



## **Controle da geração de drenagem ácida de minas na mineração de carvão com cinzas de termoeletrica**

**Machado, L. A.<sup>1</sup>, Schneider, I. A. H.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS ([luciana.machado@erechim.ifrs.edu.br](mailto:luciana.machado@erechim.ifrs.edu.br))

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul -UFRGS ([ivo.andre@ufrgs.br](mailto:ivo.andre@ufrgs.br))

### **Resumo**

A Drenagem Ácida de Mina (DAM) é proveniente da oxidação natural de materiais sulfetados quando em contato com o ar e com a água. Este problema atinge em alto grau a mineração de carvão, principalmente devido aos depósitos de rejeitos de carvão que contém uma alta concentração de pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Uma das tecnologias de controle da DAM consiste no método de aditivos alcalinos. Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar, em estudos de laboratório, o controle da DAM pela mistura de rejeitos de carvão com cinza de fundo de termoeletricas. O rejeito de carvão é proveniente de uma mineração de carvão situada em Butiá, RS. A cinza de fundo foi coletada na Usina Termoeletrica de Charqueadas, RS. Determinou-se o potencial de geração de acidez e o potencial de neutralização pelo método de contabilização de ácidos e bases. Posteriormente foram realizados ensaios cinéticos em células úmidas. Os resultados obtidos demonstram que o rejeito de carvão apresenta um teor de pirita suficiente para a geração de acidez. Contudo, os problemas ambientais podem ser evitados pela mistura do rejeito com cinza de fundo em uma proporção de 1:5. Os ensaios cinéticos demonstram que, nesta condição, são minimizados os efeitos da drenagem ácida de minas. Desta forma, o uso de cinza de fundo como resíduo alcalino é uma alternativa viável para o controle da geração de DAM em minerações de carvão.

Palavras-chave: Drenagem ácida de minas. Rejeitos de carvão. Cinzas de fundo.

Área Temática: Tema 6 – Tecnologias Ambientais

### **Abstract**

*The Acid Mine Drainage (AMD) is generated from the natural oxidation of sulfide materials in the presence of air and water. This problem occurs in coal mining due the high concentrations of pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) in coal tailings. The aim of this study was to evaluate, at laboratory scale, the control of AMD by providing a controlled mixture of bottom ash from coal combustion with coal wastes. The coal wastes were obtained from a coal mine located in Butiá-RS. The bottom ash was collected from the Thermoelectric Plant of Charqueadas, RS. It was determined the acid generation potential and neutralization potential of both materials. Kinetic tests were carried out in humidity cells. The results showed that the coal waste presents a sulfur content that generates acidity. However, environmental problems can be avoided by mixing the waste with bottom ash in a mass ratio of 1:5. The kinetic assays showed that, in this condition, the effects AMD are minimized. It is possible to conclude that the use of bottom ash as alkaline additive is a viable alternative for controlling the generation of DAM in coal mining.*

*Key words: Acid mine drainage. Coal waste. Bottom ash.*

*Theme Area: Item 6 - Environmental Technology*



## 1 Introdução

A mineração é um dos setores básicos da economia do país, contribuindo de forma decisiva para o bem estar e a melhoria da qualidade de vida. Assim, é fundamental que seja operada com responsabilidade social, visando principalmente a conservação do meio ambiente.

Os processos de extração e beneficiamento na mineração geram uma grande quantidade de resíduos. O mais preocupante é decorrente da drenagem ácida de minas (DAM), a qual resulta de reações químicas de sulfetos metálicos na presença de ar e água. Este tipo de reação é comum em áreas de mineração de carvão, uma vez que a pirita e a marcassita (ambos  $\text{FeS}_2$ , porém em formas cristalinas distintas) são encontrados nas jazidas de carvão. Os poluentes da DAM afetam a qualidade da água baixando o seu potencial hidrogeniônico (pH), reduzindo a alcalinidade natural, aumentando a dureza total e acrescentando quantidades indesejáveis de ferro, manganês, alumínio, sulfatos e, eventualmente, outros metais pesados. Estas fontes permanecem ativas por décadas e até mesmo por séculos após a sua produção (DE LUCA, 1991; KONTOPOULOS, 1998).

A disposição inadequada de rejeitos e estéreis de mineração de carvão com potencial de geração de DAM é um dos problemas ambientais enfrentados pela indústria da mineração e termoeletrica no sul do país, especialmente no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Esta é uma questão bastante séria e vem requerendo estudos no sentido de encontrar soluções que venham minimizar os danos causados ao meio ambiente.

No estado do Rio Grande do Sul, materiais alcalinos são empregados em depósitos de rejeitos de carvão para minimizar a geração de DAM, método este conhecido como “controle da DAM por aditivos alcalino” (DOYE e DUCHESNE, 2003; KONTOPOULOS, 1998; MACHADO e SCHNEIDER, 2008). Tendo em vista a minimização e reaproveitamento de resíduos, a cinza de termoeletrica, pode ser uma alternativa a ser empregada como aditivo alcalino no controle da DAM.

A aplicação da técnica de adição de resíduos alcalinos pode ser avaliada em laboratório através de ensaios estáticos pelo método de contabilização de ácidos e base (*acid-base accounting method* - ABA) e cinéticos (EPA, 1994). Os ensaios estáticos permitem quantificar a relação exata entre resíduos alcalinos e rejeitos de mineração para que ocorra a neutralização. Os ensaios cinéticos permitem avaliar a evolução do processo de geração de acidez.

Portanto, a DAM é um problema ambiental, não exclusivo, mas comumente associado à mineração do carvão e decorrente da oxidação de sulfetos, como a pirita, presente nos estéreis e rejeitos da mineração. A cinza derivada da queima do carvão em termoeletricas constitui um resíduo alcalino, de utilização ainda limitada, mas que apresenta potencial de neutralização da acidez. Desse modo, este trabalho objetiva estudar a utilização de cinza de fundo de termoeletrica em combinação com rejeito de carvão para neutralização e prevenção da DAM.

## 2 Material e Métodos

Para a realização dos ensaios estáticos e cinéticos, coletou-se uma amostra de rejeito de carvão na planta de beneficiamento, por jigagem, do carvão da Mina do Recreio, localizada no município de Butiá-RS. O material alcalino empregado foi a cinza de fundo da Usina Termoeletrica de Charqueadas, localizada em Charqueadas-RS. As coletas foram feitas de forma composta, segundo a norma da NBR 10007 (ABNT, 2004).

A caracterização do rejeito de carvão foi feito com base na análise elementar, análise imediata, poder calorífico superior e teor de enxofre. O poder calorífico superior foi determinado em bomba calorimétrica, seguindo a metodologia D-5865 (ASTM, 2004). A



análise de cinzas foi realizada pela queima de 1,0 grama de carvão, por 1 hora a 800°C, em mufla, conforme NBR 8289 (ABNT, 1983a). A matéria volátil foi determinada pela queima de 1,0 grama de amostra, por 5 minutos, a 950°C em mufla, seguindo a NBR 8290 (ABNT, 1983b). O enxofre total foi analisado via instrumental no equipamento Leco SC 457. As formas de enxofre sulfático e pirítico foram determinadas por procedimentos titulométricos, normatizados pela ISO 157 (1996). Os valores obtidos foram corrigidos em relação ao teor de umidade, medida pela secagem de 1,0 grama de amostra por 1 hora a 110°C, conforme a norma NBR 8293 (ABNT, 1983c).

A geração de acidez ou alcalinidade medida inicialmente pelo teste do pH em pasta. A determinação do pH em pasta tem por objetivo dar uma ideia geral da acidez ou alcalinidade do material (SOBEK et al., 1978), as quais serão comprovadas através dos ensaios estáticos e cinéticos.

Os ensaios estáticos foram realizados pelo método de contabilização de ácidos e bases, tanto pelo método tradicional como o modificado. O objetivo foi determinar o balanço entre a produção de acidez e consumo de acidez (neutralização), pelos componentes minerais da amostra (SOBEK et al, 1978; EPA, 1994).

Pelo método ABA tradicional, a determinação do potencial de geração de acidez (AP) foi realizada a partir da análise de enxofre total. Para a determinação do pontencial de neutralização (NP), o procedimento consistiu em submeter a amostra a uma solução ácida (com o volume e concentração determinados pelo teste *fizz*) e aquecer a 90°C para consumir os minerais neutralizantes. Após, titulou-se a solução ácida com NaOH (com a mesma concentração do ácido) até pH 7,0. O potencial de neutralização, em kg CaCO<sub>3</sub>/t de amostra, foi calculado.

Para o método ABA modificado a metodologia empregada foi semelhante a do ABA tradicional, com as seguintes modificações: a determinação do AP foi realizada a partir da análise de enxofre pirítico, e a determinação do NP foi feita através de uma digestão ácida longa (24 horas) à temperatura ambiente. A titulação ocorreu até o pH 8,3.

A determinação destes dois fatores, AP e NP, permitiu calcular o potencial de neutralização líquido (NNP = NP – AP) e a razão do potencial de neutralização (NPR = NP/AP). O NNP pode ser positivo ou negativo, sendo que valores de NNP menores que – 20 (kg CaCO<sub>3</sub>/t) indicam a formação de ácido; valores maiores do que + 20 (kg CaCO<sub>3</sub>/t) indicam que não haverá a formação de ácido e valores entre – 20 e + 20 (kg CaCO<sub>3</sub>/t) indicam que é difícil prever o seu comportamento, sendo necessário outros ensaios para a predição de DAM. Com relação a NPR, valores menores 1:1 indicam a provável geração de DAM; valores entre 1:1 e 2:1 indicam a possível geração de DAM; valores entre 2:1 e 4:1 indicam que a DAM não é esperada e valores de NPR maiores que 4:1 indicam que não será gerada a DAM.

Os estudos cinéticos foram realizados pelo método de células úmidas, *Humidity Cell Test*, conforme procedimento D 5744 (ASTM, 1996). O teste consistiu em colocar uma amostra de aproximadamente 1000 gramas com granulometria inferior a 6,3 mm em um frasco fechado onde foi injetado e retirado ar. O ciclo foi efetuado pela exposição das amostras por três dias ao ar seco, três dias ao ar úmido e um dia para lavagem em água (1000 mL de água destilada). O período de teste aplicado foi de 20 semanas, iniciando na semana zero. Após a lavagem, o lixiviado foi coletado e analisado: pH, acidez, ferro, alumínio, manganês, zinco, sulfato e condutividade. Todas as análises foram realizadas conforme procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

O experimento contou com três células, todas com o mesmo tamanho. Na primeira célula foi colocado 1000 gramas de rejeito de carvão da Mina do Recreio (RC), na segunda célula 1000 gramas de cinza de fundo da Usina Termoelétrica de Charqueadas (CZ) e na



terceira célula uma mistura dos materiais, 824 gramas de cinzas de fundo e 176 gramas de rejeito de carvão (RC + CZ).

### 3 Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta o resultado das análises do rejeito de carvão em base seca. Pode-se observar que o rejeito apresenta em média cerca de 68,7% de cinzas. O teor de enxofre total é de 4,78% e o teor de enxofre pirítico é de 3,20%, %, valor bastante alto em relação ao teor de enxofre total. Pode-se observar que estes dados são coerentes com o rejeito de carvão da mesma Mina estudado por Féris et al. (2001), que apresentava 75,2% de cinzas 6,6% de enxofre total.

Tabela 01 – Resultados das análises do rejeito de carvão.

Poder Calorífico Superior (kcal/kg)	Análise imediata (%)		Formas de S (%)			
	Cinza	Matéria Volátil	S <sub>Total</sub>	S <sub>Pirítico</sub>	S <sub>sulfático</sub>	S <sub>Orgânico</sub>
1380,00	68,70	17,90	4,78	3,20	1,40	0,18

O resultado do pH em pasta de 2,56, indica a tendência do rejeito de carvão em gerar ácido. As principais propriedades relacionadas aos ensaios estáticos para a determinação do potencial de geração de acidez dos materiais estão discriminadas na Tabela 2. Os valores de NNP e NPR obtidos para o rejeito de carvão pelo método ABA tradicional foram -148,13 kg CaCO<sub>3</sub>/t e 0,01, respectivamente. Os valores obtidos pelo método ABA modificado foram de 100,00 kg CaCO<sub>3</sub>/t e 0,00. Assim, os valores de NNP e NPR indicam que o material é gerador de DAM na presença de ar e água, confirmando o resultado do pH em pasta.

Tabela 02 – Resultados de ensaios estáticos para o rejeito de carvão e cinza de fundo

ABA <sub>tradicional</sub>	S <sub>Total</sub>	AP (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	NP (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	NNP	NPR
Rejeito de carvão	4,78	149,37	1,25	-148,13	0,01
Cinza de fundo	0,28	8,75	26,37	17,62	3,01
ABA <sub>modificado</sub>	S <sub>Pirítico</sub>	AP (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	NP (kg CaCO <sub>3</sub> /t)	NNP	NPR
Rejeito de carvão	3,20	100,00	0,00	-100,0	0,00
Cinza de fundo	0,00	0,00	9,72	9,72	-

O pH em pasta das cinzas de fundo indicaram um valor de 8,37. O NP das cinzas de fundo são baixos quando comparados com o AP do rejeito de carvão. Assim, a neutralização da geração de acidez pode ser somente esperada com a adição, para cada uma parte de rejeito de carvão 5 partes de cinzas.

Os ensaios cinéticos foram realizados com uma célula contendo rejeito de carvão, outra contendo cinzas de termoeletrica e outra com uma mistura dos dois materiais. A proporção foi de 1:5 (rejeito de carvão:cinzas de fundo). Os resultados das análises do lixiviado dos ensaios cinéticos estão apresentados nas Figuras 1 a 4.

Para o rejeito de carvão, pode-se observar que o pH da água lixiviada foi baixo no decorrer das 20 semanas, variando entre 2,6 a 1,3. O lixiviado da célula contendo apenas rejeito de carvão apresentou alta concentração de sulfato, ferro e condutividade. As concentrações de ferro e sulfato no lixiviado, dois produtos diretos da oxidação da pirita, apresentaram um comportamento similar, na semana zero a concentração de sulfato e ferro no lixiviado foi alta, mostrando que a pirita já estava parcialmente oxidada (decorrente de operações de beneficiamento, armazenamento e transporte), nas semanas 1 a 6 os valores se mantiveram mais baixos, voltando a subir a partir da semana 7. Os demais elementos metálicos, lixiviados a partir da matéria mineral, como o alumínio, manganês e zinco, tiveram um comportamento distinto. Apresentam valores mais altos nas primeiras lixiviações,



decrecendo com o decorrer das semanas. As maiores concentrações foram observadas para o alumínio, seguido do manganês e zinco.

Na água lixiviada da célula contendo somente cinza de fundo da termoeétrica o pH variou de 6,0 e 8,9, durante as 20 semanas. A acidez do lixiviado foi também muito baixa. Em relação as concentrações de metais (Fe, Al, Mn e Zn), a concentração no lixiviado, em todo o experimento, foi próxima a zero. A liberação de sulfatos também foi praticamente nula.

Na mistura de rejeito de carvão com a cinza de fundo, verificou-se que a neutralização foi atingida, uma vez que o pH do lixiviado ficou entre 6,5 e 8,5. Com relação a acidez da mistura, obteve-se um comportamento semelhante com o lixiviado da célula contendo apenas cinzas. A liberação de metais (Fe, Al, Mn e Zn) no lixiviado da célula com a mistura dos materiais foi muito baixa e em muitas semanas não detectada pelo método de análise. Isso reflete a baixa solubilidade dos metais em ambientes neutros e alcalinos. A liberação de sulfato ocorreu nas cinco primeiras semanas do experimento com valores de 3000, 1049, 844, 312 e 411 mg L<sup>-1</sup>. Nas semanas seguintes os resultados obtidos ficaram abaixo de 80 mg L<sup>-1</sup>, com exceção para a semana 13 que foi de 181 mg L<sup>-1</sup>. Quanto a condutividade do lixiviado da mistura dos materiais, os maiores valores ocorreram nas duas primeiras semanas (4720 e 2000 μS cm<sup>-1</sup>), depois os valores diminuíram e estabilizaram-se na faixa de 331 a 335 μS cm<sup>-1</sup>.

Figura 1 – Resultado do pH e acidez dos ensaios cinéticos nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeétrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeétrica (RC + CZ)

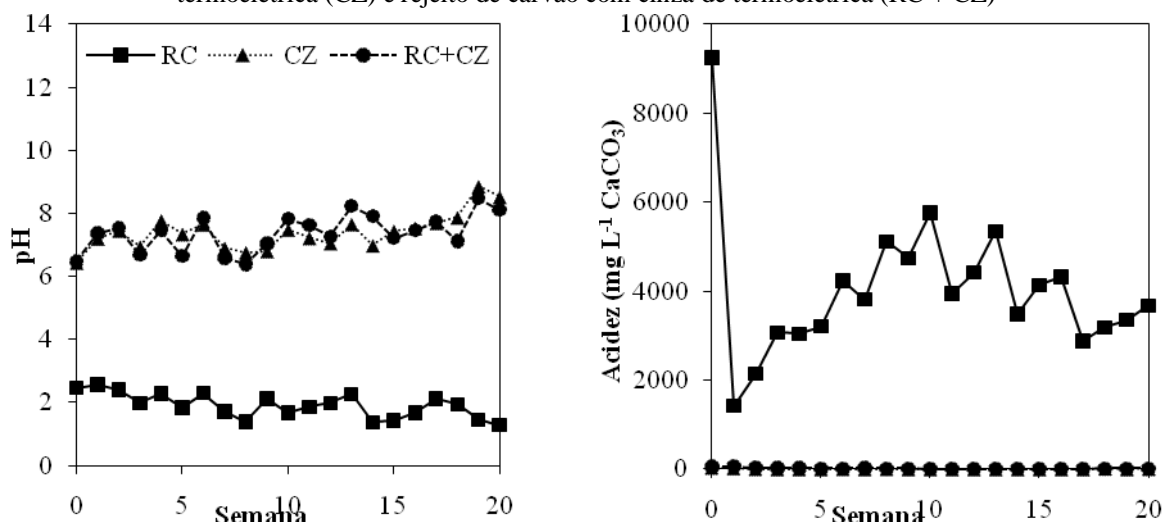




Figura 2 – Resultado da concentração de ferro e alumínio dos ensaios cinéticos nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)

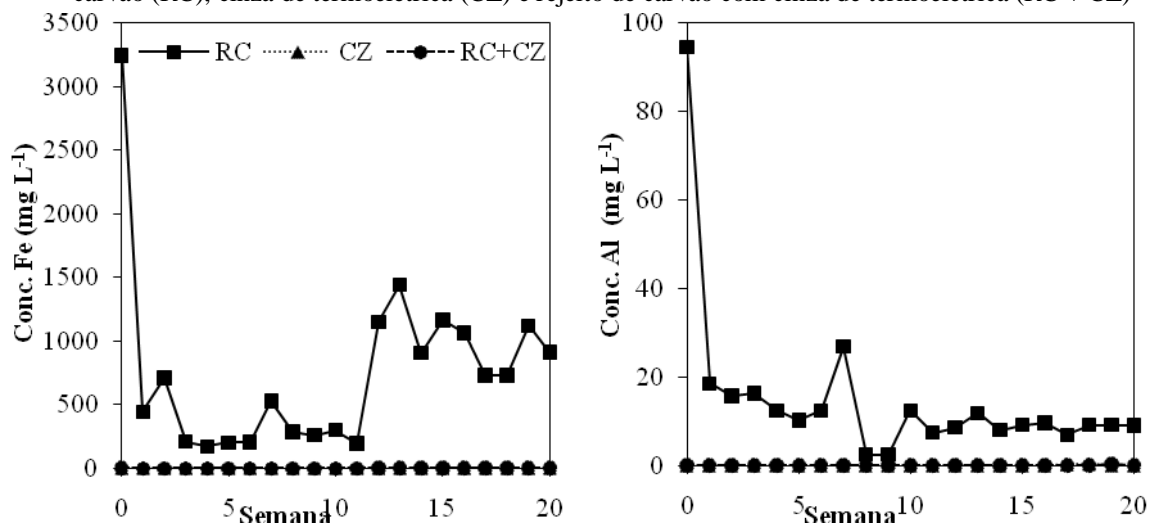


Figura 3 - Resultado manganês e zinco dos ensaios cinéticos nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)

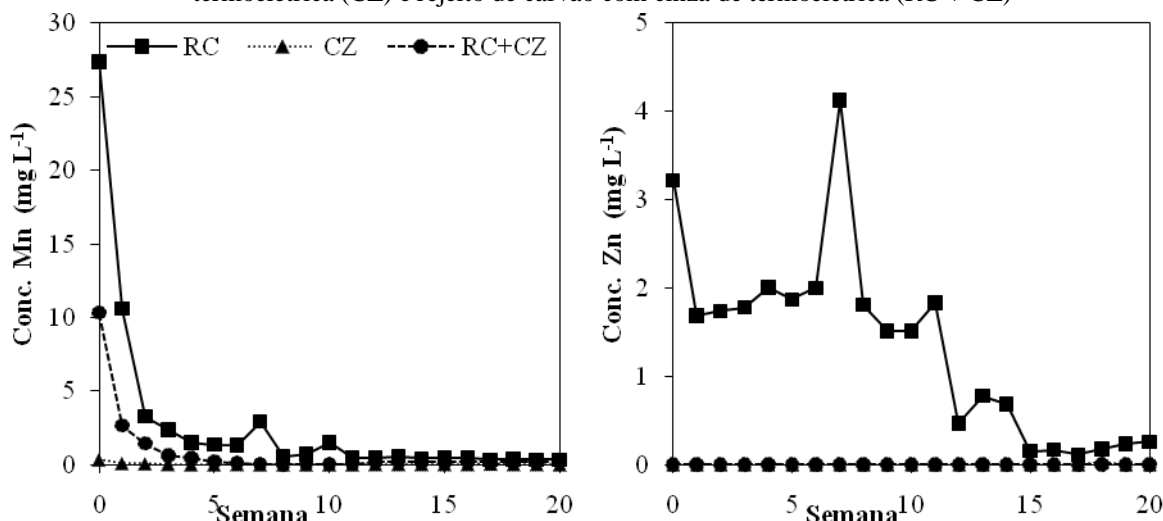
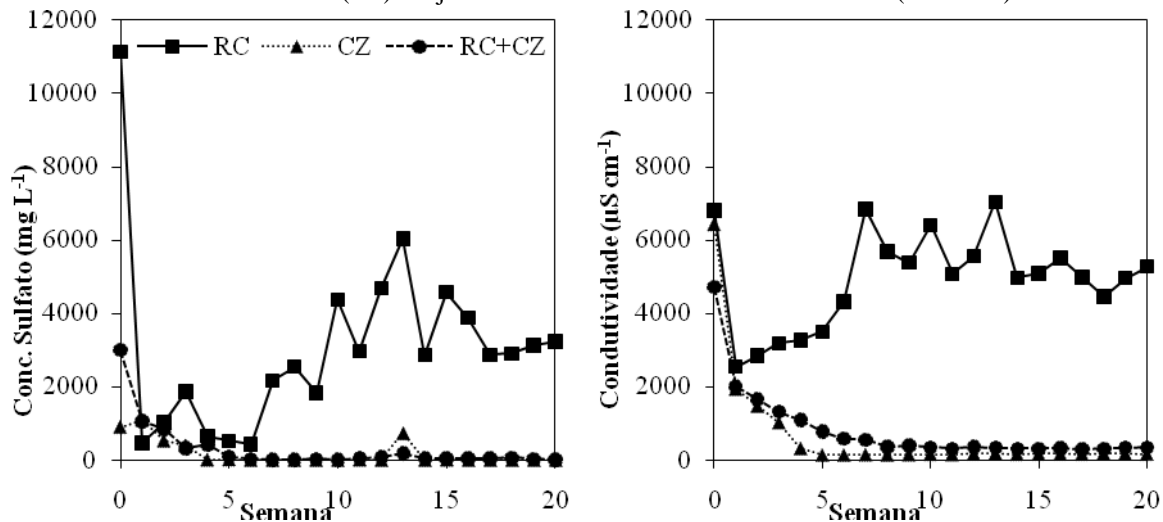


Figura 4 – Resultado sulfato e condutividade ensaios cinéticos nos lixiviados do rejeito de carvão (RC), cinza de termoeletrica (CZ) e rejeito de carvão com cinza de termoeletrica (RC + CZ)





De forma geral, foi verificado através dos ensaios cinéticos que a maioria dos elementos analisados no lixiviado apresentaram mobilidade mais elevada no lixiviado da célula do rejeito de carvão, sugerindo um potencial poluidor mais significativo deste resíduo em relação ao lixiviado da célula com somente cinza ou com o lixiviado da célula com a mistura de rejeito com cinza.

#### 4 Conclusões

O foco deste trabalho foi o de evitar a formação DAM, de forma a prevenir e reduzir os impactos causados ao meio ambiente. Por essa razão, é de fundamental importância o conhecimento de métodos de prevenção. Na presente pesquisa foi avaliado o potencial de acidez e o potencial de neutralização de amostras de rejeito de carvão e de cinza de fundo de termoeletrica. Nos estudos realizados, os ensaios estáticos de contabilização de ácidos e bases demonstraram que as amostras de rejeitos de carvão da Mina do Recreio têm potencial de geração de acidez, com valores de NNP obtidos pelo método ABA tradicional e pelo método ABA modificado -149,4 e -100,0 kg CaCO<sub>3</sub>/t, respectivamente. A cinza de fundo de termoeletrica possui um potencial de neutralização, com um NNP medido em 17,6 e 9,7 kg CaCO<sub>3</sub>/t medido pelo método ABA tradicional e método ABA modificado, respectivamente, podendo ser utilizados como material alcalino para evitar a DAM. Os ensaios cinéticos realizados em células úmidas comprovaram que o rejeito de carvão gera DAM. O lixiviado produzido apresentou valores de pH abaixo de 2,6. Os ensaios cinéticos conduzidos nas células úmidas somente com cinza de fundo de termoeletrica demonstraram que este é um material bastante inerte. O lixiviado apresentou valores de pH constante e próximos a neutralidade, quanto a concentração de metais (Fe, Al, Mn e Zn), sulfato e condutividade observou-se uma tendência em diminuir com o tempo, comprovando ser um bom material alcalino para o controle da DAM. Os ensaios cinéticos realizados com a mistura de rejeito de carvão com cinza de fundo (proporção 1:5) demonstraram que foi possível a prevenção da geração da DAM. O lixiviado, durante as 20 semanas do ensaio, apresentou um pH neutro, baixa concentração de sulfatos bem como reduzida condutividade. Finalmente, pode-se enfatizar que os ensaios estáticos e cinéticos empregados neste trabalho apontam para uma solução plausível no sentido de se reduzir à geração de DAM nos depósitos de rejeito de carvão. Trata-se de medida de prevenção com resíduo alcalino, como a cinza de fundo de termoeletrica, que provavelmente terá menor custo quando comparada com outros métodos de tratamento.

#### 5 Referências

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. Ed. Washington D.C: APHA-AWWA-WEF, 2005. 1134 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL - ASTM. **ASTM D 5744: standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell**. 1996, 13 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL - ASTM. **ASTM D 5865: standard test method for gross calorific value of coal and coke**. 2004, 9p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 8289: determinação do teor de cinza**. Rio de Janeiro: 1983a. 4p.



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 8290: determinação do teor de matéria volátil**. Rio de Janeiro: 1983b. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 8293: determinação de umidade**. Rio de Janeiro: 1983c. 6p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **EPA 530-R-94-036**. Acid Mine Drainage Prediction. 1994. 48p. (Technical Document).

FÉRIS, L.A., FLORES, J.A., SCHNEIDER, I.A.H., RUBIO, J. Sorption of metals on a coal beneficiation tailing material. I: characterization and mechanisms involved. **Coal Preparation**, v.21, p.235-248, 2001.

INDÚSTRIA CARBONÍFERA RIO DESERTO LTDA. **Análise do potencial de acidificação e de neutralização em rejeitos do beneficiamento do carvão mineral da região carbonífera**. Relatório Técnico Empresas Rio Deserto, Criciúma, SC, 2004. 58p. (Relatório Técnico).

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **ISO 157: hard coal: determination of forms of sulfur**. 1996. 15p.

KONTOPOULOS, A. Acid mine drainage control. In: CASTRO, S.H. et alii. (Eds.). **Effluent treatment in the mining industry**. Chile: University of Concepción, 1998. p. 57-118

LILGE, D.S, HAHN, M.B., SCHNEIDER, I.A.H., SILVA, G.S.R., GOMES, K.M.S., GOMES, C.J.B. Ensaio estático e cinético na previsão da drenagem ácida de minas na mineração de carvão no sul do Estado de Santa Catarina, RS - Brasil. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 21. **Anais...**Natal, 2005. CD ROM.

MACHADO, L. A.; SCHNEIDER, I. A. H. Ensaio estático e cinético para a prevenção da geração de drenagem ácida de minas da mineração de carvão com escória de aciaria. **REM-Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 3, 2008. p. 329-35.

SKOUSEN, J., ROSE, A., GEIDEL, G., FOREMAN, J., EVANS, R., HELLIER, W. **A handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage**. West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center, 1998. 132p.

SOBEK, A.A., SCHULLER, W.A., FREEMAN, J.R., SMITH, R.M. **Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils**, EPA 600/2-78-054, 1978. 203p.