

O SISTEMA INTEGRADO DECAPAGEM A ÁCIDO CLORÍDRICO E USINA DE
REGENERAÇÃO

R E S U M O

O trabalho descreve o sistema de ácido clorídrico de uma linha de decapagem contínua interligada a uma Usina de Regeneração de Ácido, e suas vantagens em termos de consumo de ácido e de preservação do meio-ambiente.

Autores:

Jacques Levin - Engenheiro da Divisão de Laminação do Escritório do Rio de Janeiro.

Marcirio Antonio Guimarães Macedo - Engenheiro da Divisão de Laminação do Escritório de Volta Redonda.

Companhia Brasileira de Projetos Industriais - COBRAPI

1 - O INÍCIO DO USO DO ÁCIDO CLORÍDRICO

O HCl começou a ser utilizado como agente decapante a partir da década de 60. Naquela época foram feitas diversas experiências, nas usinas norte-americanas, objetivando aumentar a produtividade das linhas existentes, originalmente projetadas para operar com ácido sulfúrico⁽¹⁾. Com efeito, foram obtidos resultados significativos, com aumentos de produção da ordem de 50%, que viabilizaram a adoção do HCl como agente decapante universal, praticamente sem investimento adicional naquelas linhas.

A principal desvantagem do HCl, àquela época, consistia na inexistência de um sistema conveniente que lidasse com os volumes de solução ácida usada gerados pelo processo, que eram simplesmente neutralizados em grandes bacias naturais e refugados. Esta era a solução mais econômica, largamente usada nos Estados Unidos.

A consequência, em termos de poluição do meio-ambiente, não tardou a aparecer, e é sugestivo que tenham sido pesquisados na Europa onde a consciência para os problemas de preservação do meio-ambiente já estava, talvez, mais desenvolvida os processos de regeneração de HCl (Ruther na Áustria e Lurgi na Alemanha).

2 - A DIFERENÇA ENTRE A RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO E A REGENERAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

O sistema de recuperação de ácido até então utilizado para H_2SO_4 tratava apenas de recuperar a solução de H_2SO_4 , remanescente da decapagem, separando-o do sulfato ferroso que, mediante resfriamento, cristalizava-se. Com o HCl foi necessário fazer um verdadeiro "corte" na concepção de um sistema capaz de lidar com as soluções usadas. Não se tratava de recuperar o ácido remanescente, mas sim de regenerar o ácido provocando uma reação química inversa à ocorri

da na decapagem. O sistema foi desenvolvido com sucesso, inicialmente na Áustria e depois na Alemanha, e possibilitou a operação contínua de decapagem integrada a uma URA (Usina de Regeneração de Ácido) em circuito fechado, com adições mínimas de ácido novo.

3 - ASPECTOS ECONÔMICOS

Examinaremos a seguir alguns aspectos econômicos sobre a adoção da URA, sem levar em conta custos financeiros, nem o custo relativo à poluição que eventualmente ocorreria no caso da não-utilização da URA, custo esse, hoje, inestimável. Faremos apenas o cálculo da economia decorrente do reaproveitamento do HCl, deduzido do custo do combustível, que é o fator mais importante dos custos operacionais.

Os valores referem-se a URA, que funcionará no Estágio III da CSN para as Linhas de Decapagem Contínua nºs 3 e 4 produzindo conjuntamente 2.400.000 toneladas anuais de material decapado.

Estimamos em cerca de 26 kg de HCl (a 31% em peso) por tonelada de aço produzido o consumo de ácido sem URA, e em 2 kg de HCl (a 31%) por tonelada o consumo de ácido com URA. Para as 2.400.000 toneladas anuais teremos a economia anual da ordem de 57.600 toneladas de HCl comercial que, ao preço atual de Cr\$ 7.133,00 por tonelada, perfaz Cr\$ 411.000.000,00 economizados.

Como combustível, a URA deverá consumir 2.800 Nm³/h de gás de coqueria (GCO) com poder calorífico de 4.441 kcal/Nm³ ao custo-padrão da CSN de cerca de Cr\$ 7.078,20 por decâmetro cúbico - valores de julho 1981.

Considerando 6.400 horas anuais de operação deveremos ter um consumo anual de 17.920 decâmetros cúbicos de GCO, totalizando um custo de Cr\$ 127.000.000,00 anuais.

A economia em HCl deduzida do custo do GCO, a grosso modo será então de Cr\$ 284.000.000,00 anualmente.

A comparação dessa economia com o valor investido na URA (apenas equipamento) reajustado a julho de 1981 fornecerá

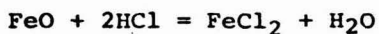
um retorno do capital investido entre 3 a 4 anos de operação.

4 - O SISTEMA DECAPAGEM - URA

A figura 1 apresenta esquematicamente o sistema integrado decapagem-URA, que idealmente funcionaria em circuito fechado. Todo o ácido usado seria devolvido ao processo na forma de ácido regenerado e toda a água acidulada, resultante da seção de lavagem (Rinse Section) e do lavador de gases do sistema de exaustão da decapagem seria absorvida no processo da regeneração. Na realidade, a regeneração de ácido não tem capacidade para absorver todo o volume de água acidulada gerada na decapagem, e assim uma parte dessa água, e naturalmente o ácido nela contido, deve ser encaminhada a uma Estação de Neutralização Central. Aparecem outras perdas de ácido no lavador de gases do Sistema de Exaustão da Decapagem, em que uma certa quantidade de HCl é descarregada na atmosfera e no absorvedor da URA, que funciona também como um lavador de gases. Finalmente, o óxido de ferro resultante da Regeneração de Ácido contém traços de HCl. Todas essas perdas tornam necessária a adição de uma certa quantidade de ácido novo ao sistema. Analisaremos a seguir cada uma das partes do sistema.

4.1 - A Decapagem

Na decapagem, o ácido clorídrico reage com a carepa segundo a fórmula:



e gera cloreto ferroso e água. A reação, nas modernas linhas de decapagem contínua de alta produção, acontece em cerca de 20 segundos.

A concentração final da solução ácida usada depende da operação efetiva da linha, estando o volume gerado na dependência daquela concentração. A tabela I a seguir apresenta a faixa de volumes e concentrações para linhas semelhantes às LDCs 3 e 4 da CSN,

produzindo em conjunto 2.400.000 toneladas anuais de material.

TABELA I: SOLUÇÃO ÁCIDA USADA - VARIAÇÃO DO VOLUME COM A CONCENTRAÇÃO DE FERRO

CONCENTRAÇÃO (g/l) Fe	VOLUME (l/h)	DENSIDADE (kg/l)	PESO TOTAL (t/h)
100	16000-16500	1,21	19,5-20,0
110	14600-15000	1,23	18,0-18,5
120	13400-13800	1,24	16,6-17,1
130	12400-12800	1,25	15,5-16,0
140	11500-11900	1,27	14,6-15,1
150	10800-11200	1,28	13,8-14,3

Nota: Valores calculados a partir de uma perda em ferro de 0,4%.

Assim, o volume de solução ácida a regenerar estará na faixa acima e será determinado pela operação efetiva das linhas de decapagem.

Um esquema de operação considerado otimizado é o constante da figura 2. Nela observamos os quatro tanques de decapagem em cascata e as variações de concentração da solução ácida de forma a obter no tanque nº 1 uma concentração de 120g/l de Fe e 10 g/l de HCl. Neste caso seria gerado um volume de 13400 a 13800 litros por hora de solução ácida usada a regenerar.

4.2 - A Seção de Lavagem (Rinse Section)

Objetivando reduzir o consumo de água, a seção de lavagem adotada nas modernas linhas de decapagem é do tipo circuito em cascata, com recirculação da água. Também aqui, o volume de água acidulada final vai depender da operação efetiva da linha e das con-

concentrações finais escolhidas pelos operadores, mediante o controle dos volumes de água que entram e saem nos tanques nº 5 e nº 1 (Ver figura 3).

O volume máximo de água de reposição, no caso das LDCs 3 e 4 da CSN, é 150 l/min, o que perfaz 300 l/min para as duas linhas.

São as seguintes as concentrações estimadas nos tanques de lavagem, operando à máxima vazão de água, e velocidade da linha de 380 metros por minuto:

TABELA II: ÁGUA DE LAVAGEM - CONCENTRAÇÕES NOS TANQUES

Tanque	Fe + 2 (PPM)	Fe + 3 (PPM)	HCl (%)	(PH)
1	13.786	1.960	0,40	0,95
2	3.315	471	0,096	1,54
3	783	111	0,023	2,21
4	178	25	0,0052	2,85
5	34	4,9	0,0010	3,57

4.3 - O Lavador de Gases do Sistema de Exaustão

O Sistema de Exaustão de Gases tem o objetivo de coletar os vapores ácidos gerados nas Linhas de Decapagem e descarregá-los na atmosfera, após efetuar a limpeza apropriada dos mesmos. A limpeza é feita em um lavador de gases (scrubber) onde os vapores passam sob pressão, através de uma torre cujo interior está preenchido com um conjunto de peças plásticas que formam um verdadeiro labirinto, objetivando aumentar o tempo de passagem e a área de contato dos gases com uma vazão de água recirculada que passa em contra-corrente.

Apresentamos a seguir a faixa de quantidades de água de reposição e as quantidades de HCl resultantes.

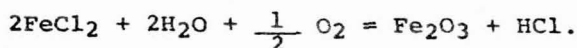
TABELA III: LAVADOR DE GASES - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O VOLUME D'ÁGUA

ÁGUA P/ 1 LINHA DE DECAPAGEM (l/min)	HCl NA SAÍDA DA CHAMINÉ (PPM)	HCl NO OVERFLOW DO LAVADOR (g/l)
100	13	10
150	12	6,7
200	11 a 12	5,0
250	11	4,0

As Linhas de Decapagem Contínua nºs 3 e 4 da CSN deverão operar a 150 l/min, o que acarretará um consumo total de água na ordem de 18000 litros por hora.

4.4 - A Usina de Regeneração de Ácido (URA)

Na URA, o cloreto ferroso resultante da decapagem é decomposto termicamente segundo a equação:



O HCl é regenerado e devolvido à decapagem completando o circuito. Ao mesmo tempo, o ferro dissolvido durante a decapagem aparece granulado na forma de Fe_2O_3 .

Os elementos principais da URA (ver figura 4) são o reator (tipo leito fluidizado), o ciclone, o lavador pré-evaporador (venturi) combinado com o separador e por fim o absorvedor.

A solução ácida usada a ser regenerada é encaminhada até o pré-evaporador lavador Venturi onde sofre uma pré-concentração na qual é utilizado o calor recuperado dos gases provenientes ao reator. Este pré-concentrado é, posteriormente, descarregado na parte inferior do reator, que é constituída de um leito fluidizado composto de óxido férrico. A evaporação da

água residual e a decomposição do cloreto ferroso em ácido clorídrico no estado gasoso e óxido férrico acontece no interior do reator, a cerca de 850°C. A maior parte do Fe_2O_3 adere imediatamente à superfície quente dos grãos fluidizados e a permanência no leito provoca o crescimento do grão (média de 3 mm de diâmetro). Um determinado volume de grãos de óxido férrico é retirado do reator, na mesma proporção em que os grãos são formados e, portanto, o nível do leito fluidizado é mantido constante.

Uma pequena quantidade de Fe_2O_3 não captada pelo efeito de crescimento do grão é, posteriormente, coletada no ciclone e reconduzida ao reator, para evitar-se a formação de poeira nos gases que serão lançados na atmosfera.

Os gases quentes provenientes do reator contêm ácido clorídrico no estado gasoso, vapor superaquecido, gases da combustão e uma pequena quantidade de pó de óxido ultrafino. Este último é retido no Lavador Venturi, que tem também a função de recuperar o calor dos gases, aquecendo por troca direta a solução ácida usada que penetra no sistema, como já mencionado. O pó de óxido ultrafino retido é dissolvido na solução ácida usada, retornando portanto ao reator.

Depois de separado da solução ácida usada, o gás de HCl já resfriado passa por um Absorvedor carregado com água (pode-se utilizar a água de lavagem). Aqui, o ácido clorídrico é recuperado por absorção adiabática. Os vapores não absorvidos são descarregados por um exaustor que mantém todo o sistema sob pressão negativa.

Uma estação de estocagem regulariza as vazões de solução ácida usada e de solução ácida regenerada entre as Linhas de Decapagem e a URA, efetuando também a homogeneização da concentração da solução ácida a ser devolvida à Decapagem.

A URA que funcionará com as Linhas de Decapagem Contínua nºs 3 e 4 da CSN tem capacidade nominal de pro

cessar o volume total de 18000 litros por hora de solução ácida usada com 100 a 130 gramas/litro de Fe, devendo regenerar o HCl e devolvê-lo à decapagem com concentração maior que 16%, com um máximo de 5 gramas por litro de Fe.

O rendimento de HCl e Fe recuperado deverá ser maior que 99%.

O HCl presente nos gases de exaustão deverá ser menor que 50 mg/m³, com apenas traços de Fe₂O₃.

A produção máxima de Óxido férrico poderá ser de até 2300 kg/h, com teor de Cl menor que 0,01%.

No lay-out (figura 5) podemos observar alguns detalhes dos componentes da URA, já descritos anteriormente. No caso da URA da CSN, o sistema inclui, para atingir a capacidade requerida, dois reatores, venturris, ciclones e absorvedores, sendo a parte de manuseio de Óxido (Transportador Vibratório Espiral, silo) única.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A decapagem a ácido clorídrico de alta velocidade vem, nos últimos anos, ocupando o lugar da decapagem a ácido sulfúrico devido às vantagens de aumento de produção e qualidade do material decapado.

Com a adoção da Regeneração do Ácido foram lançadas as bases de um sistema integrado que, teoricamente, operaria o mais próximo possível de uma auto-suficiência em termos de efluentes líquidos, diminuindo também as quantidades de água de reposição necessárias. Assim, longe de ser apenas um sistema para combater a poluição a URA constitui-se numa parte necessária e inseparável do processo de decapagem a HCl.

Observa-se, ultimamente, uma tendência na siderurgia brasileira que, com a dificuldade atual de investimentos no setor, privilegiaria a adoção de expansões futuras a serem iniciadas pela laminação a frio, recebendo bobinas a quente

de usinas já instaladas em outras partes do país (ou mesmo importadas).

A primeira operação de tal tipo de implantação é precisamente a Decapagem.

Uma dificuldade que aparece, no caso, é a energética. Como essas futuras Laminações a Frio não disporão de instalações geradoras de gás de coqueria e em face do alto preço dos derivados do petróleo e da política oficial de redução de seu consumo, fica-se mais ou menos restrito ao uso da energia elétrica.

Não há, atualmente, conhecimento de qualquer projeto de Regeneração de Ácido Clorídrico que funcione à energia elétrica. Todos eles usam o gás ou o óleo combustível.

Tal realidade, se não houver desenvolvimento dos sistemas de forma a evitá-la a curto prazo, provocará a impossibilidade de utilização da Decapagem a HCl, retornando-se assim ao processo do ácido sulfúrico.

As outras alternativas seriam:

- Obter suprimento garantido de gás combustível de terceiros, na qualidade desejada.
- Incluir na instalação da Laminação a Frio um sistema de geração de gás combustível, na qualidade desejada, a partir do carvão.

Todas essas hipóteses, achamos, deveriam ser levadas em consideração nos estudos de viabilidade de usinas cuja Fase I é a Laminação a Frio, de forma a evitar a necessidade de retornar-se à decapagem a ácido sulfúrico ou à utilização da decapagem a HCl, sem URA, com efluentes a serem neutralizados e refugados (e com todos os problemas de poluição resultantes).

REFERÊNCIAS

(1) R.S. MILTENBERGER

"The Use of Hydrochloric Acid in Conventional Pickling Facilities".

Blast Furnace and Steel Plant - Setembro de 1965

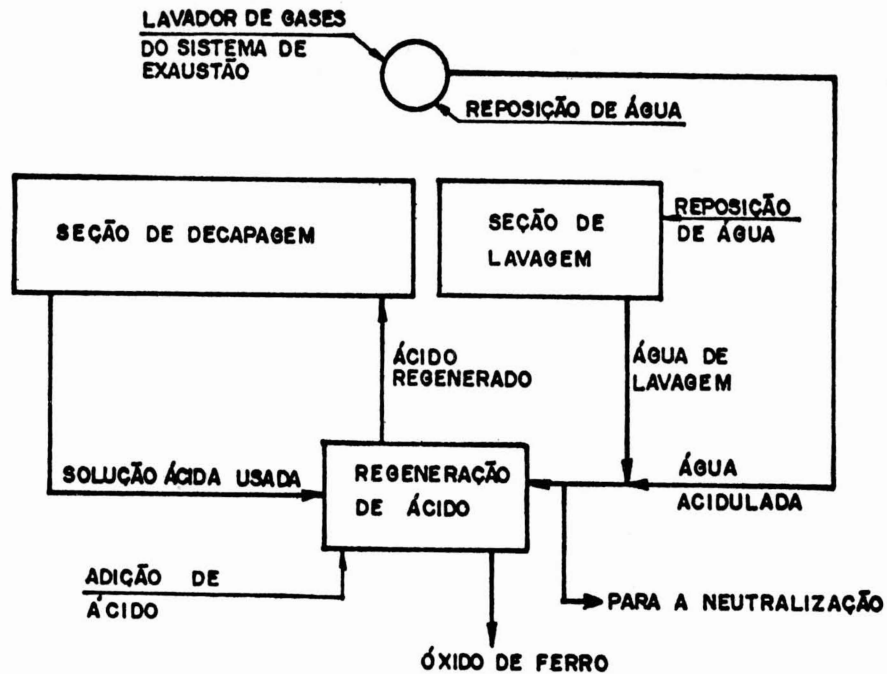


FIG-1- O SISTEMA INTEGRADO DECAPAGEM-URA

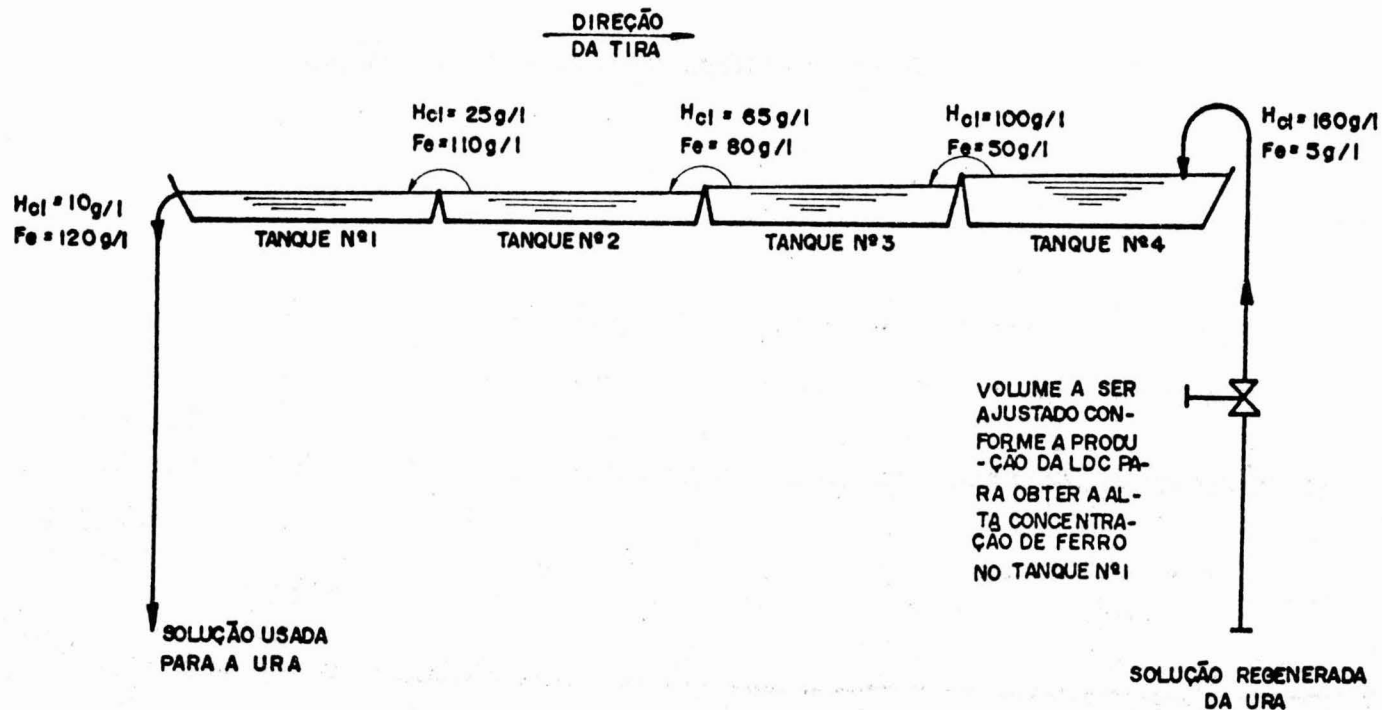


FIG.2 - A SEÇÃO DE DECAPAGEM

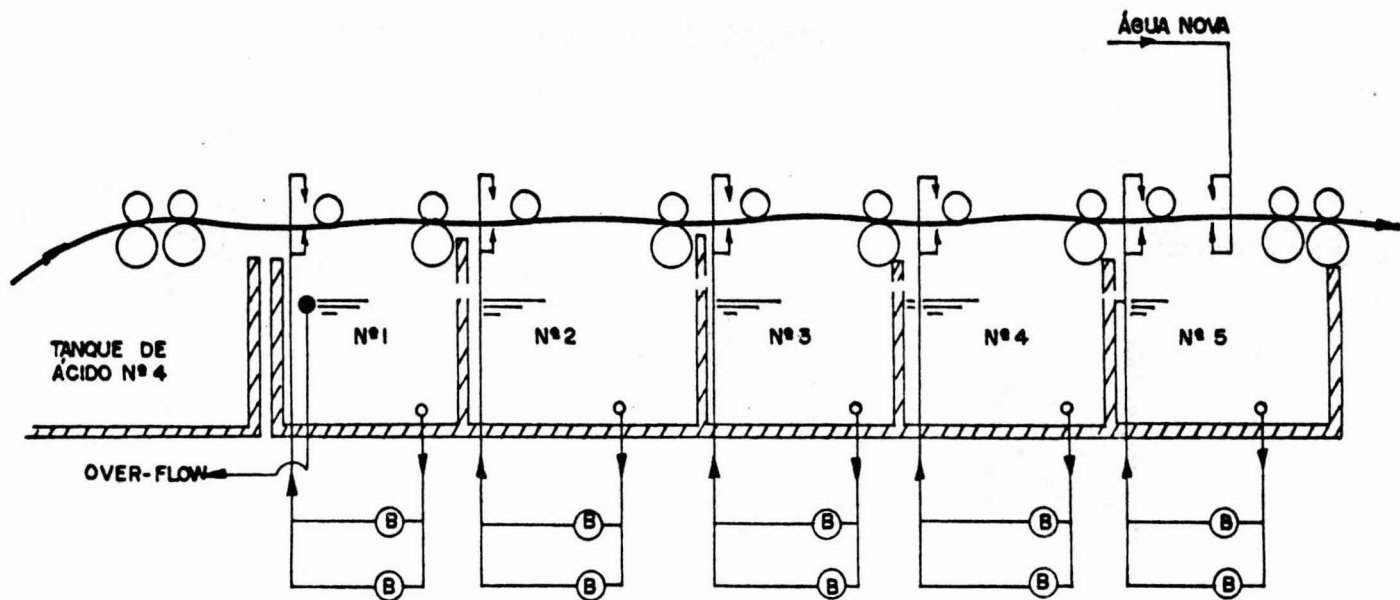


FIG-3 - A SEÇÃO DE LAVAGEM (RINSE SECTION)

- A- REATOR
- B- CICLONE
- C- LAVADOR VENTURI
- D- SEPARADOR
- E- ABSORVEDOR
- F- SOPRADOR
- G- EXAUSTOR
- H- BOMBA DE ÁCIDO
- GÁS
- LÍQUIDO

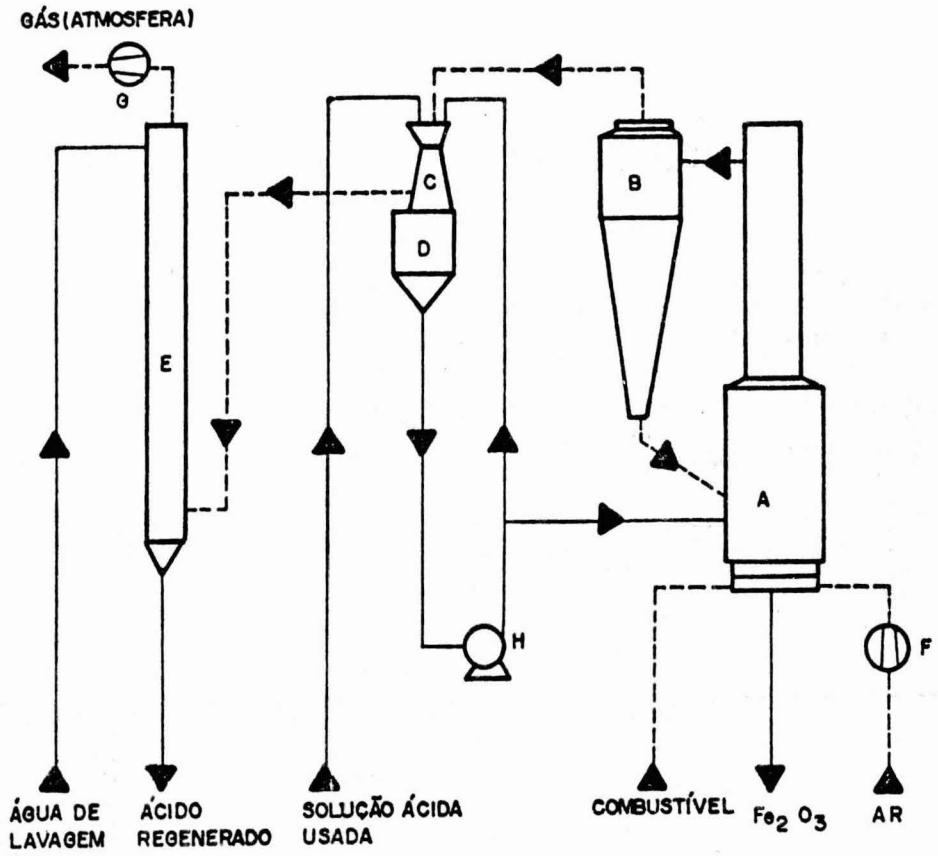
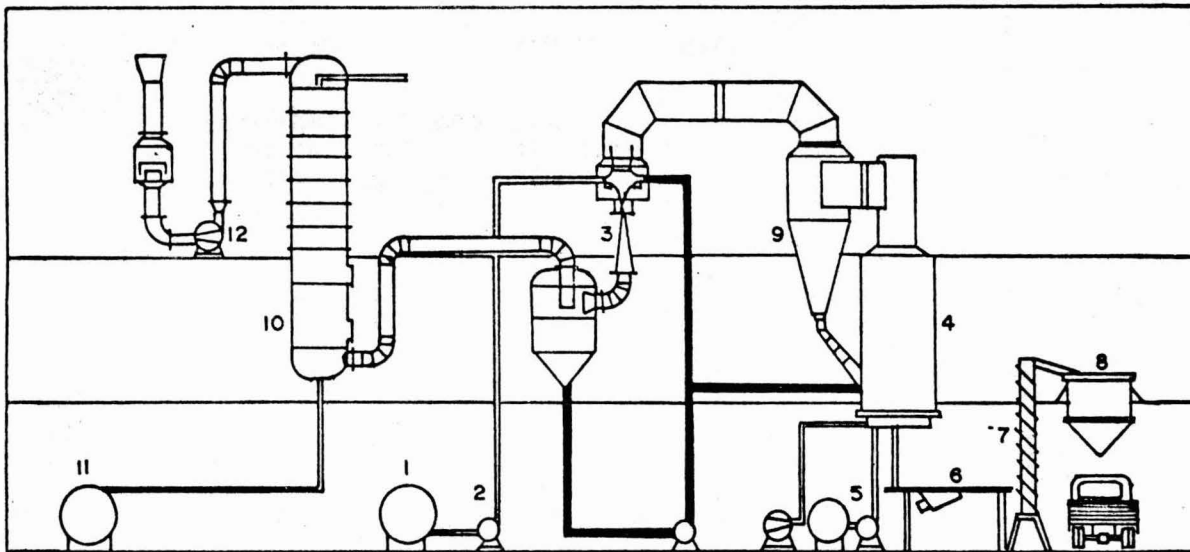


FIG.4- A URA



1-ÁCIDO USADO
 2-BOMBA
 3-VENTURI
 4-REATOR

5- COMBUSTÍVEL (ÓLEO OU GÁS)
 6- CALHA DE RESFRIAMENTO
 7- TRANSPORTADOR VIBRATÓRIO ESPIRAL
 8- SILO DE ÓXIDO

9- CICLONE
 10- ABSORVEDOR
 11- ÁCIDO REGENERADO
 12- EXAUSTOR

FIG.5- A URA - COMPONENTES