

UTILIZAÇÃO DE CO₂ PARA CONTROLE DA FORMAÇÃO DE ESPUMA NOS EFLUENTES INDUSTRIAIS¹

Henrique Dias Gatti Turrel²
Claudio Jose Barcelos Dal Col³
Luciano Franca Rocha³
Adail Mendes Araujo Junior²
Marco Antonio Zuchi⁴
Fabiane Capelini Vettorac²
Anderson Fernandes da Paixao⁵

Resumo

O fluxo de água da estação de tratamento de água industrial da nova usina de pelletização da Samarco obedeça a seguinte ordem: espessador-clarificador, estação de tratamento de efluente (ETEI) e caixas com água para recirculação. No espessador e na ETEI são adicionados reagentes para promover a formação de agregados e acelerar a decantação dos mesmos. Além disso, adiciona-se CO₂ no overflow do espessador. Em alguns dias, ocorria uma excessiva formação de espuma nesse circuito de efluentes. Estudos em laboratório foram realizados para determinar a melhor forma de minimizar a formação de espuma. A utilização de anti-espumantes, apesar de se mostrar efetiva, não foi adotada na prática, pois o simples controle do pH já garantia a diminuição da espuma, mesmo em altas concentrações de amina. Para isso, foi implementada uma estratégia de controle preditivo multivariável. O controle atua antecipadamente na dosagem de CO₂ para que o pH fique mais próximo do valor de referência e, além de responder a variação natural do pH de entrada, varia a dosagem de CO₂ também em função da alimentação da ETEI. Após a implementação do controle, observou-se uma redução na variabilidade do pH em torno de 50% e um redução significativa na formação de espuma.

Palavras-chave: CO₂, tratamento de efluente; pH; Controle preditivo.

CO₂ ADDITION TO CONTROL FROTH FORMATION

Abstract

Water in the new pelletizing plant water treatment system has the flowing flowsheet: thickeners, water treatment system (WTS) and tanks for water recirculation. Reagents are added in the thickeners and WTS to promote aggregates formation and accelerate their settling. Additionally, CO₂ is added in the thickener overflow. Laboratory studies determined how to minimize froth formation. Anti frothers addition, in spite of their effectiveness, was not adopted, since pH control guaranteed reduction in the amount of froth, even in high amine concentrations. So a multivariable predictive control strategy was implemented. The control acts prematurely in the CO₂ dosage to decrease pH value until set point and change CO₂ dosage as function of WTS flow feeding. The control also answers to the natural process variation. Decrease in pH variability of 50% and in froth formation were observed after control implementation.

Key words: Filtering; Coagulants; Iron ore.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 12º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12 a 26 de setembro de 2011, Vila Velha, ES.

² Dr., Engenheiro de processo da Samarco Mineração S.A. – Ponta Ubu, Anchieta – ES.

³ Engenheiro de automação da Samarco Mineração S.A. – Ponta Ubu, Anchieta – ES.

⁴ Laboratorista da Samarco Mineração S.A. – Ponta Ubu, Anchieta – ES.

⁵ Técnico de processo da Samarco Mineração S.A. – Ponta Ubu, Anchieta – ES.

1 INTRODUÇÃO

A Samarco Mineração S. A. utiliza minerodutos com cerca de 400 km de extensão para o transporte do concentrado de minério de ferro, que é produzido na unidade industrial de Germano, localizada nos municípios de Mariana e Ouro Preto (MG), e transformado em pelota na unidade industrial de Ubu, em Anchieta (ES).

O concentrado, cerca de 24,4 milhões de toneladas por ano de sólidos, é bombeado com um percentual de sólidos em peso por volta de 70%. A água recebida é separada dos sólidos, que constituem a principal matéria prima para produção de pelotas, e tratada para que parte dela seja re-utilizada no processo produtivo de Ubu. O excedente deve, então, ser reincorporada ao meio ambiente.

O tratamento da água começa nos espessadores, onde são adicionados reagentes que promovem a coagulação e floculação dos sólidos. O *underflow* dessa etapa retorna ao processo para reaproveitamento desse material, enquanto o *overflow* é enviado para tratamento adicional. No caso das usinas 1 e 2, o *overflow* passa por uma bacia de decantação antes de ser alimentado na estação de tratamento de efluente industrial, enquanto na usina 3 ele é alimentado diretamente na estação de tratamento. Antes de entrar nas estações de tratamento, o pH do efluente é regulado com CO_2 , para que os coagulantes adicionados nessa etapa, que são diferentes dos adicionados nos espessadores, possam agir e o efluente atinja o pH ideal para reincorporação ao meio ambiente. O efluente é então enviado, no caso das usinas 1 e 2, para a barragem norte, de onde é bombeado para reutilização, ou, no caso da usina 3, para as caixas de água de reutilização, localizadas ao lado da ETEI. O fluxo dos efluentes indústrias de Ubu, descritos acima, é apresentado nas Figuras 1 e 2.

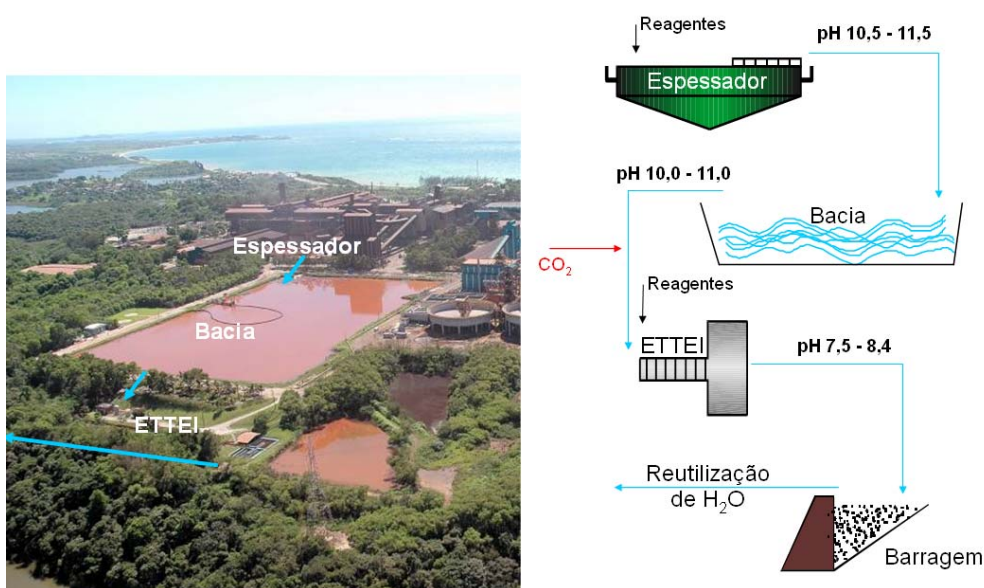


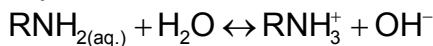
Figura 1. Fluxo do efluente industrial das usinas 1 e 2 de Ubu.



Figura 2. Fluxo do efluente industrial da usina 3 de Ubu.

Periodicamente ocorria em alguns trechos desse fluxo a formação excessiva de espumas, principalmente na usina 3.

Sabe-se que a amina, reagente utilizado como coletor e espumante na etapa de flotação do minério, antes de seu bombeamento para Ubu, se ioniza em solução aquosa segundo a equação 1, apresentada abaixo, apresentando caráter espumante em sua forma não iônica.⁽¹⁾



Por isso, suspeitava-se que dois fatores poderiam estar contribuindo para a formação de espumas: aumento da concentração de amina e/ou alcalinidade do efluente. Esses fatores foram investigados para determinação do principal fator que estaria contribuindo para a formação excessiva de espuma, objetivando-se adotar ações de que minimizassem o aparecimento da espuma.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para os ensaios em laboratório foi desenvolvido um procedimento capaz de quantificar a formação de espuma em diferentes condições. Provetas de 1.000 ml eram preenchidas até o volume de 700 ml com água destilada. Em seguida era adicionado uma mistura de espumante, composto por 25% de monoamina e 75% de diamina, usado na flotação industrial da Samarco e o pH era ajustado com soda até pH 9,5 e cal virgem até 11,50. Soluções de soda e ácido clorídrico foram utilizados para modular o pH de alguns teste. Com ajuda de um *plunger* a solução era agitada por 40 vezes. Após o fim da agitação o cronometro era iniciado e as diferenças entre o volume alcançado pela espuma, em tempos pré-determinados, e o volume inicial da solução em repouso eram registradas.

Amostras de alguns pontos do fluxo de água de Ubu, por exemplo, a alimentação da ETEI, foram coletadas para determinação do pH e da concentração de amina em solução, por dois diferentes métodos.

O primeiro, realizado pelo departamento de química da UFOP, consiste na reação da ninhindrina com compostos formados pelo grupo amina primário, em condições ácidas entre pH 3,0 e 5,0 e em temperaturas elevadas (aproximadamente 80°C), formando um composto que possui coloração roxa, com grande absorção em dois diferentes comprimentos de onda, 409 nm e 570 nm. Por isso a análise da concentração pode ser obtida por meio da varredura em espectrofotômetro UV

visível.⁽²⁾ O segundo, realizado por laboratório especializado em análises de efluentes indústrias, utiliza um método de titulação para determinação da concentração de monocloroamina. Baseia-se na titulação com sulfeto ferroso amoniacal. Consiste na adição de uma solução tampão de fosfato e uma solução indicadora, DPD, com titulação até retirada do cloro. Em seguida é adicionado iodeto de potássio e a titulação prossegue até a viragem pro rosa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foram feitas algumas amostragens em diferentes pontos do fluxo de águas da Ubu para comparação dos resultados dos dois métodos para determinação de amina residual. Os resultados (Tabela 1), mostraram que o método 2 não é adequado para determinação de amina em concentração. O método 1, apesar de ter se mostrado sensível na detecção das variações de concentração de amina nos diferentes pontos do fluxo de efluentes, apresentou a desvantagem de elevado período entre a coleta da amostra e a realização da medida, que variava de 5 dias a 10 dias. Nesse período a amina está sofrendo processo de degradação e o resultado final é afetado.

Os resultados de determinações da concentração de aminas em amostras de rejeitos mostraram que o tempo de decomposição dessas é bastante curto. Em doze dias de monitoramento a quantidade de amina havia reduzido de 31 mg/L para 5 mg/L, indicando que as concentrações medidas poderiam ser maiores no dia da coleta.⁽³⁾

Testes de extração de aminas dos produtos da flotação de minério de ferro indicaram que a quantidade de amina encontrada na fase líquida do flotado é cerca de duas vezes maior do que a quantidade encontrada na parte líquida do concentrado.⁽⁴⁾

Resultados de amostras coletadas nos rejeitos das flotações, no mesmo período, mostraram que a concentração de amina variou de 5 mg/L a 40 mg/L.

Com base no exposto acima, acredita-se que as quantidades de amina em concentração devam ser ligeiramente maiores dos que os medidos, mas sem ultrapassar a ordem de algumas poucas dezenas.

Tabela 1. Resultados da concentração de amina de diferentes amostras

Amostras	Amina residual (mg/L)	
	Método 1	Método 2
Início fluxo U1e2	9,1	< 0,01
Início fluxo U3	7,8	< 0,01
Meio fluxo U1e2	4,5	< 0,01
Meio fluxo U3	1,1	< 0,01
Fim fluxo U1e2	2,2	< 0,01
Fim fluxo U3	1,0	< 0,01

Novas amostras da alimentação da ETEI foram compostas para determinar a concentração de amina naquele ponto. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de medidas de amina residual em período de excessiva formação de espuma

		pH	Amina residual (mg/L)
1º dia	0-12	10,0	2,8
	12-24	10,0	1,7
2º dia	0-12	9,6	1,3
	12-24	10,0	2,3

Foram então realizados testes de espumação em diferentes concentrações da mistura de aminas e condições de pH. Foram consideradas concentrações ligeiramente inferiores aos valores encontrados nos resultados das amostras da alimentação da ETEI, 1,4 mg/L, até valores próximos de concentrações que poderiam ser encontradas em momentos de pico, 36 mg/L, e valores muito acima do esperado, 60 mg/L e 200 mg/L.

Observa-se, que mesmo em baixas concentrações de amina ocorre formação excessiva de espuma quando o pH é mais elevado (Figura 3). A grande quantidade de espuma formada em pH 10,2 só desapareceu depois de decorridos mais de 30 s. Foi necessário uma concentração muito acima dos valores usuais encontrados mesmo em rejeitos, 200 mg/L, para ocasionar a formação de espuma excessiva em valores de pH abaixo de 9. Nesse caso a espuma permaneceu mesmo depois de decorrido muito tempo.

Os resultados dos testes com concentração de amina entre 1,4 mg/L e 60 mg/L foram considerados para execução de regressão múltipla e análise de variância. O modelo exibiu um coeficiente de correlação ajustado de 81,3%, evidenciando o pequeno erro experimental dos testes. A concentração e suas interações com os demais fatores não foram estatisticamente significativos para a formação de espuma, ao contrário do pH, confirmando a afirmação do parágrafo anterior.

Foi ainda coletada uma amostra do ETEI durante um período de alta espumação e o seu pH foi ajustado com soluções de soda e ácido clorídrico. Após a agitação, mais uma vez, constatou-se o efeito negativo do pH na formação de espuma (Figura 4).

A evidência de que o aumento da turbulência, causada pela variação do fluxo de efluentes, tinha um efeito menor do que o pH na formação de espuma foi obtido através de inspeções visuais no *overflow* da ETEI. Foi feita uma primeira inspeção em um momento em que o pH e a vazão de alimentação da ETEI medidos por equipamentos de campo eram de, respectivamente, 10,1 m³/h e 953 m³/h, e haviam permanecido nesses patamares por um período longo, superior a 12 horas. Nessa inspeção foi constatada a formação de espuma que cobria toda a superfície do efluente. Num segundo momento, em que o pH era igual a 6,5, mantendo-se nesse patamar pelas últimas 18 horas, e a vazão igual a 1.939 m³/h, com forte oscilação no mesmo período, mas com picos nesse patamar em grande parte do tempo, foi constatado que havia pequena formação de espuma (Figuras 5 e 6).

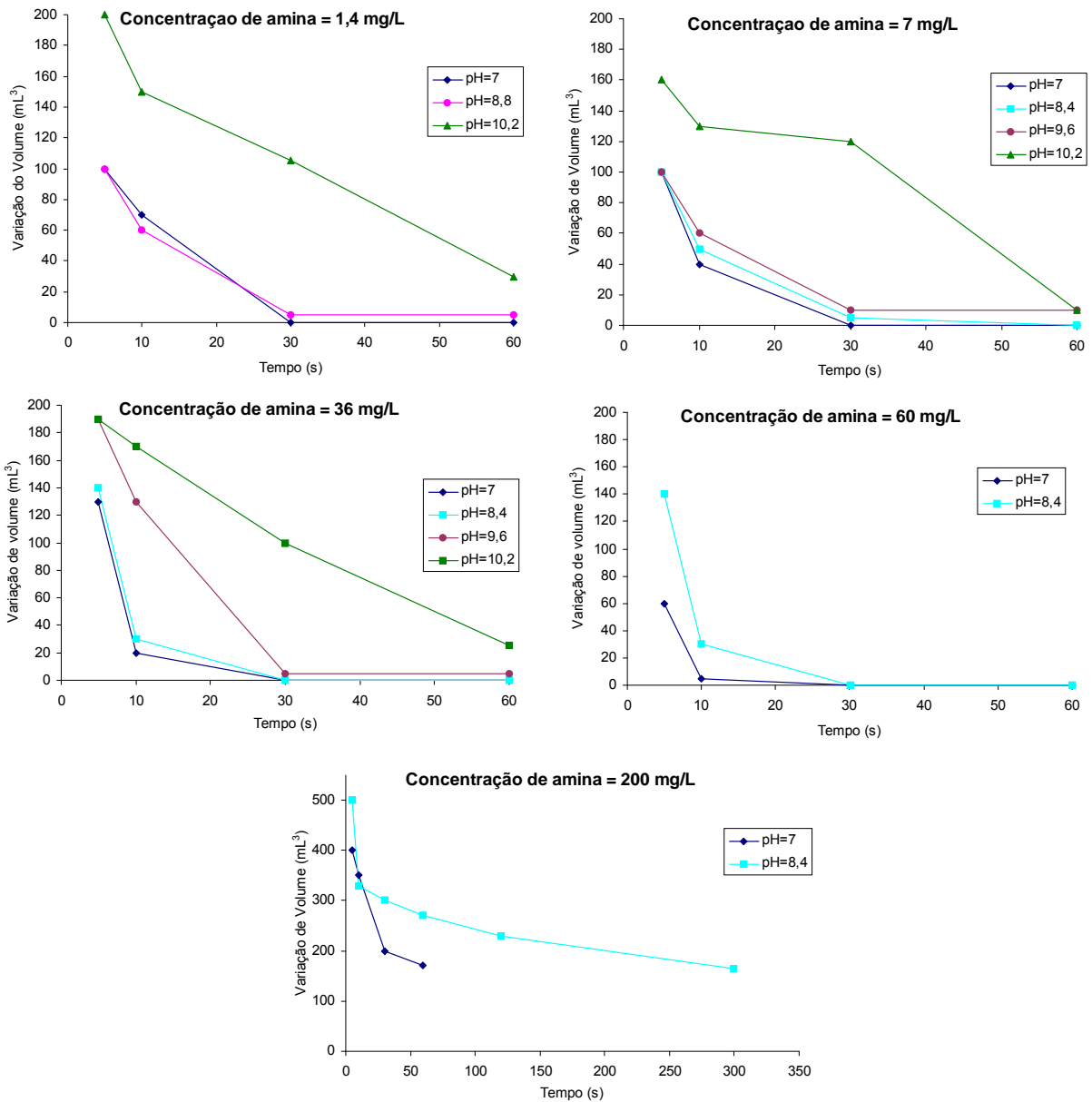


Figura 3. Resultados dos testes para determinação do volume de espuma formado em diferentes condições.

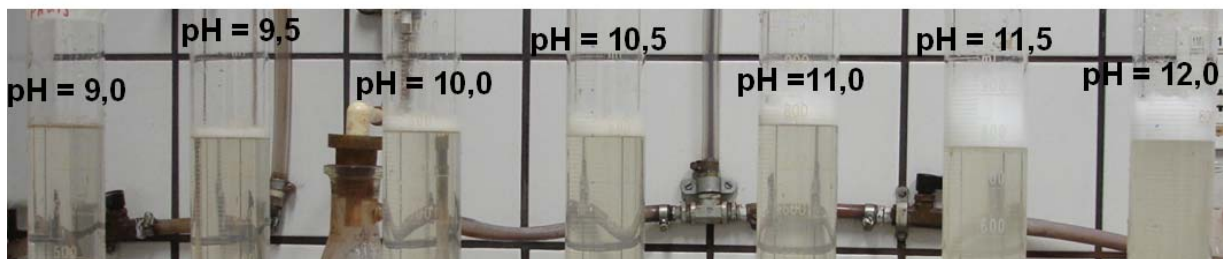


Figura 4. Efeito do pH na espumação de amostra da alimentação da ETEI.

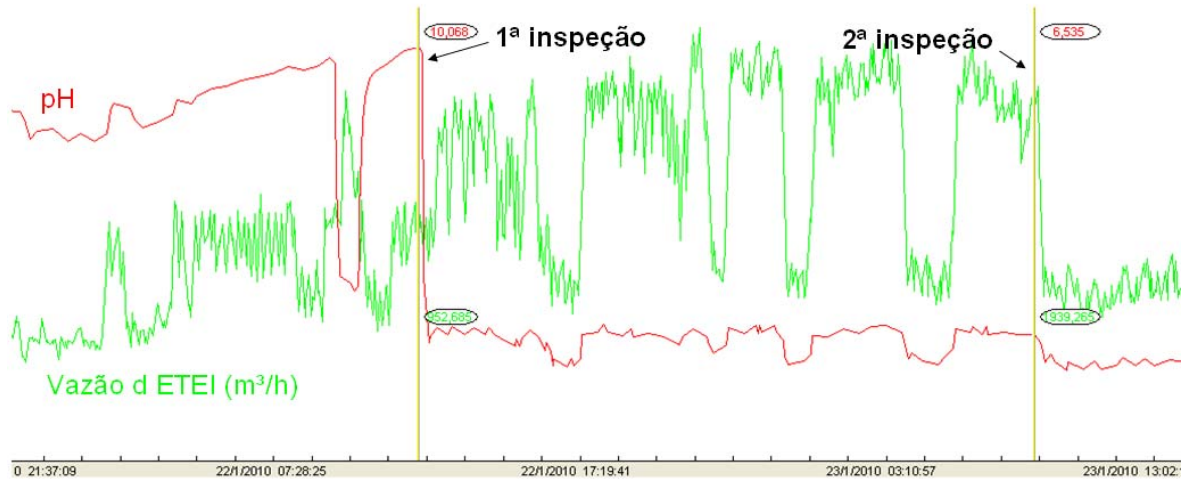


Figura 5. Histórico de variação do pH e da vazão de alimentação da ETEI durante as inspeções.

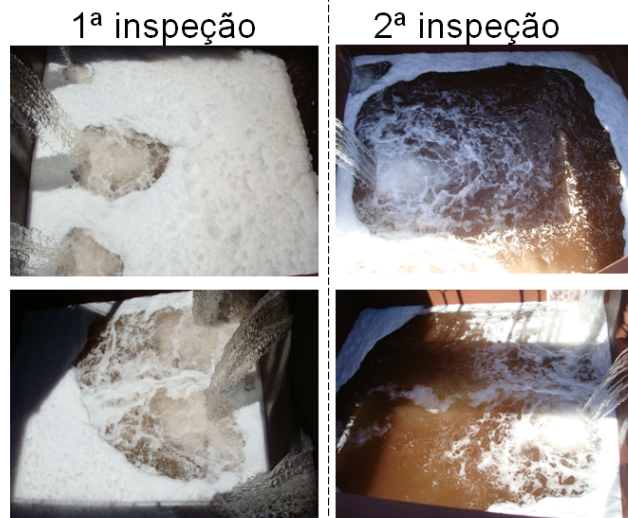


Figura 6. Overflow da ETEI durante as inspeções: 1ª inspeção (pH↑ e vazão↓), 2ª inspeção (pH↓ e vazão↑).

Uma vez identificada a enorme influência do pH na geração de espuma, surgiu a necessidade de melhorar o controle e permitir que o processo acontecesse em um valor de pH pré-estabelecido. Decidiu-se, então, investir em uma tecnologia de controle de pH diferente da existente, controlador PID. Então optou-se pela tecnologia de controle preditivo.

A técnica de controle do tipo MPC (Model Predictive Control ou Controle com Modelo de Predição) é recomendada em aplicações com características de dinâmica difíceis (tempo-morto dominante, dinâmicas interagentes e/ou não-lineares). Esta tecnologia é ideal para controle em casos de sistemas multivariável, compensação de perturbações medidas (*feed-forward*), controle por restrição (*override*) ou para otimização econômica do processo. O algoritmo MPC tem característica preditiva, ou seja, utiliza um modelo interno do processo para prever o comportamento das variáveis dependentes ao longo de um horizonte futuro de tempo, em função de variações nas variáveis manipuladas ou perturbações. Este modelo é gerado por meio de testes de variação na própria unidade de processo. Utilizando as previsões futuras das variáveis dependentes, o algoritmo calcula os movimentos necessários nas variáveis manipuladas que minimizem a soma dos erros futuros. Estes erros são

equivalentes às diferenças entre os valores previstos e a trajetória desejada para estas variáveis.⁽⁵⁻⁷⁾ A resposta do controle preditivo pode ser verificada na Figura 7.

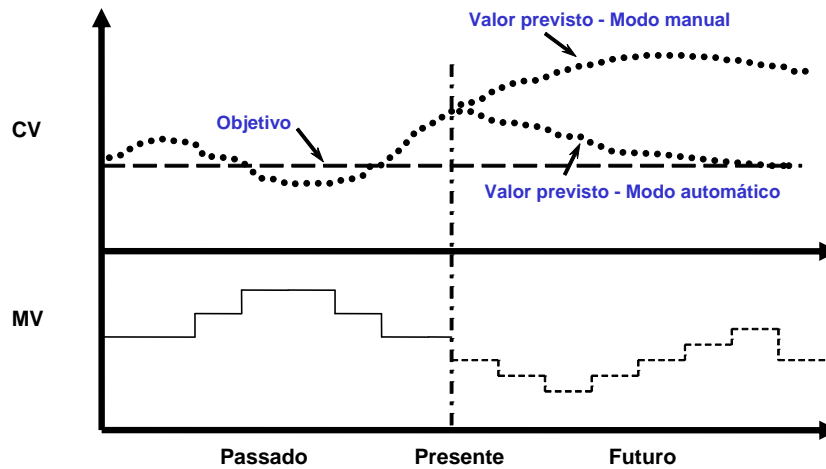


Figura 7. Resposta do controle preditivo.⁽⁸⁾

Após exaustivas discussões sobre o processo e, uma vez que a dosagem de CO_2 era realizada de forma manual, ou seja, dosagem constante, foi possível confirmar que o controle do pH do efluente, medido por um eletrodo na estação de tratamento, tinha grande dependência da vazão de entrada da estação de tratamento e que o processo tinha uma dinâmica extremamente não linear, ou seja, a adição de CO_2 apresentava respostas bastante distintas (tempo de reação e estabilização) para diferentes faixas de operação. O controle foi modelado e configurado para operar numa faixa que atendia aos requisitos ambientais e de processo.

O primeiro passo foi verificar a influência da vazão de entrada. Pelas características não lineares do sistema, os modelos foram identificados em diferentes dias e diferentes situações para então confirmar que o modelo aproximado de 1ª ordem era representativo. A Figura 8, exemplifica dois modelos da variação do pH pela variação da vazão de entrada.

Os modelos apresentaram um coeficiente de correlação de 85% após serem comparados aos dados reais amostrados. Desta forma pôde-se comprovar que a vazão, que é um distúrbio medido, tem grande influência na variação do pH e, além disso, varia de forma bem mais rápida que a variação natural do pH do efluente de entrada. Após esse levantamento a estratégia de controle proposta foi a mostrada na Figura 9.

O modelo da vazão foi novamente levantado juntamente com o modelo de adição de CO_2 . Nesse momento os modelos foram estimados pela ferramenta de configuração, já levando em consideração os valores de escala. Os modelos levantados são mostrados na Figura 10.

Na nova estratégia de controle a válvula é modulada não somente pela variação de pH natural do efluente de entrada mas também pela variação da vazão de alimentação da estação de tratamento. Além disso, o controle, baseado nos modelos levantados, sabe que as duas dinâmicas tem constantes de tempo diferentes, ou seja, o pH medido no eletrodo da estação varia mais rápido pela variação de vazão do que pela variação do pH de entrada e atua de maneira a manter aproximadamente constante a concentração de CO_2 e, conseqüentemente, o pH. A resposta antes e depois do controle pode ser verificada nas Figuras 11 e 12. Observa-se que antes do controle, a variabilidade do pH era muito maior do que a

atual, cerca de 50%, já que a abertura da válvula não se ajustava as mudanças na vazão do efluente, permanecendo, por longos períodos, em uma determinada abertura.

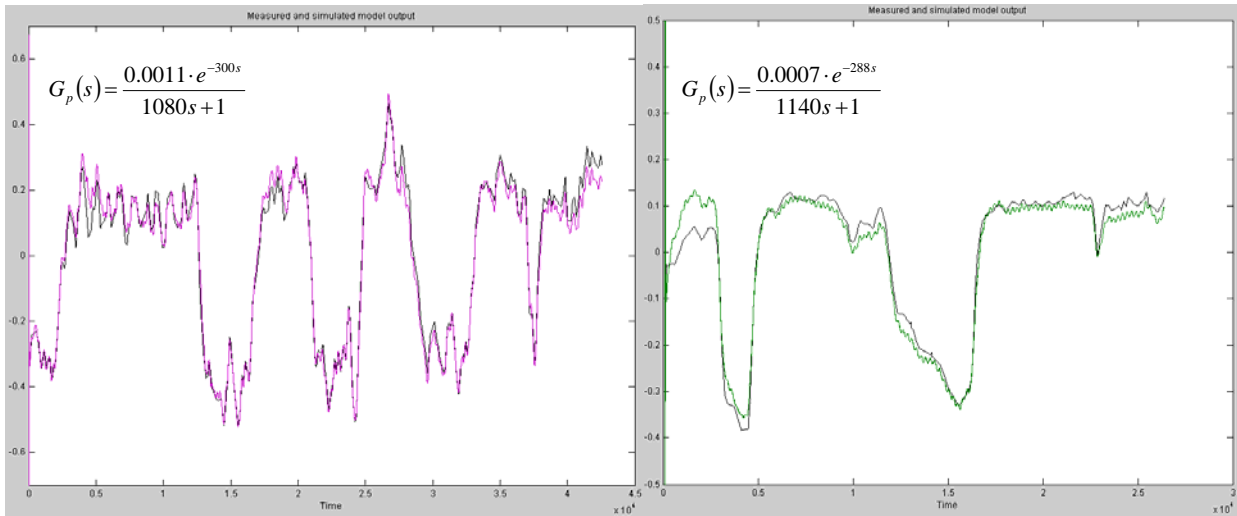


Figura 8. Variação do pH pela variação da vazão de entrada.

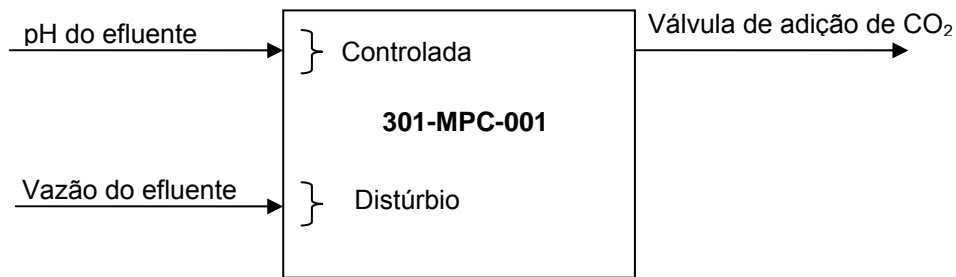


Figura 9. Nova estratégia de controle de pH.

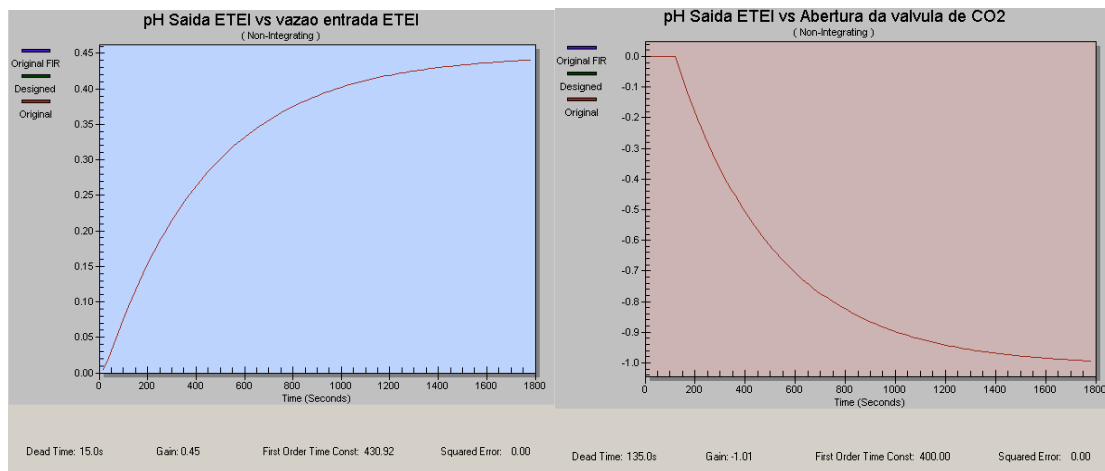


Figura 10. Resposta de primeira ordem da vazão e da abertura da válvula de CO₂.



Figura 11. Resposta do controle antes da implementação do controle preditivo.

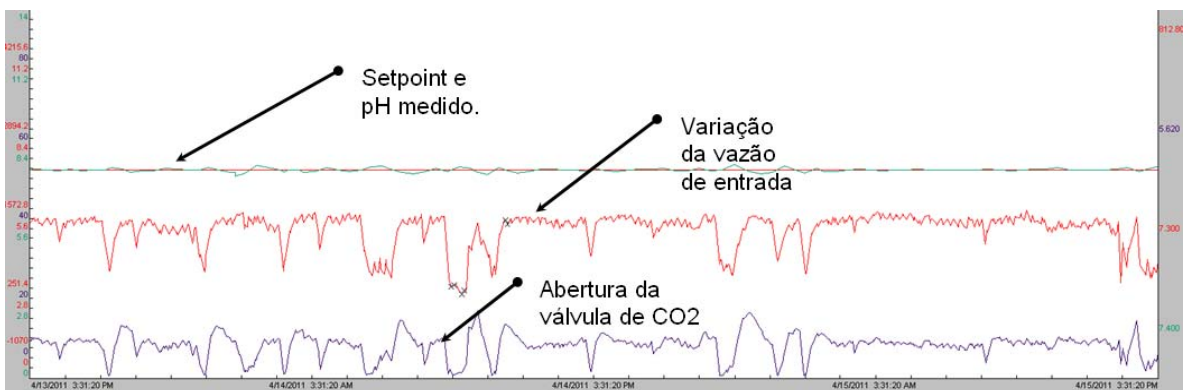


Figura 12. Resposta do controle após a implementação do controle preditivo.

Adicionalmente também foram testados em laboratório uma série de anti espumantes em água destilada com a 0,01 g/L de amina e pH igual a 11,5. Os reagentes que exibiram os melhores resultados (Figura 13), foram o D XI, D VIII, D X, D VIII e B V, pois foram efetivos na eliminação de espuma mesmo nas dosagens mais baixas. Contudo essa alternativa não foi adotada industrialmente, pois ocasionaria uma elevação de custos.

Redução da espuma após 30 s de agitação

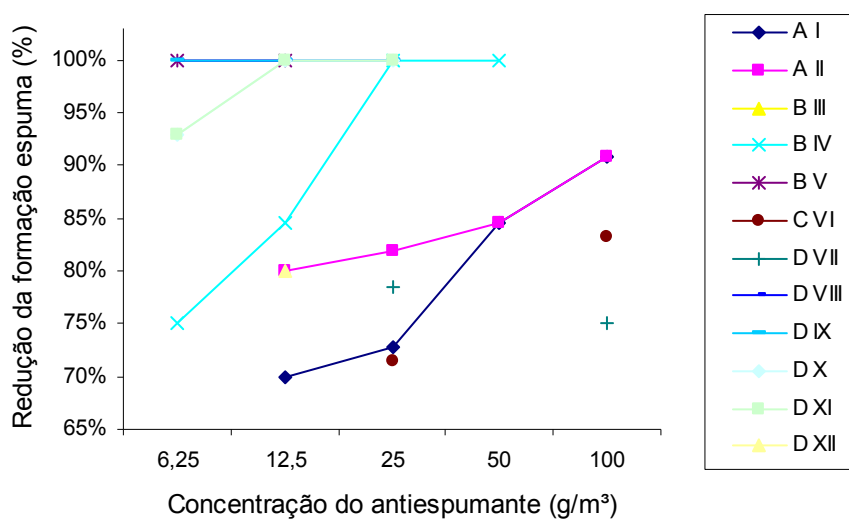


Figura 13. Efeito da adição de diferentes reagentes na redução da espuma após 30 s do fim da agitação.

4 CONCLUSÕES

Conclui-se que o controle preditivo adotado foi capaz de diminuir as variações no pH do efluente e, por isso, acabar com a formação excessiva de espuma.

Outras conclusões obtidas foram:

- dos métodos avaliados para determinação de amina residual, somente um, baseado na reação da ninhindrina e varredura em espectrofotômetro UV visível, se mostrou eficaz;
- a concentração da amina vai diminuindo ao longo do fluxo de efluentes, já que é maior na polpa que chega no mineroduto do que no efluente descartado;
- a concentração de amina residual no ponto de formação excessiva de espuma apresentou média de 2,0 mg/L;
- mesmo em baixas concentrações de amina, 1,4 mg/L, ocorreu formação excessiva de espuma em pH acima de 10, que só desapareceu depois de decorridos 30 s do fim da agitação. Formação de espuma excessiva em valores de pH abaixo de 9 só foi observada para concentração de amina de 200 mg/L;
- foi obtido um modelo, com coeficiente de correlação ajustado de 81,3%, para correlacionar a formação de espuma com o pH, concentração da amina e tempo de repouso;
- quatro dos antiespumantes dosados foram muito efetivos na redução da espuma;
- o processo de controle do pH apresentou uma dinâmica extremamente não linear, com modelo de 1ª ordem apresentando coeficiente de correlação de 85% com os dados indústrias; e
- foi comprovado que a vazão tem grande influência na variação do pH e que as duas dinâmicas tem constantes de tempo diferentes

REFERÊNCIAS

- 1 LEJA J., RAMACHANDRA S. R. (2004) Surface Chemistry of Froth Flotation. 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 743 p.
- 2 ARAUJO, D. M., YOSHIDA, M. I., CARVALHO, C. F. (2007) Método de quantificação de aminas em resíduos da flotação de minério de ferro. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Patente número PI0705593-5, 13p.
- 3 CHAVES, L. C. (2001) Estudos de resíduos sólidos gerados na flotação do minério de ferro: quantificação e decomposição de aminas no meio ambiente. Dissertação de mestrado. (Curso de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais) Escola de Minas da UFOP, 90p apud BATISTELI, G. M. B. (2007) Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 98p.
- 4 SILVA, F. M. F., GONÇALVES, A. A. S., DENIZ, L. N., CARVALHO, FC. F. (2009) Quantificação e reciclagem de éter-aminas em rejeitos da flotação de minério de ferro. In: XXIII ENTMME. Gramado/RS, p.339-343.
- 5 BLEVINS, T. L.; McMILLAN, G. K.; WOJSZNI, W. K.; BROWN, M. W. (2002) Advanced Control Unleashed: Plant Performance Management for Optimum Benefit. ISA, 434p.
- 6 EMERSON (2009) DeltaV Books Online 10.3. Fisher-Rosemount Systems.. <http://www.emersonprocess.com/systems/support/bol103/index.html>

- 7 McMILLAN, G. K., CAMERON, R. A. (2004) Advanced pH Measurement and Control. 3^a ed. ISA, 294p.
- 8 ROCHA, L. F.; DAL´CÓL, C. J. B.; QUEIROZ, G.; GUIMARÃES, J. (2010) Controle preditivo multivariável com otimização da alimentação implementado em Moinho de carvão: Aplicação de controle preditivo em moinho de carvão. In: 14^o Seminário de Automação de Processos. Belo Horizonte/MG, 10p.