



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

(21) PI 0820641-4 A2



(22) Data do Depósito: 14/11/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 11/08/2020

(54) Título: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL DE CARBETO DE CÁLCIO NO FORNO ELÉTRICO DE CUBA BAIXA

(51) Int. Cl.: C04B 35/56; C04B 35/622; C01B 31/32.

(30) Prioridade Unionista: 14/11/2007 DE 10 2007 054 343.5.

(71) Depositante(es): ALZCHEM TROSTBERG GMBH.

(72) Inventor(es): MAREN WEIGAND; LEONHARD BAUMANN; MICHAEL WIENEKE; ROLAND MÖLLER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2008009668 de 14/11/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/062741 de 22/05/2009

(85) Data da Fase Nacional: 14/05/2010

(57) Resumo: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL DE CARBETO DE CÁLCIO NO FORNO ELÉTRICO DE CUBA BAIXA. A presente invenção refere-se a um método para produção de carbetos de cálcio em escala industrial em um forno elétrico de cuba baixa usando resíduo de material plástico contendo PVC. A invenção é caracterizada por a) decomposição térmica de resíduo de material plástico contendo PVC na faixa de temperatura de 250 a 500°C para formar gás HCl e resíduo contendo carbono formado na etapa a) como um material de negro de fumo de carbetos de cálcio.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA A PRODUÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL DE CARBETO DE CÁLCIO NO FORNO ELÉTRICO DE CUBA BAIXA"**.

A presente invenção refere-se a um método para a produção
5 técnica de carbeto de cálcio no forno elétrico de cuba baixa, sendo que resíduos de material plástico contendo PVC são utilizados como matéria-prima.

Carbeto de cálcio representa um importante químico básico, empregado por exemplo para a fabricação de cianamida de cálcio, derivados
10 de NCN, gás acetileno assim como produtos de reação acetileno e nas últimas décadas especialmente como agente de dessulfuração na indústria do ferro e aço.

A fabricação em esalas industrial de carbeto de cálcio é feita hoje normalmente em fornos elétricos de cuba baixa e, na verdade, preferi-
15 velmente em fornos fechados, que são equipados com eletrodos de Söderberg. Esse método eletrotérmico é extremamente caro, pois para atingir a temperatura de reação necessária de 1.800 até 2.300 °C e especialmente de 2.000 até 2.300 °C são necessárias grandes quantidades de eletricidade. Além disso, são colocadas elevadas exigências quanto à pure-
20 za e tamanho de partícula dos materiais de partida, compostos de cal viva e materiais de negro de fumo, tais como coque ou antracito.

A mistura feita de cal viva em partículas e coque (como por exemplo coque de carvão mineral, coque de linhita) é colocada no forno em uma razão de 60 : 40 % em peso e com um tamanho de partícula de apro-
25 ximadamente 5 a 80 mm com auxílio de sistemas de revestimento especiais. Em seguida se realiza a reação dessa mistura de matéria-prima (leito de fusão) formando carbeto de cálcio, sendo que as temperaturas de reação necessárias são geradas através da energia conduzida através do eletrodos de Söderberg.

30 No caso desses métodos em escala industrial, o carbeto de cálcio é produzido com um teor de carbeto entre 75 e 80 % e gás de fornalha de carbeto com cerca de 60 a 80 % em volume de monóxido de carbono e

cerca de 10 a 30 % em volume de hidrogênio. A composição do gás de forno depende neste caso muito do tipo dos componentes de carbono utilizados (materiais de negro de fumo). O carbeto de cálcio preferivelmente líquido, gerado pelo método de fusão é extraído, resfriado, quebrado e em seguida envasado em garrafas de carbeto, que normalmente servem como
5 unidade de embalagem de transporte do carbeto de cálcio.

Os gases formados durante o método do carbeto de cálcio, a saber monóxido de carbono e hidrogênio, podem ser reciclados como também incinerados em métodos posteriores.

10 No passado, sempre se tentou reduzir o consumo de energia específico do método de carbeto de cálcio no forno elétrico de cuba baixa e/ou economizar custos ocorridos com matéria-prima.

Uma possível solução reside no fato de utilizar os componentes de partida para a produção de carbeto de cálcio na forma condensada, sendo que os corpos moldados correspondentes são compostos dos pares de
15 reação cal viva e coque na razão estequiométrica exigida. Peças prensadas desse tipo e briquetes de acordo com o documento de patente alemão DE 123 185 destacam-se pelo comportamento de reação especialmente favorável e por uma resistência elétrica específica elevada.

20 Uma outra alternativa reside basicamente no fato de utilizar apenas materiais de negro de fumo selecionados e previamente tratados de forma especial para a produção de carbeto de cálcio, sendo que valia o interesse especial no portador de carbono com condutividade elétrica específica menor possível e um teor menor possível de componentes voláteis. Assim,
25 por exemplo, de acordo com os documentos de patente DD 139 948, 132 977 assim como 295 334 recomendavam tipos de coque especialmente previamente tratados.

Além disso, é conhecido a partir do documento de patente DE-PS 30 13 726, ao invés de coque, extrair materiais de negro de fumo mais
30 economicos, como por exemplo antracito, coque de petróleo ou carvão magro. Nesses materiais de negro de fumo a desvantagem reside no fato de que esses materiais precisam ser calcinados antecipadamente devido à alta

porcentagem de materiais voláteis, o que torna necessário um tratamento prévio adicional aumentando assim novamente os custos da matéria-prima.

Além disso, materiais de negro de carbono podem ser empregados com uma elevada porcentagem de materiais voláteis somente em uma
5 extensão limitada nos processos em escala industrial como leito de fusão grosso.

Além disso, é conhecido por exemplo a partir dos documentos de patente alemães DE-OS 42 41 246, DE-OS 42 41 245 assim como DE-OS 42 41 244, utilizar resíduos de material plásticos decompostos como
10 componentes de carbono, que porém ainda necessitam de tratamento prévio especial. Assim sendo, de acordo com o documento de patente DE-OS 42 41 246, os resíduos de material plástico decompostos são coqueificados na presença de óxido de cálcio de partículas finas sob temperaturas 600 a 1.400°C em um forno de câmara. De acordo com o documento DE-OS 42 41
15 244 ou DE-OS 42 41 245, os resíduos de material plástico decompostos são previamente preparados na presença de óxido de cálcio de partículas finas mediante pirólise sob 400 a 800°C e em seguida por calcinação da mistura de óxido de cálcio/coque de pirólise sob 1.000 a 1.300 °C no forno tubular rotativo. De acordo com o documento de patente DE-OS 42 41 243 também
20 são recomendados resíduos de material plástico decompostos como componentes de material plástico. Neste caso, os resíduos de material plástico decompostos são primeiramente pirolisados a 600 até 1.000 °C, em seguida o gás de pirólise é parcialmente queimado sob 1.200 a 1.900 °C e finalmente a mistura de negro de fumo /gás é resfriada em 450 a 800 °C assim como o
25 negro de fumo é separado em óxido de cálcio de partículas finas e/ou pedaços.

A desvantagem no caso desses componentes de carbono é por sua vez o fato de a fabricação desses componentes de carbono ser relativamente dispendiosa, de forma que esses métodos não podem ser realiza-
30 dos no método de escala industrial.

Finalmente, no pedido de patente alemão não publicado DE 10 2006 023 259.3 é descrito um método para a fabricação de carvão de cálcio

cio, sendo que resíduos contendo material plástico são diretamente empregados como materiais de aplicação além do coque e dos demais materiais de negro de fumo. Surpreendentemente, neste caso, verificou-se que os resíduos correspondentes podem ser empregados satisfatoriamente como componentes de negro de fumo apesar de suas impurezas pesadas (como por exemplo elevadas porcentagens de halogênio).

Verificou-se, naturalmente, que resíduos de materiais plásticos contendo PVC podem ser empregados apenas em âmbito limitado, já que o gás clorídrico formado em quantidades maiores tem um efeito negativo no método de carbetto de cálcio.

O objetivo da presente invenção reside em desenvolver um método para a fabricação em escala industrial de carbetto de cálcio no forno elétrico em cuba baixa com auxílio de resíduos de material plástico contendo PVC, que não apresenta as desvantagens citadas de acordo com o estado da técnica mas sim, possibilita ao mesmo tempo a aplicação de materiais plásticos contendo PVC como materiais de aplicação além do coque e dos demais materiais de negro de fumo em quantidades maiores sem que neste caso o método de carbetto de cálcio seja prejudicado por quantidades maiores do gas HCl.

Esta tarefa foi solucionada de acordo com a invenção, pelo fato de

- a) os resíduos de material plástico contendo PVC serem termicamente decompostos na faixa de temperatura de 250 a 500 °C sob formação de gás HCl e de um resíduo contendo carbono e
- b) ser utilizado o resíduo contendo carbono formado na etapa a) como material de negro de fumo na fabricação de carbetto de cálcio.

Verificou-se surpreendentemente que neste caso, é possível utilizar portanto também resíduos de material plástico PVC com um teor de cloro relativamente alto e ao mesmo tempo em quantidades relativamente elevadas, sem que ocorram interferências no método de carbetto de cálcio.

A expressão "cloreto de polivinila (PVC)", conforme foi aqui utilizado, refere-se a polímeros, que apresentam um agrupamento ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$

)_n, sendo que n é um número inteiro superior ou igual a 2, preferivelmente ≥ 5 , ≥ 50 ou ainda mais preferivelmente ≥ 100 . Tais polímeros podem ser produzidos por homopolimerização de cloreto de vinila, por copolimerização de cloreto de vinila com outros monômeros, como por exemplo etileno, acetato de vinila, propeno, acrilonitrila, éter de vinila, ácido maleico e/ou maleinimida, e/ou por cloração parcial de polietileno e polietileno-copolímeros.

No método de acordo com a presente invenção os resíduos de material plástico contendo PVC são submetidos antes de sua aplicação como material de negro de fumo, a uma decomposição térmica, durante a fabricação de carvão de cálcio, a 250 até 500°C, preferivelmente a 270 até 400°C, ainda mais preferivelmente a 300 até 400°C, sendo formados gás HCl e um resíduo contendo carbono. Os resíduos de material plástico contendo PVC podem neste caso, apresentar um teor de cloro de 5 até 56 % em peso em uma outra forma de concretização de 5 até 56,8 % em peso, preferivelmente de 10 até 56,8 % em peso, ainda mais preferivelmente de 10 até 30 % em peso e possuir um diâmetro de partícula de até 100 mm, especialmente até 80 mm, preferivelmente entre 5 e 50 mm, mais preferivelmente entre 10 e 50 mm.

Preferivelmente, no método de acordo com a invenção, são utilizados resíduos de material plástico contendo PVC, que são contaminados eventualmente com substâncias orgânicas ou inorgânicas. Preferivelmente resíduos de material plástico são extraídos da área de construção, do lixo doméstico e lixo industrial. Resíduos de material plástico podem ser puros, ou seja, os resíduos contêm apenas materiais plásticos PVC ou podem conter, além de PVC, também compostos poliméricos com teor de cloro, como por exemplo polietileno, polipropileno, poliuretano, poliacrilonitrila e outros compostos poliméricos com teor de cloro.

A decomposição térmica dos resíduos de material plástico contendo PVC de acordo com o estágio a) pode ser feita de acordo com diferentes variantes de método, sendo feita referência aos métodos de decomposição térmicos pertinentes de acordo com o estado da técnica. De acordo com uma forma preferida de concretização, os resíduos de material plástico

contendo PVC são decompostos termicamente em um banho de óleo sob 300 a 400 °C. A descloração pode ser feita nos equipamentos convencionais, por exemplo na caldeira com agitador etc, nos quais é colocado o óleo de elevado ponto de ebulição correspondente, como por exemplo destilado pesado de vácuo, e adicionados os resíduos de material plástico contendo PVC.

No caso destas variantes de métodos mostrou-se especialmente vantajoso o fato de após a decomposição térmica, o resíduo contendo carbono, por exemplo na forma de coque, nada sobre a superfície do óleo e portanto pode ser facilmente retirado, enquanto os polímeros não contendo cloro fundem e se depositam no fundo do recipiente, onde eles podem ser removidos também de forma relativamente fácil. Dessa forma, é possível, variar seletivamente as razões de quantidade de coque e de polímeros não contendo cloro durante aplicação na fabricação de carvão de cálcio (estágio b)).

De acordo com uma outra variante de métodos a decomposição térmica dos resíduos de material plástico contendo PVC, é feita em uma extrusora sob 270 até 400°C. Preferivelmente, são utilizadas como extrusora extrusoras tipo parafuso sem-fim de duplo estágio, especialmente extrusora de rosca dupla cônica síncrona.

O gás com teor de HCl formado na decomposição térmica é extraído de um dos vários orifícios de saída de gás ao longo da rosca sem-fim, enquanto o resíduo contendo carbono deixa a extrusora juntamente com os polímeros não contendo cloro, através das matrizes de saída. É possível no âmbito da presente invenção, ajustar as zonas de aquecimento da extrusora para diferentes temperaturas, por exemplo com perfil de temperatura ascendente, a fim de remover seletivamente dessa forma componentes de baixo ponto de ebulição, como por exemplo vapor de H₂O, ou componentes orgânicos voláteis, como por exemplo plastificantes.

O resíduo contendo carbono formado durante a decomposição térmica, que apresenta em geral um teor de cloro residual < 10 % em peso, especialmente < 5 % em peso, mais preferivelmente ≥ 4 % em peso, é utili-

zado em seguida juntamente com os polímeros não contendo cloro como material de negro de fumo no método de fabricação de carvão de cálcio (etapa b)).

É possível, no âmbito da presente invenção, separar os metais pesados que são parcialmente indesejados no caso da fabricação de carvão de cálcio, antes ou após a decomposição térmica dos resíduos de material plástico contendo PVC, sendo feita referência aos métodos convencionais de acordo com o estado da técnica.

De acordo com uma forma preferida de concretização, o gás HCl formado na etapa a), que contém em geral ainda impurezas orgânicas, é purificado com por exemplo carvão ativo e/ou lavagens e pode ser conduzido em seguida para reutilização, como por exemplo como matéria-prima para a fabricação de PVC. Alternativamente a isso, o gás HCl pode ser removido na forma de uma solução de ácido clórico aquosa, após sua purificação, para assim convertê-lo em uma forma reutilizável na indústria.

O resíduo contendo carbono formado na etapa a) é utilizado juntamente com os polímeros não contendo cloro durante o método de fumo de cálcio (etapa b)) com os materiais de negro de carbono convencionais e cal como matérias-primas, sendo que os materiais de partida correspondentes são utilizados como componente de leito de fusão e/ou são colocados no forno elétrico de cuba baixa através de eletrodos ociosos.

Neste caso, é considerado especialmente vantajoso o fato de o resíduo contendo carbono formado na etapa a) poder ser utilizado em quantidades tais que sejam substituídos até 70 % em peso, preferivelmente de 10 a 50 % em peso, mais preferivelmente 10 a 40 % em peso dos materiais de negro de fumo convencionais no método de carvão de cálcio.

No caso da aplicação do resíduo contendo carbono assim como os polímeros não contendo cloro da etapa a) em geral formam-se gases de escape, compostos basicamente de monóxido de carbono, hidrogênio, e metano. A mistura de gás correspondente pode ser reciclada e/ou incinerada facilmente. Assim, existe por exemplo a possibilidade de utilizar os gases que se formam para gerar energia, o que pode ser feito vantajosamente

com auxílio de um motor a gás, uma turbina a gás e/ou de um vapor de alta pressão. Assim sendo, por exemplo, o gás de escape do forno que deixa o forno elétrico de cuba baixa através de sua tampa, pode ser conduzido a uma câmara de combustão, onde então a mistura de gás queima e os gases
5 quentes são aproveitados para gerar vapor de alta pressão. O vapor de alta pressão pode ser aproveitado para gerar energia em seguida através de turbinas de condensação a vapor.

O carbeto de cálcio gerado com auxílio do método de acordo com a invenção corresponde neste caso às exigências de pureza convencionais e pode ser utilizado em um método posterior para gerar acetileno ou
10 produtos de acetileno ou ser empregado como matéria-prima para a fabricação de cianamida cálcica.

Além disso, o carbeto de cálcio fabricado de acordo com o método da invenção é adequado como meio de dessulfuração de massas de
15 ferro bruto.

O método, de acordo com a invenção, caracteriza-se pela eficiência econômica, já que resíduos de material plástico contendo PVC relativamente econômicos são empregados como matéria-prima e ao mesmo tempo o gás HCl que se forma durante a fragmentação térmica pode ser reu-
20 tilizado.

Além disso, o método de acordo com a invenção deve ser colocado em prática sem grande esforço técnico, uma vez que a decomposição térmica pode ser feita nos equipamentos convencionais, de forma que esse estágio de tratamento prévio pode ser integrado facilmente no método de
25 carbeto de cálcio em escala industrial.

O exemplo a seguir esclarece mais detalhadamente a presente invenção.

Exemplo

Uma fração de resíduo de material plástico com 50 % em peso de uma porção de PVC (teor de cloro cerca 28,4 % em peso) é conduzida a
30 uma extrusora de rosca dupla síncrona com uma quantidade passada de 1.600 kg/h através de cintas transportadoras.

A extrusora possui dois orifícios de desgasificação e é projetada com um revestimento duplo aquecível.

Na primeira seção até o primeiro orifício de desgasificação, o material é aquecido a 250°C e os componentes voláteis que se formam e a água expulsa no orifício de desgasificação extraídos, em seguida condensados e o fluxo de gás remanescente purificado com carvão ativo.

Na segunda seção até o segundo orifício de desgasificação é ajustada uma temperatura de 300 até 340°C. No orifício de desgasificação o gás que se forma, composto principalmente de gás clorídrico, é extraído e em seguida purificado através de filtro de carvão ativo e depois removido por lavagem com água formando ácido clorídrico.

Após o último orifício de desgasificação a temperatura na extrusora é diminuída para aproximadamente 250°C. Com esta temperatura, o resíduo chega através de uma matriz de dentro da extrusora, é resfriado no fluxo de gás, e em seguida armazenado de forma intermediária.

O extrudado apresenta um teor de cloro residual de aproximadamente 5 % em peso e um teor Fix-C de aproximadamente 25 %. Entende-se por teor Fix-C aquele teor de carbono, disponível para a reação de carbetto (vide a seguir).

Os extrudados desclorados basicamente são em grande parte homogeneizados com uma porcentagem em massa de cerca de 15 % de uma mistura de leito de fusão padrão, o que corresponde a uma substituição Fix-C de 12 %, e conduzidos através dos sistemas dosadores de leito de fusão grosso a um forno elétrico de cuba baixa para a fabricação de carbetto de cálcio. Este forno apresenta uma potência elétrica de 20 MWh, o que corresponde a uma quantidade passada de leito de fusão de aproximadamente 240 t/dia.

Através da quantidade passada do extrudado a quantidade de gás de forno e o valor calorífico do gás de forno aumentam, já que o extrudado com um teor Fix-C médio de 25 % se situa bem abaixo do teor Fix-C de materiais de negro de fumo fósseis (cerca 89 %).

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a fabricação em escala industrial de carvão de cálcio no forno elétrico de cuba baixa com auxílio de resíduos de material plástico contendo PVC, caracterizado pelo fato de

5 a) os resíduos de material plástico contendo PVC serem decompostos termicamente na faixa de temperatura de 250 até 500 °C sob formação de gás de HCl e de um resíduo contendo carbono e

b) o resíduo contendo carbono formado na etapa a) ser utilizado como material de negro de carbono durante a fabricação de carvão de cálcio.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os resíduos de material plástico contendo PVC apresentarem um teor de cloro de 5 até 56,8 % em peso.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a decomposição térmica ser feita com auxílio de um banho de óleo sob 300 até 400 °C.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de os resíduos de material plástico contendo PVC serem termicamente decompostos na extrusora na faixa de temperatura de 270 a 400 °C.

20 5. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de a decomposição térmica dos resíduos de material plástico contendo PVC ser realizada em uma extrusora de rosca dupla.

6. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de os resíduos de material plástico contendo PVC possuírem um diâmetro de partícula de até 100 mm, especialmente de até 80 mm e especialmente preferivelmente entre 5 e 50 mm.

7. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de os metais pesados serem removidos dos resíduos de material plástico contendo PVC antes ou após a decomposição térmica (etapa a)).

8. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de o gás HCl ser purificado por adsorção e/ou lavagem

e em seguida ser reaproveitado.

9. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de o gás HCl ser removido, após sua purificação, na forma de uma solução de ácido clorídrico aquosa.

5 10. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de o resíduo contendo carbono formado na etapa a) apresentar um teor de cloro residual < 10 % em peso, especialmente < 5 % em peso.

10 11. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de o resíduo contendo carbono formado na etapa a) ser utilizado na etapa b) como componente de leito de fusão e/ou ser colocado através de eletrodos ociosos.

15 12. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de o resíduo contendo carbono formado na etapa b) ser utilizado em uma quantidade tal que sejam substituídos até 70 %, preferivelmente 10 a 50 % dos materiais de negro de fumo.

20 13. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de os gases de escape que se formam na etapa b), basicamente compostos de monóxido de carbono, hidrogênio, e metano, serem reciclados e/ou incinerados.

14. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de o carvão de cálcio gerado na etapa b) ser utilizado em um método posterior para gerar acetileno.

25 15. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de o carvão de cálcio gerado na etapa b) ser empregado como matéria-prima para a fabricação de cianamida cálcica.

16. Método, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de o carvão de cálcio gerado na etapa b) ser utilizado como meio para a dessulfuração de massas de ferro fundido.

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA A PRODUÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL DE CARBETO DE CÁLCIO NO FORNO ELÉTRICO DE CUBA BAIXA"**.

- 5 A presente invenção refere-se a um método para produção de carbeto de cálcio em escala industrial em um forno elétrico de cuba baixa usando resíduo de material plástico contendo PVC. A invenção é caracterizada por a) decomposição térmica de resíduo de material plástico contendo
- 10 PVC na faixa de temperatura de 250 a 500°C para formar gás HCl e resíduo contendo carbono formado na etapa a) como um material de negro de fumo de carbeto de cálcio.