

DESCONTAMINAÇÃO DE CARVÃO CARREGADO COM MERCÚRIO PROVENIENTE DE PLANTAS DE TRATAMENTO DE GÁS NATURAL

L.G.S. Sobral, L.A.D. Barbosa, R.L.C. Santos, C.S. Cavalcanti

Coordenação de Metalurgia Extrativa – Centro de Tecnologia Mineral. Av. Ipê, 900. Ilha da Cidade Universitária. CEP 21941-590. Rio de Janeiro-RJ

E-mail: lsobral@cetem.gov.br, ldantas@domain.com.br

RESUMO

Durante o processo industrial de prospecção de gás natural em poços profundos, concentrações substanciais de mercúrio têm sido detectadas fazendo parte da mistura gasosa. Isso requer um sistema de tratamento de gases como medida de controle de emissões de mercúrio para a atmosfera. Para solucionar o esse problema é suficiente a passagem do gás por um filtro, uma coluna de carvão ativado previamente dopado com enxofre, no sentido de adsorver o mercúrio elementar e liberando um combustível livre desse metal. No entanto, uma vez atingida a sua capacidade de adsorção, esse carvão carregado com mercúrio, que chega a concentrações da ordem de 20% p/p, representa um forte problema ambiental, pois tal material não pode ser disposto nos corpos receptores, uma vez que a atividade bacteriana disponibilizaria o mercúrio contido numa forma solúvel extremamente perigosa (Hg^{2+}). Na tentativa de evitar esse problema, o carvão carregado com mercúrio é normalmente queimado e parte do mercúrio recuperado. Porém, o resultado dessa queima representa uma fonte potencial de emissão de mercúrio para a atmosfera e, além disso, o carvão não poderá mais ser utilizado após a queima. O objetivo desse estudo foi tratar o referido carvão visando, principalmente, a remoção do mercúrio nele contido, via um processo eletrolítico. Foi realizada inicialmente a caracterização das amostras, incluindo uma análise no microscópio eletrônico de varredura, para identificar quais espécies de mercúrio estão presentes no carvão e fazer o mapeamento da sua superfície em busca de elementos que caracterizem a formação de compostos estáveis com o mercúrio. A seguir foram realizados os testes eletrolíticos para a remoção do mercúrio na forma elementar.

PALAVRAS-CHAVE: eletrolixiviação; mercúrio; carvão mineral; gás natural.

1. INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente tem sido tema de grande preocupação das instituições ambientais, visto que afeta o ser humano diretamente através das atividades industriais. Portanto, estudos intensivos têm sido empreendidos para avaliar o efeito e riscos da exposição de metais pesados nos organismos vivos e, em conjunto com o monitoramento da concentração desses metais, nos compartimentos ambientais, prevenir e eliminar tal poluição.

O mercúrio é causador de severos impactos em ecossistemas e ao ser humano, de uma forma direta, fato que causa extrema preocupação. Os resíduos de mercúrio quando expostos ao meio ambiente são metabolizados por bactérias que introduzem esse metal no ciclo biológico dos organismos vivos afetando, conseqüentemente, o homem. Dessa forma, o mercúrio acumulado no organismo humano provoca danos irreparáveis no aparelho digestivo, nervoso e respiratório.

Este mercúrio atinge o homem durante a prospecção de gás natural, em poços profundos, onde concentrações consideráveis de mercúrio têm sido detectadas, fazendo parte da mistura gasosa. A combustão direta dessa mistura, quer seja para geração de energia, nas termelétricas, quer seja para fins domésticos, se configura como uma fonte potencial de emissão de mercúrio. Nesses casos, unidades de tratamento têm sido freqüentemente utilizadas visando remover da corrente gasosa o mercúrio contido.

O processo utilizado para a limpeza do gás carregado com mercúrio, consiste na impregnação do carvão mineral, previamente cominuído a enxofre elementar. Portanto, sistemas de limpeza de gases, ou medidas de controle de emissões, devem ser considerados, de modo a submeter tais gases a um contato físico com carvão ativado para a retenção do mercúrio. No entanto, uma vez atingida a capacidade máxima de retenção de mercúrio um outro problema ambiental é introduzido visto que o carvão carregado com mercúrio poderá conter até 20% em peso de mercúrio, representando, pois, um problema adicional quanto à disposição final.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse estudo foi extrair o mercúrio adsorvido na superfície de um carvão ativado, utilizado no tratamento de gases de poços profundos, visando reciclar o mercúrio elementar extraído, bem como o carvão, após a sua reativação térmica. O processo consiste no eletrooxidação do carvão carregado com mercúrio num sistema reacional onde o material contendo mercúrio atua como anodo nesse sistema, que emprega uma solução de salmoura como eletrólito.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A eletrooxidação, foi o processo utilizado no tratamento desse resíduo contendo mercúrio permite a recuperação desse metal e a possibilidade de reciclagem do carvão. Como etapa preliminar, foi realizado um breve estudo voltamétrico, com eletrodo rotatório de carbono vítreo, visando elucidar o comportamento do mercúrio, na sua forma elementar ou iônica (HgCl_1^{2-}), durante o processo de descontaminação.

Nesse estudo uma varredura de potencial, em regime constante, foi realizada tendo como eletrólito uma solução 10^{-3} mol. dm^{-3} em mercúrio, na forma de HgCl_2 , e 1,0 mol. dm^{-3} em NaCl como eletrólito suporte. A velocidade de varredura de potencial aplicada foi de $0,050 \text{ V s}^{-1}$ sendo o potencial aplicado variado de 0,0 V(ECS), potencial inicial, a -1,0 V(ECS), potencial inferior, em seguida deslocado para +1,0 (ECS), limite superior de potencial e, então, de volta ao potencial inicial. Os ensaios voltamétricos foram realizados utilizando-se um potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research, Modelo 273-A, tendo como interface o cartão controlador GPIB STD-8410 e aquisição de dados feita pelo programa Research Electrochemistry Software 4.00 (1992), modelo 270/250 da EG&G Instruments. A célula utilizada nos ensaios voltamétricos pode ser visualizada na Figura 1, a seguir.

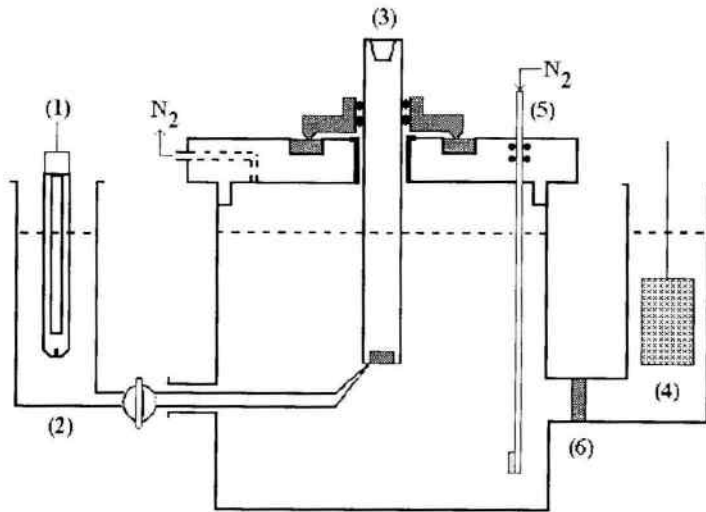


Figura 1 – Esquema da célula eletrolítica utilizada nos ensaios voltamétricos. (1) eletrodo de referência, (2) capilar de Luggin, (3) eletrodo de operação/trabalho, (4) contra-eletrodo de platina, (5) borbulhador de nitrogênio, (6) placa de vidro sinterizado.

O sistema reacional utilizado nos teste de eletrooxidação das espécies de mercúrio é aquele mostrado esquematicamente na Figura 2.

O sistema reacional mostrado acima, utilizado para a remoção eletrolítica de mercúrio de carvão ativado, consiste de uma célula eletrolítica composta de um compartimento central, onde repousa o carvão carregado com mercúrio elementar. Esse mercúrio está retido tanto mecanicamente, nos vazios da estrutura do carvão, como na forma de sulfeto de mercúrio (HgS), produto da reação do mercúrio elementar, presente na corrente de gás natural, com o enxofre elementar, originalmente presente no carvão (carvão HGR-P¹¹ da Calgon, carvão ativado impregnado com enxofre). O compartimento central anódico é isolado dos dois compartimentos catódicos por uma manta sintética de polipropileno visando isolar o leito de carvão dos catodos de titânio posicionados naqueles compartimentos. O eletrólito contido no reservatório de solução ($\text{NaCl } 1,0 \text{ mol. dm}^{-3}$) é bombeado, continuamente, através do compartimento anódico permeando a manta sintética e, em seguida, preenchendo os compartimentos catódicos e retornado para o reservatório de solução, configurando um modo contínuo de reciclagem de eletrólito.

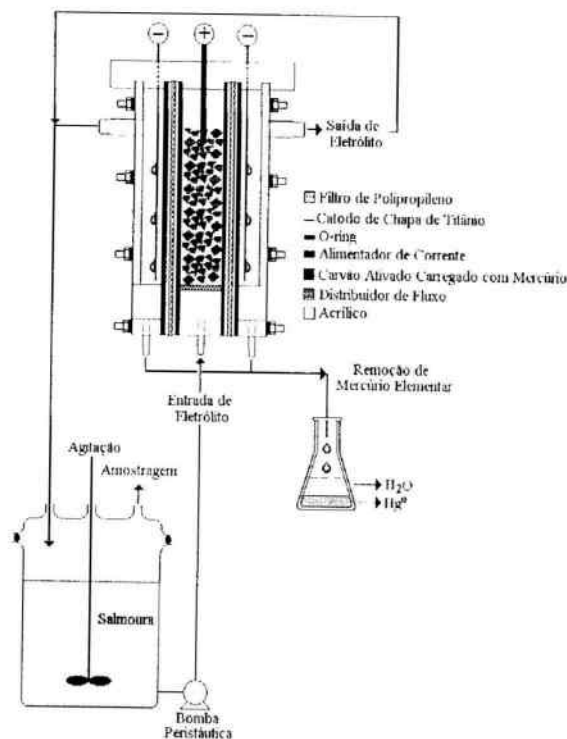


Figura 2 - Sistema reacional utilizado no tratamento eletrolítico do carvão carregado com mercúrio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O voltamograma da Figura 3 mostra importantes características:

- i. Um pico em $-0,47$ V(ECS) resultado da redução dos íons $HgCl_4^{2-}$ a mercúrio elementar, e
- ii. Um pico em $0,06$ V(ECS) resultado da oxidação do mercúrio elementar, produzido na varredura catódica, de volta a $HgCl_4^{2-}$, como mostra a reação a seguir:



Após atingir o pico catódico da redução dos íons $HgCl_4^{2-}$, o potencial é deslocado até $-1,0$ V(ECS) sem qualquer indicio de desprendimento de hidrogênio visto seu sobrepotencial catódico na superfície de mercúrio elementar, recém depositado, é superior ao de qualquer outro metal.

A grande separação dos picos ($\sim 0,5$ V) pode ser devido à irreversibilidade dos íons $HgCl_4^{2-}$ em se dissociarem como etapa que antecede à redução dos íons Hg^{2+} a mercúrio elementar. Isso significa que um lento processo de transporte de massa está ocorrendo.

O processo eletrolítico de tratamento do carvão, utilizando-se o sistema reacional da Figura 2, é dado início com o suprimento da corrente elétrica, com a oxidação dos íons cloreto na superfície anódica, ou seja, na superfície do carvão em tratamento:

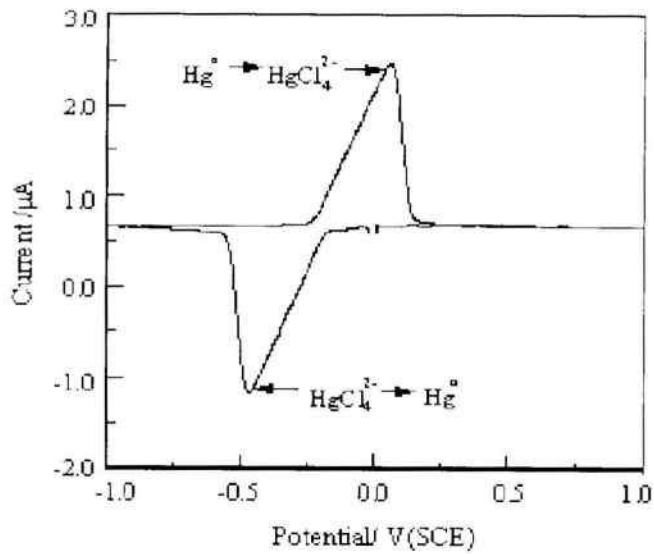


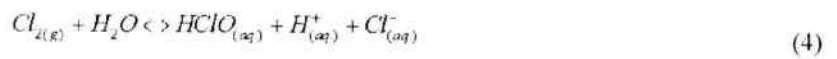
Figura 3 - Voltamograma cíclico gerado pela varredura de potencial de 0,0 V(ECS) a -1,0 V(ECS), em seguida a +1,0 V(ECS) e retornando a 0,0 V(ECS). $[HgCl_2]$ 10^{-3} M. $[NaCl]$ 0,5 M.



enquanto no catodo de titânio a água é, inicialmente, reduzida produzindo ions hidroxilas e hidrogênio gasoso:



Simultaneamente, ácido hipocloroso é gerado, no seio da solução, pela reação química do cloro gasoso, gerado no anodo, com a fase aquosa:

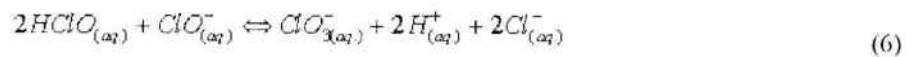


que se dissocia em ions hipoclorito e ions H^+ , reação essa diretamente dependente do pH. O poder de oxidação aumenta à medida em que o pH decresce visto que a geração do HClO é favorecida. A geração desse ácido é quase que 100% favorecida quando o pH decresce abaixo de 5.

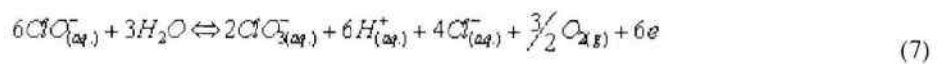


O ions H^+ reagem com os ions OH^- (reação 3) para formarem moléculas de água ($H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$).

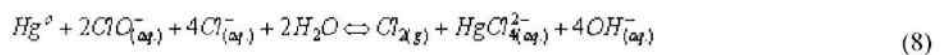
Com o decorrer do processo eletrolítico em discussão, a geração dos ions hipocloritos não mais aumenta como esperado devido à geração de ions clorato através da reação química:

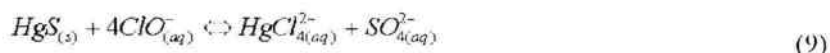


A geração de ions clorato pode ocorrer também eletroquimicamente através da seguinte reação anódica:



Com a produção das espécies cloradas (ClO^- , $HClO$, ClO_3^-), se inicia a oxidação do mercúrio elementar bem como do sulfeto de mercúrio, de acordo com as seguintes reações:





Uma vez produzidos, os ions $HgCl_4^{2-}$ são reduzidos na superfície catódica através da Reação 10 que mostra a redução predominante de mercúrio a partir de soluções contendo elevadas concentrações de ions cloreto. Para rastrear a concentração de mercúrio no carvão, durante o processo de eletrooxidação, amostras desse material foram retiradas a cada hora e enviadas para análise. Os resultados e condições experimentais dos testes de eletrooxidação são mostrados na Tabela I.



Tabela I- Condições experimentais e resultados dos testes de eletrooxidação após 4 horas de ensaio

Teste	Anodo* (Carvão + Hg) (kg)	pH (Solução)	Corrente (A)	Catodo	Extração Hg (%)	[Hg]** (ppm)
1	1,4	4	8,0	Titânio	70	2,95
2	1,4	4	8,0	Aço Inox	68	1,28
3	1,4	4	9,0	Titânio	88	3,76
4	1,4	4	10,0	Titânio	98	3,97

*Carvão ativado 8x16# (2,38mm).

**Concentração residual de mercúrio no eletrólito após tratamento do carvão.

Após remoção do mercúrio, do carvão ativado carregado com esse elemento, esse foi cuidadosamente lavado, para a remoção de espécies solúveis de mercúrio, foi observado que a área superficial específica era da ordem 8.050 m^2 , valor esse próximo da área superficial do carvão virgem, com o mesmo tamanho de partícula, que se encontra na faixa de 8.000 a 120.000 m^2 .

O procedimento de lavagem supracitado é, também, necessário para evitar a cristalização do cloreto de sódio residual na superfície do carvão alterando suas características superficiais.

5. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais permitem concluir que:

A escolha adequada de condições experimentais é possível reduzir, significativamente, a concentração de mercúrio no carvão ativado com alta eficiência de extração (>99%);

Foi possível reduzir a concentração de mercúrio do carvão a valores inferiores a 3,0 ppm, concentração essa não apropriada para descarte, indicando a necessidade de se estender o tempo de eletrólise;

A solução eletrólito deve ser reciclada ao processo de eletrooxidação, visto que possui alta salinidade e concentração residual de espécies mercuriais, em solução, inadequada para o descarte;

Considerando os baixos níveis de densidade de corrente obtidos no estudo voltamétrico, recomenda-se o uso de catodos com áreas superficiais expandidas, de modo a intensificar o transporte de massa visando melhorar o desempenho do reator.

É recomendável, durante o processo de eletrólise, manter o pH da solução eletrolítica na faixa de 4 a 6 para aumentar a taxa de dissolução do mercúrio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen, S.J, McKay, G. and Khader, K. Y. H, (1988). *J. Coll. Int. Sci.*, 126, 517-24.
 Allen, S.J McKay, G. & K. Y. H Khader, (1989). *J. Coll. Int. Sci.*, 45, 261-302.
 Moo-Young, M., "Waste Treatment and Recycling", *Int. Conf. Environ. Biotechnol.*, Hong Kong., 11.
 Sobral, L.G.S., Santos, R.L.C., Hempel, M. and Thöming, J., (1996). *The Electroleaching of Residues Containing Mercury: Part I: Kinetics Aspects*". (Proceedings of the III International Conference on Clean Technologies for the

Mining Industries, Santiago, Chile, May 15-17, 175.

Sobral, L.G.S and Barbosa, L.A.D., (1999). "Electrolytic Treatment of Mercury Loaded Activated Carbon From a Gas Cleaning System". 4th Brazil-Germany Workshop for Exchange in Environmental Sciences and Technology, Rio de Janeiro, Brasil, Março, 9 pp.

Yu, P. H. F., (1992). Waste Treatment and Recycling, Int. Conf. Environ. Biotechnol., Hong Kong, , 13.