

MELHORIA DA QUALIDADE DO ÓXIDO DE FERRO PRODUZIDO NA REGENERAÇÃO DE HCL*

Jean Viana Bahia¹
Marcos Natanael Marinho²

Resumo

O óxido de ferro produzido nas Plantas de Regeneração de HCl da Usiminas, Usina de Ipatinga, é comercializado como coproduto para diferentes aplicações. Um dos requisitos de qualidade do óxido é o teor de cloreto abaixo de 0,30%. Nesse contexto, foi realizado um estudo de pesquisa e desenvolvimento visando à melhoria da qualidade do óxido de ferro, por meio de adequações de parâmetros operacionais das plantas baseados em balanços de massa. Os resultados destes balanços mostraram que o excesso de ar tem considerável influência sobre a quantidade de cloreto no óxido, considerando que os demais parâmetros das plantas estejam ajustados adequadamente. Quando o excesso de ar é muito elevado, gera-se óxido de ferro de boa qualidade. No entanto, existe a possibilidade de emissão de Cl₂ para a atmosfera devido à ocorrência de reações paralelas indesejáveis. Caso o excesso de ar seja muito reduzido, não há problemas com emissão de Cl₂, mas o teor de cloreto no óxido de ferro aumenta. Portanto, o excesso de ar deve estar em uma faixa de valores adequada para gerar óxido de ferro de boa qualidade sem comprometer o meio ambiente. Calculou-se que o excesso de ar ideal varia entre 16% e 18% para as condições estudadas.

Palavras-chave: Regeneração de HCl; Óxido de ferro; Cloreto; Balanço de massa.

IMPROVEMENT OF IRON OXIDE QUALITY PRODUCED IN HCL REGENERATION

Abstract

The iron oxide produced by the Usiminas' HCl Regeneration Plants in Ipatinga is sold as co-product to different applications. One of the quality requirements of the oxide is the chloride content below 0,30%. In this context, it was carried out a research and development study aiming to improve the iron oxide quality by adjustments of plants' operational parameters based on mass balances. The mass balances results showed the air excess has considerable influence on the chloride content in the oxide, considering that the other plants parameters are correctly adjusted. When the air excess is too high, iron oxide of good quality is generated. However, there is the possibility of Cl₂ emission to atmosphere because the occurrence of undesirable parallel reactions. If air excess is too low, there is no problem with Cl₂ emissions, but the chloride content of the iron oxide increases. Therefore, the air excess must be in a range of appropriate values to generate iron oxide of good quality without sacrificing the environment. It was calculated that the ideal air excess is between 16 and 18% for the studied conditions.

Keywords: HCl regeneration; Iron oxide; Chloride; Mass balance.

¹ Engenheiro Químico, Pesquisador, Centro de Tecnologia Usiminas, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Engenheiro de Produção Sênior, Laminação a Frio, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As Plantas de Regeneração de HCl tem como objetivo principal regenerar o ácido usado proveniente das decapagens a ácido clorídrico, deixando-o em condições de ser retornado para a decapagem. O processo mais comumente utilizado para regeneração de HCl é a pirohidrólise em reator do tipo *spray roaster* (figura 1) [1,2].

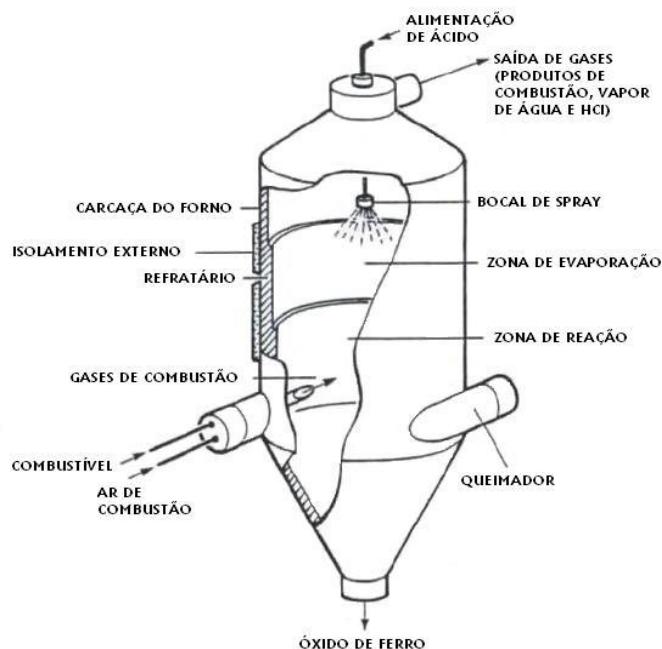
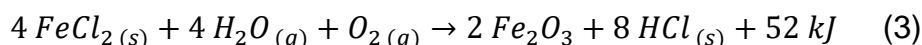
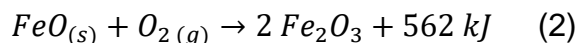
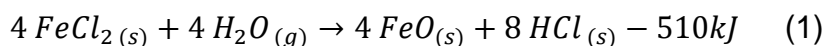


Figura 1. Reator do tipo *spray roaster*, usado para regeneração de HCl por pirohidrólise [3].

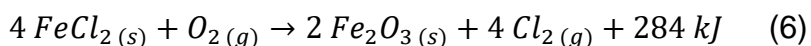
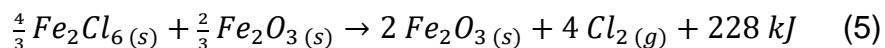
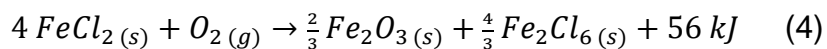
A pirohidrólise é definida como a quebra de ligações químicas pela água em temperatura elevada. No caso da regeneração de ácido clorídrico, ocorre uma decomposição térmica de cloretos metálicos em presença de vapor d'água e oxigênio, originando óxidos metálicos e ácido clorídrico (HCl) gasoso [3]. A pirohidrólise do $FeCl_2$, principal cloreto presente no ácido usado da decapagem a ácido clorídrico, ocorre em duas etapas conforme as equações (1) e (2) [3-7]. A reação global é dada pela equação (3). Os valores de entalpia envolvidos são para a reação a 27°C (300 K) [3].



Nesta reação, a água é proveniente do próprio ácido usado que é injetado no reator, e o oxigênio da combustão que ocorre com excesso de ar. A razão molar entre o vapor d'água e o oxigênio dentro do reator deve ser de pelo menos 4 para que as reações ocorram [4-7].

Dependendo das condições do reator, algumas reações paralelas e indesejáveis podem ocorrer. Uma destas reações paralelas é a de formação do cloro molecular

(Cl₂), composto indesejável devido a seus impactos ao meio ambiente. Esta reação também acontece em duas etapas, dadas pelas equações (4) e (5), sendo a reação global dada pela equação (6) [4].



As duas etapas são muito exotérmicas, ou seja, são favorecidas a baixas temperaturas quando há excesso de oxigênio (razão entre o vapor de água e o oxigênio menor que 4 ou entre o FeCl₂ e o oxigênio também menor que 4). Portanto, é importante estabelecer um excesso de ar suficiente para ocorrência da reação da equação (5), mas não em valores que favoreçam a formação do Cl₂ por meio da equação (6), mantendo as temperaturas adequadas no reator.

Os pontos de fusão e ebulição do FeCl₃ anidro são, respectivamente, 304°C e 315°C. Devido à volatilidade deste composto, em reatores convencionais, que operam a altas temperaturas, não há tempo de retenção suficiente para que a decomposição em Fe₂O₃ ocorra, acarretando numa baixa eficiência desta conversão [3].

No reator *spray roaster*, o óxido de ferro gerado é retirado por baixo do reator e o HCl gasoso segue para os outros equipamentos da planta e é recuperado em uma coluna de absorção entrando em contracorrente com água.

Na Usina de Ipatinga da Usiminas há 3 plantas de regeneração de HCl, todas elas com reator *spray roaster* operando com Gás Natural (GN) como combustível. O óxido de ferro produzido nestas plantas é comercializado como coproduto. No entanto, este óxido pode ser produzido com uma qualidade que não atenda aos requisitos dos principais clientes, dificultando sua comercialização. Para evitar este problema, houve necessidade de se estabelecer as melhores condições operacionais das Plantas de Regeneração de HCl para obter óxido de ferro de qualidade adequada, principalmente com relação ao teor de cloreto no óxido. Além disso, a presença de teor elevado de cloreto no óxido de ferro representa uma queda de rendimento na regeneração do HCl.

Portanto, para assegurar a qualidade do óxido de ferro, foram estudados parâmetros operacionais das plantas visando obter suas melhores condições. Dentre os parâmetros, este trabalho focou especificamente na influência do excesso de ar no teor de cloreto no óxido de ferro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados balanços de massa na Planta 1 para duas condições experimentais extremas de excesso de ar, 4,1% e 31,9%, visando avaliar o efeito desta variável no teor de cloreto no óxido de ferro e na formação de Cl₂. Posteriormente foi calculado o excesso de ar ideal para cada uma das condições empregadas para a obtenção de óxido de boa qualidade reduzindo a formação de Cl₂.

Foi aplicada uma metodologia para cálculo de balanço de massa para o reator da Planta 1, visando entender como é o fluxo de espécies químicas envolvidas nas reações e avaliar se as condições dentro do reator são favoráveis à ocorrência da

reação principal, dada pela equação (3). O volume de controle 1, apresentado na figura 2, foi o usado para a realização dos balanços de massa, e, deste modo, foram relacionadas as correntes de entrada e saída deste volume na tabela 1. Foram realizados balanços de massa nos volumes de controle 2, 3 e 4 visando a determinação da composição química da corrente de gás exausto do reator. Na sequência é explicado como foram determinadas as composições químicas e vazões de cada uma das correntes relacionadas.

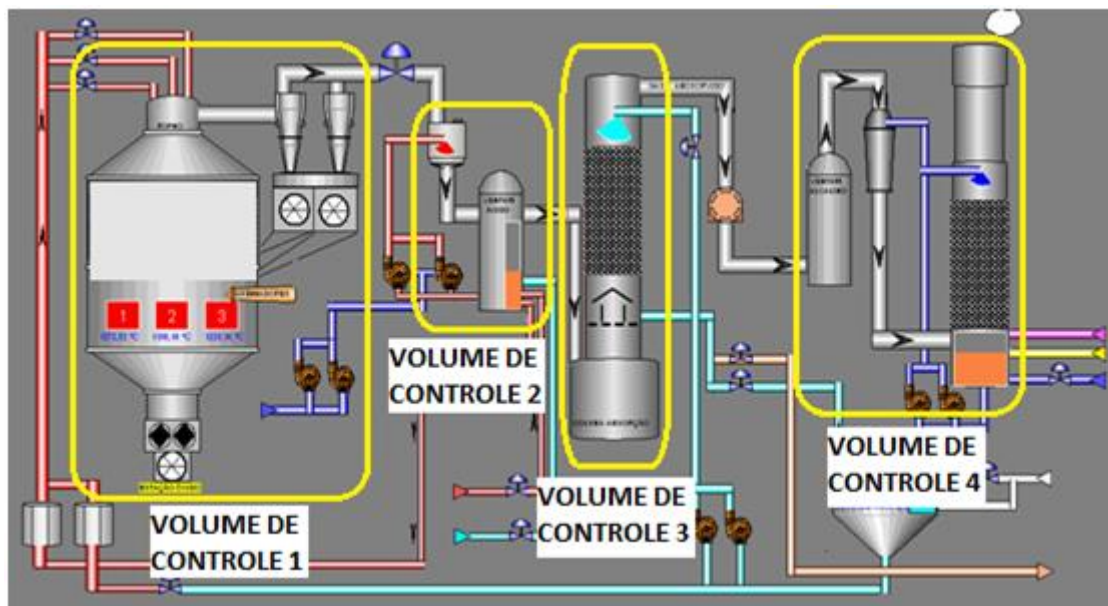


Figura 2. Volumes de controle considerados para a realização dos balanços de massa.

Tabela 1. Correntes de entrada e saída consideradas para os balanços de massa.

Entradas	Saídas
Ar de combustão	Gás exausto do reator
Combustível (Gás Natural)	Óxido de ferro produzido
Ácido usado pré-concentrado	

2.1 Ar de combustão

Para o cálculo do balanço de massa, considerou-se o ar com composição química de 79% em volume de N_2 e 21% em volume de O_2 , ambos em base seca. Utilizando a umidade relativa do ar atmosférico, foi determinado o teor de água no ar de combustão. As vazões de ar por queimador para o período considerado nos balanços foram obtidas no sistema de registro de dados de processos da Usiminas. Estes valores foram somados para se obter a vazão total de ar.

2.2 Combustível (GN)

A composição química do GN utilizada foi a informada pela empresa fornecedora nos dias considerados para os balanços. A vazão total de GN para o período considerado nos balanços foi obtida através do sistema de registro de dados de processos.

2.3 Ácido usado pré-concentrado

Em relação à solução de alimentação no reator (ácido usado pré-concentrado), foram retiradas amostras no início, no meio e no fim do período do balanço, entre o

pré-concentrador e os bicos *spray* (nas caixas de pressão), para determinação dos teores de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- e H^+ . Além disso, foi determinada a massa específica das amostras necessária para se calcular as vazões mássicas horárias de cada espécie a partir da vazão volumétrica do ácido.

A vazão de alimentação no reator, que não é medida, foi estimada a partir da vazão de alimentação de ácido usado no pré-concentrador. Esta vazão é obtida através da alteração nos níveis dos tanques de armazenamento de ácido usado. Para se estimar a vazão de alimentação no reator, comparou-se a composição do ácido que entra no pré-concentrador com a do ácido que está saindo. Para isto, coletaram-se amostras no tanque de alimentação da planta que estava sendo usado, nos mesmos momentos da amostragem do ácido usado pré-concentrado, conforme explicado anteriormente, e realizou-se as mesmas análises químicas. Calculou-se a quantidade de água e HCl que foi evaporada ou absorvida para atingir a concentração de saída. A partir destes valores, calculou-se a vazão de ácido pré-concentrado (V_{APC}) no reator subtraindo ou somando a quantidade evaporada ou absorvida de HCl (V_{HCl}) e de água ($V_{\text{Água}}$) da vazão de entrada de ácido usado no pré-concentrador (V_U), conforme equação .

$$V_{APC} = V_{AU} \pm V_{HCl} \pm V_{\text{Água}} \quad (7)$$

2.4 Composição intermediária – mistura da fumaça e ácido usado pré-concentrado

A partir dos dados dos combustíveis e da vazão de ar, foram realizados cálculos de combustão para determinar a vazão, a composição química da fumaça gerada e o excesso de ar da combustão.

A composição calculada de fumaça foi usada para o cálculo de uma composição intermediária no reator: a mistura da fumaça de combustão com o ácido pré-concentrado que entra no reator. Esta é a mistura que possibilita a reação de regeneração de ácido clorídrico. Através desta composição de mistura, pode-se avaliar se as condições são adequadas para a ocorrência da reação principal, equação (3), completa ou não, e de uma das reações paralelas, equação (6), do processo de regeneração do ácido clorídrico. A tabela 2 apresenta um resumo obtido dos dados de literatura [3-7], das condições ideais de reação, das que favorecem as reações paralelas e das que não permitem que a reação principal seja completa aumentando o teor cloreto no óxido. Estas condições somente são válidas caso os demais parâmetros operacionais das plantas estejam devidamente ajustados.

Tabela 2. Condições estequiométricas para ocorrência da reação principal completa ou incompleta e reações paralelas [3-7].

Condição – relação molar entre espécies	Ideal [eq. (3)]	Favorece Cl_2 [eq. (6)]	Favorece Cl^- no óxido [eq. (3)]
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	4,0	<4,0	-
$\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}$	0,5	<0,5	<0,5
Cl/O_2	8,0	<8,0	>8,0

2.5 Óxido de ferro

O óxido de ferro foi analisado com relação aos teores de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- e umidade. Foi determinada, a partir da composição elementar, a composição dos óxidos por compostos. Isto é importante para se determinar a extensão da ocorrência da reação

dada pela equação (3). Para estimar a vazão de saída de óxido de ferro, considerou-se a produção de óxido de ferro dividida pelo período útil de operação da planta no turno.

2.6 Gás exausto do reator

A composição química da corrente gasosa que deixa o reator foi determinada a partir do fechamento do balanço de massa total e de espécies no reator, ou seja, a diferença da composição elementar e da vazão entre a mistura reativa e a corrente de saída de óxido de ferro.

Para determinar os compostos que estavam na corrente de saída, foi necessário realizar um balanço de massa global da planta, pois a quantidade de Cl_2 formada no processo só pode ser obtida através da determinação da quantidade deste composto na fumaça. Para isso, foi necessário determinar a composição química de diversas correntes que entram e saem da planta em outros equipamentos, considerando os volumes de controle 2, 3 e 4 da figura 2.

No volume de controle 4, a informação necessária foi o teor de Cl_2 que sai pela chaminé. Este valor foi considerado como toda a quantidade de Cl_2 produzido nas reações, visto que as condições para solubilização deste composto em todos os equipamentos da planta não são favoráveis, pois o HCl é solubilizado preferencialmente no contato com correntes líquidas. A composição química da fumaça foi obtida através do analisador portátil TESTO 350-XL para O_2 e CO_2 , e por método isocinético de análise de fumaça para H_2O , HCl e Cl_2 .

Na corrente gasosa de saída do reator, considerou-se que todo Fe^{3+} que entrou com o ácido usado saiu na forma de FeCl_3 , pois, conforme já mencionado, este composto se transforma para o estado gasoso e é carregado antes de ter tempo suficiente para reagir. O restante do ferro resultante do balanço deste elemento no reator é considerado carregado por esta corrente na forma de FeCl_2 sólido que não reagiu e não foi retido nos ciclones. O cloro restante nesta corrente é considerado na forma de HCl .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 3 apresenta os balanços de massa realizados em condições extremas de excesso de ar, propositadamente aplicadas para a finalidade deste estudo. O excesso de ar apresentou significativa influência no teor de cloreto do óxido de ferro e na geração de Cl_2 . Quando se usou excesso de ar de 4,1%, obteve-se óxido de ferro com teor de cloreto 57% maior em relação ao outro balanço e a geração de Cl_2 foi muito baixa. Quando se usou excesso de ar de 31,9%, gerou-se óxido com baixo teor de cloretos, porém, formou-se quase 18 vezes mais Cl_2 .

Na tabela 4 são apresentadas as condições dentro do reator para ocorrência das reações de regeneração. Em ambos os balanços, as razões $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}$ foram muito superior a 4,0 e a 0,5, respectivamente. Estas razões, apesar de terem valores muito altos, são adequadas para a operação da planta, visto que a restrição é não terem valores menores que os ideais, conforme tabela 2. Elas dificilmente apresentam valores baixos, visto que o próprio ácido usado já tem muita água em sua composição para participação nas reações químicas. Já a razão Cl/O_2 ficou bem abaixo do ideal no balanço 1 e muito superior no balanço 2. Portanto, a maior formação de Cl_2 no balanço 1 e o maior teor de FeCl_2 no óxido de ferro do balanço 2 estão conforme a literatura (tabela 2).

O excesso de ar ideal para cada teste realizado é obtido visando um razão molar Cl/O₂ igual a 8,0 no reator. Para o balanço 1 este valor foi de 18,1% e para o balanço 2, 15,9%. Portanto a faixa entre 16% e 18% de excesso de ar pode ser considerada adequada para a operação das plantas 1 e 2 de HCl, caso os outros parâmetros operacionais estejam devidamente ajustados.

Tabela 3. Resumo dos balanços de massa realizados.

Entradas			
Corrente		Balanço 1	Balanço 2
Ácido usado pré-concentrado	<i>Fração total</i>	51,9%	57,6%
	Fe total	7,4%	7,5%
	Cl	11,5%	12,5%
	H ₂ O	33,1%	37,6%
Ar	<i>Fração total</i>	45,9%	40,0%
	O ₂	10,6%	9,2%
Combustível (GN)	<i>Fração total</i>	2,1%	2,4%
Excesso de ar na combustão		31,9%	4,1%
Saídas			
Corrente		Balanço 1	Balanço 2
Óxido de ferro	<i>Fração total</i>	6,9%	7,2%
	Fe ₂ O ₃	6,8%	7,1%
	FeCl ₂	0,012%	0,030%
Gás exausto do reator	<i>Fração total</i>	93,1%	92,8%
	FeCl ₂	2,9%	2,7%
	FeCl ₃	3,9%	4,0%
	HCl	7,3%	8,3%
	Cl ₂	205 ppb	12 ppb
	O ₂	1,5%	0,0%
	H ₂ O	37,4%	41,8%

Tabela 4. Condição no reator para ocorrência de reações.

Condições no reator	Balanço 1	Balanço 2
Razão molar H ₂ O/O ₂	26,3	210,8
Razão molar H ₂ O/Cl	6,5	6,8
Razão molar Cl/O ₂	4,0	31,2

4 CONCLUSÃO

Através do balanço de massa da Planta 1 em dois testes industriais, foi possível mostrar que o excesso de ar tem considerável influência na quantidade de cloreto no óxido de ferro e na emissão de Cl₂ para a atmosfera. Quando se utilizou excesso de ar de 31,9%, foi produzido óxido com baixo teor de cloreto, porém houve emissão de Cl₂ para a atmosfera. Quando se utilizou excesso de ar de 4,1%, foi produzido óxido com teor de cloreto mais elevado e não houve emissão considerável de Cl₂ para a atmosfera. Estes resultados estão em concordância com a literatura apresentada. Foi realizada uma avaliação teórica de qual seria o excesso de ar ideal para os três testes industriais realizados, obtendo-se uma faixa de 16 a 18%.

REFERÊNCIAS

- 1 KLADNIG WF. A review of steel pickling and acid regeneration: an environmental contribution. *International Journal of Materials and Product Technology*. 2003;19:550-561.
- 2 REGEL-ROSOCKA M. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;117:57-69.
- 3 PEEK EML. Chloride pyrohydrolysis: Lixiviant Regeneration and Metal Separation. Delft: Delft University of Technology, 1995. PhD Thesis.
- 4 BECK M, SCHERER V, WIRTZ S. Experimental setup to examine Fe_2O_3 particle formation in spray roasting reactors. *Chemical Engineering and Technology*. 2005;28:659-663.
- 5 BECK M, WIRTZ S, SCHERER V. Experimental and numerical studies of Fe_2O_3 particle formation processes in a flat flame burner. *Chemical Engineering and Technology*. 2007;30:790-796.
- 6 BECK M, WIRTZ S, SCHERER V, BÄRHOLD F. Numerical calculations of spray roasting reactors of the steel industry with special emphasis on Fe_2O_3 particle formation. *Chemical Engineering and Technology*. 2007;30:1347-1354.
- 7 SCHIEMANN M, WIRTZ S, SCHERER V, BÄRHOLD F. Spray roasting of iron chloride FeCl_2 : Laboratory Scale Experiments and a Model for Numerical Simulation. *Powder Technology*. 2012;228:301-308.