas e sistemas magnéticos para separar partículas de ferro,

caracterizado pelo fato de que o procedimento compreende as seguintes etapas:

i. mistura de escórias salinas recicladas procedentes de refinarias de alumínio com os materiais de SPL separados a uma taxa de 3:1 para formar uma mistura de reação em um reator, ou misturar SPL e escórias salinas antes de alimentar a mistura obtida em um reator e manter a temperatura da mistura de reação no reator dentro do intervalo de 90 a 95°C;

ii. reagir a mistura de escórias salinas e SPL com água em um pH básico de 11 a 12 de forma a obter um licor de material de escórias salinas/SPL dissolvido e uma fração não dissolvida;

iii. sedimentar o referido licor;

iv. eliminação de cianuretos do licor mediante adição de hipoclorito de sódio;

v. filtrar o licor para obter uma fração solúvel e outra fração insolúvel;

vi. lavar a fração insolúvel separada na etapa de filtrar;

vii. cristalizar sais da fração solúvel no licor por meio de evaporação de água; e

viii. envelhecer ou acondicionar a fração insolúvel.

2. Procedimento de reciclagem de SPL procedentes da produção de alumínio primário, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que nitretos, alumínio, carburetos e sulfuretos são eliminados e os gases também são aspirados.

3. Procedimento de reciclagem de SPL procedentes da produção de alumínio primário, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que a reação é realizada em reatores fechados com uma atmosfera inerte, com agitação.

4. Procedimento de reciclagem de SPL procedentes da produção de alumínio primário, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que a cristalização é realizada por evaporação por aquecimento.

5. Procedimento de reciclagem de SPL procedentes da produção de alumínio primário, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o envelhecimento é realizado pela análise dos componentes e desidratação por decantação.

6. Produto obtido pelo procedimento, como definido na reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o referido produto compreende os seguintes elementos: Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 , Fe_2O_3 , criólita, MgO e carbono, que estão

respectivamente nas seguintes proporções em peso (%p/p) 55-60, 8-15, 2-8, 0,8-2, 0-5, 3-5 e 2-10.

7. Produto, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que o referido produto é insolúvel em água.

8. Uso do produto, como definido na reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de ser para a construção civil, em materiais cerâmicos e como um componente de fibras minerais artificiais.