

CORREÇÃO DE PH DO ELFUENTE DE PÁTIO DE ESCÓRIA ATRAVÉS DO USO DE DIÓXIDO DE CARBONO

*

*João Paulo da Silva Bockmann¹
Anderson Gomes²
Pablo Pacheco Gama³
Pedro Athias Zagury⁴
Tiago Costa⁵
Vitor Zanotelli⁶*

Resumo

A cura da escória de alto-forno é de extrema relevância para a sua posterior utilização. Ela consiste no tratamento ao qual a escória é submetida com o intuito de solidificá-la e promover a liberação dos gases retidos nela. Esse processo influencia consideravelmente na determinação das propriedades da escória, no que diz respeito principalmente à estrutura do material e à sua hidraulicidade. No entanto algumas características do resíduo tem que ser trabalhadas a fim de garantir que as mesmas não impactem de forma negativa a performance do produto final. A fim de garantir o controle volumétrico da escória, fator este essencial para garantir sua aplicação na construção civil em geral, o “envelhecimento” ou cura deste material pode acontecer dispondo-se o mesmo em uma área aberta e expondo o mesmo a umidade por um período suficiente para garantir a hidratação dos óxidos livres reduzindo assim a expansibilidade. No entanto este modo de cura tem como efluente uma água com pH elevado, fazendo-se necessário a correção via agente acidulante. O Objetivo deste trabalho visa demonstrar as vantagens da utilização do dióxido de carbono em substituição aos ácidos minerais no controle do pH da água utilizada no processo de cura da escória em pátio siderúrgico.

Palavras-chave: Correção de pH; Dióxido de carbono; Pátio de escória; Meio Ambiente..

CORRECTION OF PH SLAG COURTYARD OF WASTEWATER THROUGH THE USE OF CARBON DIOXIDE

Abstract

The curing of the blast furnace slag is of extreme relevance for its subsequent use. It consists of the treatment to which the slag is submitted in order to solidify it and promote the release of the gases retained in it. This process has a considerable influence on the determination of slag properties, mainly in relation to the structure of the material and its hydraulicity. However some characteristics of the waste have to be worked in order to ensure that they do not negatively impact the performance of the final product. In order to guarantee the control of the volumetric material in the slag, which is essential to guarantee its application in civil construction in general, the "aging" or cure of this material can happen by arranging the same in an open area and exposing to moisture (irrigating it) for a period sufficient to ensure the hydration of the free oxides thereby reducing the expandability. However, this effluent has high pH water, which makes it necessary to correct it via an acidifying agent. The objective of this work is to demonstrate the advantages of the use of carbon dioxide as a substitute for mineral acids in the control of the pH of the water used in the process of curing slag in the steelyard.

Keywords: pH Control, Carbon Dioxide, Slag Yard, Environment.

- ¹ *Engenheiro Químico, Mestre em Engenharia Térmica, Gerente de Aplicações e Processos, Departamento de Aplicações, White Martins, Diadema, São Paulo, Brasil*
- ² *Engenheiro Metalurgista, Gerente de Aplicações e Processos, Departamento de Aplicações, White Martins, Contagem, Minas Gerais, Brasil*
- ³ *Engenheiro Mecânico, Gerente de Aplicações e Processos, Departamento de Aplicações, White Martins, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*
- ⁴ *Engenheiro Metalurgista, Gerente de Aplicações e Processos, Departamento de Aplicações, White Martins, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*
- ⁵ *Engenheiro Mecânico, Gerente de Aplicações e Processos, Departamento de Aplicações, White Martins, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*
- ⁶ *Engenheiro Químico, Gerente de Aplicações e Processos, Departamento de Aplicações, White Martins, Sapucaia, Rio Grande do Sul, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A busca pela sustentabilidade dos negócios tem guiado um número crescente de segmentos industriais a procurar aplicações ao que podemos chamar de coprodutos, ou seja, materiais derivados do processo produtivo que inicialmente não eram de fato valorizados.

Segundo o Instituto Aço Brasil [1] o Brasil produziu no ano de 2016 31,3 milhões de toneladas de aço. A Figura 1 mostra a produção anual no Brasil entre 2014 e 2016 bem como a geração de coprodutos associada.



Figura 1. Geração anual de coprodutos ou resíduos entre 2014 e 2016

De acordo com o gráfico da Figura 1, cerca de 585kg de resíduos ou coprodutos foram gerados para cada tonelada de aço produzida. A Figura 2 mostra a percentual de cada um dos coprodutos e resíduos gerados.

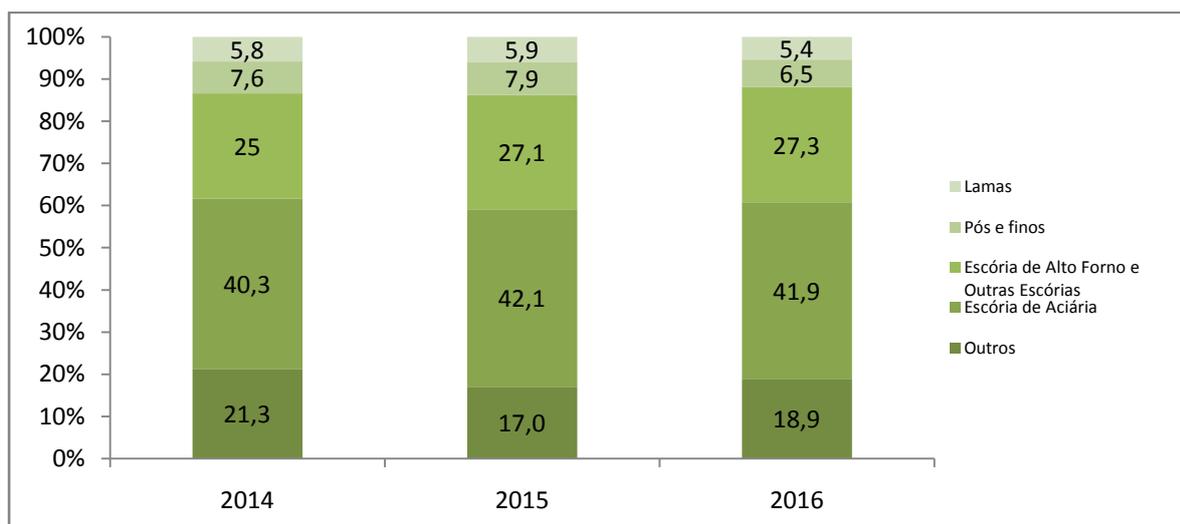


Figura 2. Percentual de cada um dos Coprodutos ou Resíduos entre 2014 e 2016

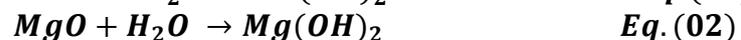
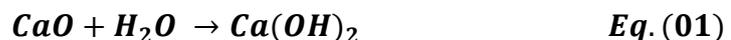
Considerando que o percentual de escórias, que foi de 69,2%, é correto afirmar que a produção específica de escórias em 2016 foi de 404,3kg de escória por tonelada de aço bruto, resultando em 12,7 milhões de toneladas de escórias no ano. Após ser

gerada a escória passa por um processo de resfriamento que pode ser natural ou mesmo forçado, com o uso de ar ou água. A composição química média das escórias é mostrada na Tabela 1 de acordo com o trabalho de Massucato, 2005 [2].

Tabela 1. Composição típica da escória de Alto forno no Brasil

	CaO	SiO ₂	AlO ₃	MgO	FeO ₃	FeO	S	CaO/SiO ₂
Escória Básica	40-45	30-35	11 - 18	2,5 - 9	0 - 2	0 - 2	-0,5 - 1,5	1,31
Escória Ácida	24 - 39	38 - 55	8 - 19	1,5 - 9,0	0,4 - 2,5	0,2 - 1,5	0,03 - 0,2	0,68

Segundo Silva (2016)[3], o comportamento expansivo da escória é causado, principalmente, pela presença de óxido de cálcio livre e óxido de magnésio reativo. Em presença de umidade, os óxidos de cálcio e magnésio não hidratados, poderão hidratar-se e este fenômeno está associado a um aumento de volume, resultando na expansão das escórias. Desta maneira uma vez que haja a necessidade de se expor a escória a umidade para reverter esta instabilidade quanto ao volume, podemos esperar pela reação do Óxido de Cálcio com a água resultando na formação de Hidróxido de Cálcio, um composto que em meio aquoso pode gerar uma condição básica ao meio por se tratar de uma base forte. O mesmo comportamento é esperado para o óxido de magnésio presente na escória, contudo como o Hidróxido de Magnésio é uma base fraca, e ainda possui uma concentração típica do óxido correspondente, Óxido de Magnésio, inferior ao Óxido de Cálcio, portanto o impacto do Óxido de Magnésio é menos representativo.



A água empregada no processo de cura irá possuir perfil de pH básico, característica esta que deverá ser corrigida por um agente acidificante para sequência do processo ou mesmo para descarte no meio ambiente. Para esta aplicação tipicamente se utiliza ácidos minerais, mas alternativamente o dióxido de carbono pode ser empregado apresentando vantagens importantes. O Dióxido de Carbono em contato com a água forma o Ácido Carbônico.



O Ácido Carbônico é um agente acidificante de caráter fraco, ou seja, a capacidade de reduzir o pH de uma solução é limitada ou seja o valor do pH não irá ser reduzido até um valor mínimo da escala se houver uma dosagem excessiva. Outra diferença é que o perfil de redução do pH durante a dosagem do agente acidificante é mais suave no caso do Dióxido de Carbono do que no caso dos Ácidos Minerais, conforme pode ser visto na Figura 3 que representa os dados de um ensaio realizado a fim de verificar as curvas de redução de pH para uma mesma solução, porém utilizando como agente acidificante os ácidos Sulfúrico e Clorídrico, além do Dióxido de Carbono.

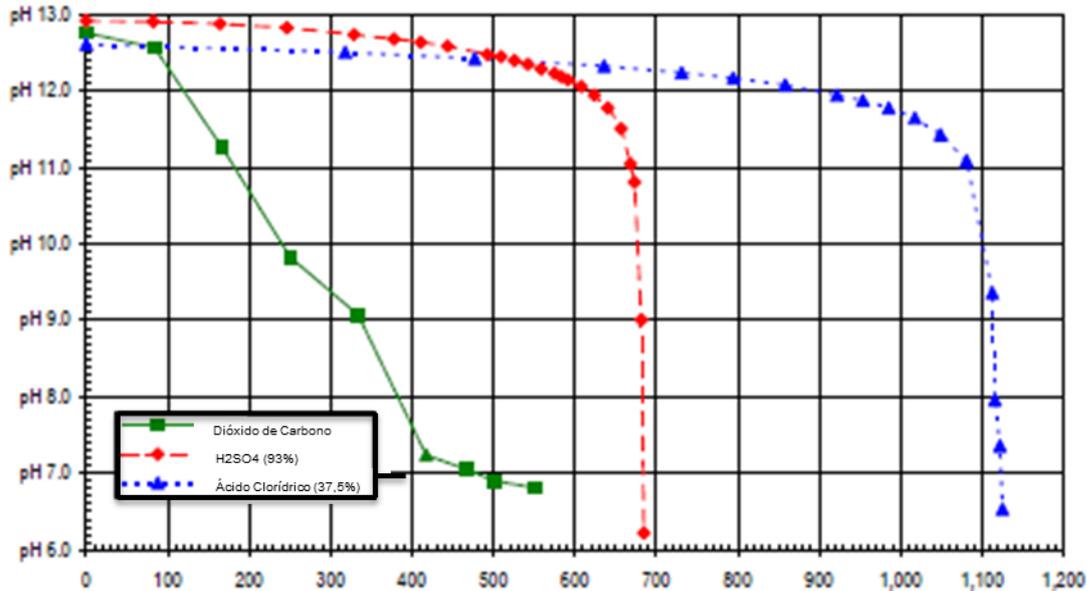


Figura 3. Consumo de agente acidificante (lb/10000 galões) de uma solução 0,1N NaOH a 20°C e 1 atmosfera.

Duas informações importantes podem ser extraídas do gráfico. A primeira é quanto ao consumo específico esperado que para se tratar 10.000 galões de um hipotético efluente (aproximadamente 37,8 m³) foram empregados aproximadamente 550lb ou 249,5 kg, em face de 690lb ou 313 kg do Ácido Sulfúrico e 1120 lb ou 508 kg de Ácido Clorídrico conforme tabela 2.

Tabela 2. Massa do agente acidificante empregada para neutralizar um
Massa Utilizada no Teste*

	Lb	Kg
CO2	550	249,5
H2SO4 @ 93%	690	313
HCl @37%	1120	508

* Para neutralizar 10.000 galões ou 37,8 m³ de solução

A redução esperada dos consumos (mássico) de Ácido Sulfúrico e Ácido Clorídrico para o Dióxido de carbono é de 20% e 51%.

A segunda informação importante presente na Figura 3 é quanto ao perfil da queda do valor do pH, que apresenta uma queda abrupta em determinado momento da dosagem para os ácidos minerais, enquanto para o Ácido Carbônico a queda menos intensa, possibilitando assim um controle mais fino quanto ao valor final do pH.

Outras vantagens da aplicação do Dióxido de Carbono como agente acidificante podem ser consideradas subjetivas, mas não podem ser descartadas. Por exemplo o custo de manutenção elevado que é requerido pelos sistemas que utilizam os Ácidos Minerais por conta da corrosão. Além disso, o nível de segurança oferecido pelos sistemas de estocagem, controle de dosagem do Dióxido de Carbono expõem os operadores a um nível de risco incomparável em relação aos demais agentes acidificantes por requerer praticamente nenhuma atuação direta.

2 DESENVOLVIMENTO

Podemos descrever as instalações empregadas na correção de pH dividindo-as em 3 partes. A figura 4 mostra esta divisão.

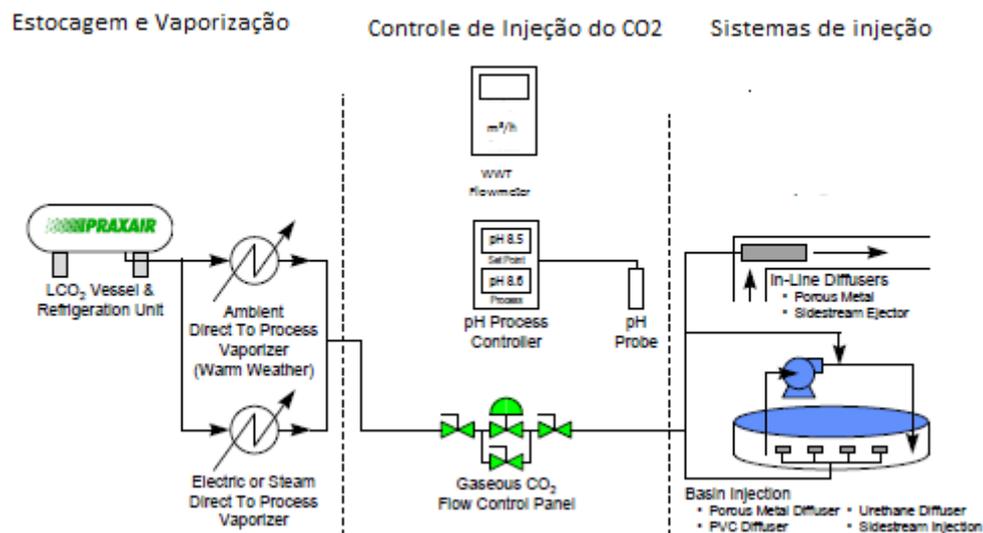


Figura 4. Fluxograma típico do sistema de correção de pH de uma corrente aquosa

2.1 Estocagem e vaporização do Dióxido de Carbono

O Dióxido de Carbono é transportado e estocado no estado criogênico, e mantido a uma temperatura de -18°C , temperatura esta capaz de mantê-lo líquido. Mesmo com os isolamentos típicos para tanques criogênicos dotados de uma barreira física, que fica em contato direto com o recipiente que recebe o Gás Criogênico, e de uma barreira de isolamento a vácuo, que impede a condução de energia o sistema de estocagem ainda possui o que é chamado de sistema economizador, que recircula o Dióxido de Carbono líquido resfriando a fase gasosa no headspace do tanque, reduzindo a pressão interna do tanque e prevenindo uma possível abertura da válvula de alívio (segurança), que implicaria na perda de produto. Na Figura 5 é possível verificar um fluxograma típico de um tanque criogênico de Dióxido de Carbono.

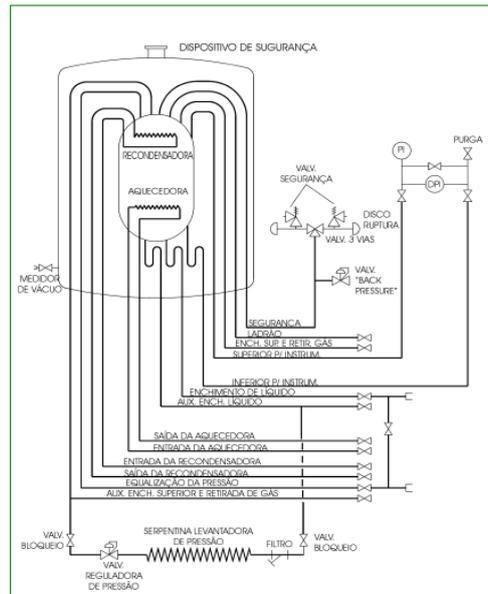


Figura 5. Fluxograma típico de um tanque criogênico de Dióxido de Carbono

Para a vaporização pode-se lançar mão de vaporizadores elétricos, atmosféricos ou mesmo submersos. Estes equipamentos são basicamente trocadores de calor com intuito de garantir que a demanda do cliente possa ser atendida integralmente sem que possa ocorrer o que chamamos de “arraste de líquido”, que é a situação em que a demanda é superior à capacidade dimensionada da troca térmica, deixando passar o líquido pelo trocador de calor. Por esta razão o dimensionamento deste equipamento deve ser feito sempre considerando a demanda de pico, tempo estimado do consumo em pico, características climáticas (frio, calor, insolação) dentre outros.

2.2 – Skid de controle

O processo automatizado de controle de pH deve ser munido das informações necessárias para que o controle inserido na lógica possa saber como reagir a uma condição diferente da estabelecida no set point da variável de controle. Neste caso quando se trata de tratamento de efluentes cujo encaminhamento se faz por canaletas abertas, e o volume enviado para o tratamento é alterado, por exemplo, por situações de chuva, assim as informações sobre a vazão total que chega para o tratamento podem auxiliar no controle do pH final, no entanto a informação mais importante neste caso é o valor do pH final, o qual terá um valor para o set point e a(s) válvula(s) proporcional(is) irão liberar o Dióxido de Carbono de maneira proporcional ao valor desta medição. Caso o sistema seja dotado da medição de vazão do efluente, o controle poderá atuar caso esta variável sofra alguma alteração.

Em processos em que não se deseja ou necessita investir em automação há a possibilidade de se operar manualmente considerando apenas o controle pelo operador da quantidade de Dióxido de Carbono de que se está adicionando ao processo. Neste caso a medição de vazão pode inclusive ser feita por medidores de vazão tipo rotâmetros com indicação apenas no campo.

2.3 Sistemas de Injeção no Dióxido de Carbono

Os vários sistemas de injeção disponíveis são capazes de cobrir as especificidades de vários processos ou condições, permitindo o uso da técnica independente da condição de chegada do efluente presente. Por exemplo, o uso da mangueira microperfurada, é uma das técnicas mais simples, e permite o emprego da técnica de correção do pH em lagoas, contudo requer uma profundidade mínima para garantir o tempo de residência do Dióxido de Carbono com a água e assim a formação do ácido que irá controlar o pH. Quanto maior for a profundidade maior a eficiência.

Quando se tem o efluente passando por tubulações pode-se lançar mão da técnica de injeção por agulhas. As agulhas são montadas em carreteis de tubulação com diâmetros superiores a 8", e são capazes de tratar uma grande quantidade de efluentes.

Ainda é possível o emprego de Ejetores, sistemas estes que podem ser empregados quando se tem o efluente em tubo, e pressurizado.

3 CONCLUSÃO

A técnica que emprega Dióxido de Carbono tem se mostrado uma boa opção no que diz respeito aos aspectos técnicos relacionados ao tratamento do efluente proveniente da cura das escórias de alto forno.

Como a dosagem do Dióxido de Carbono necessita de condições específicas para garantir uma dissolução eficiente, existem equipamentos disponíveis para atender todos cenários. Sendo assim o Dióxido de Carbono tem se mostrado uma alternativa tecnicamente viável, segura e robusta na correção do pH, tanto do efluente de um pátio de cura de escórias quanto de uma estação de tratamento de efluente.

REFERÊNCIAS

- 1 Lyra, A., C.; Lopes, M., P., M.; A Indústria do Aço no Brasil, 2017. Acesso em 10/06/2018. Disponível em <http://www.acobrasil.org.br/site2015/publicacoes.asp>.
- 2 Massucato, J., C.; Utilização de escoria de alto forno a carvão vegetal como adição no concreto, 2005, Dissertação de Mestrado, Unicamp.
- 3 Silva, B., M., C.; Cunha, A., A.; Mendes, J., J.; Solé, R., A., L.; Kruguer, F., L., V.; Araujo, F., G., S. Caracterização tecnológica de escórias de aciaria. ABM Week 2016: 248, 255.