

# DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO ALTERNATIVO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CLORETO FERROSO, GERADO NA DECAPAGEM ÁCIDA DA USINA PRESIDENTE VARGAS <sup>1</sup>

*André Tarcizo De Oliveira Vieira* <sup>2</sup>

*Antônio Carlos Da Costa Onias* <sup>3</sup>

*Fábio André da Silva Nascimento* <sup>4</sup>

*João Henrique Echternacht* <sup>5</sup>

*Júlio César Rodrigues Pereira* <sup>6</sup>

*Reinaldo Lopes Baptista* <sup>7</sup>

*Renata Aparecida Da Cunha Pereira* <sup>8</sup>

## Resumo

O objeto deste trabalho é descrever uma rota alternativa, ambiental mais responsável, ao tratamento do efluente rico em cloreto ferroso (20%), quando ocorrer casos de parada do equipamento de recirculação e/ou dificuldades de estocagem/venda do cloreto ferroso evitando a parada da unidade de decapagem. Para isto foi necessário desenvolver um método de neutralização do ácido clorídrico (HCl) presente no efluente de cloreto ferroso, em escala industrial. Sendo necessário avaliar as diferentes estações de tratamento de efluentes existentes na Usina Presidente Vargas (UPV). Como resultado a aplicação mostrou a viabilidade industrial do processo.

**Palavras-chave:** Tratamento de efluente; Cloreto ferroso; Decapagem ácida.

## DEVELOPMENT OF ALTERNATIVE PROCESS FOR TREATMENT OF EFFLUENT OF FERROUS CHLORIDE, GENERATED AT ACID PICKLING OF THE USINA PRESIDENTE VARGAS

### Abstract

The object of this work is to describe a more responsible alternative, environmental route to the treatment of the rich effluent in ferrous chloride (20%), when it happens cases of stop of the equipment of circulation or difficulties to stock or sells of the ferrous chloride avoiding the stop of the unit of decapagem. For this it was necessary to develop a method of neutralization of the hydrochloric acid (HCl) present in the chloride ferrous effluent in industrial scale. Being necessary to evaluate the different stations of treatment of existent effluent at Usina Presidente Vargas (UPV). As result the application showed the industrial viability of the process.

**Key words:** Treatment of effluent; Ferrous chloride; Acid pickling.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 44º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 16 a 19 de outubro de 2007, Campos do Jordão – SP, Brasil.*

<sup>2</sup> *Coordenador de Projetos Especiais*

<sup>3</sup> *MSc – Engenheiro Especialista*

<sup>4</sup> *Técnico de desenvolvimento*

<sup>5</sup> *MSc – Engenheiro de Desenvolvimento Sênior*

<sup>6</sup> *Coordenador de preparação e armazenagem*

<sup>7</sup> *Engenheiro Especialista*

<sup>8</sup> *MSc – Analista de Meio Ambiente*

# 1 INTRODUÇÃO

No processo de decapagem ácida existente na Usina Presidente Vargas da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), é gerado um efluente rico em cloreto ferroso (20%). Este efluente é processado, regenerando o ácido clorídrico utilizado na decapagem e produzindo um óxido de ferro sintético.

Este trabalho descreve uma alternativa, ambientalmente responsável, ao tratamento desse efluente em casos de parada do equipamento de recirculação e/ou dificuldades de estocagem/venda do cloreto ferroso evitando a parada da unidade de decapagem.

## 1.1 Usina de Regeneração de Ácido (URA)

Na UPV, a Usina de Regeneração de Ácido ou URA, é de leito fluidizado e serve para regenerar a solução de cloreto ferroso ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) proveniente do processo de decapagem, separando o óxido contido na solução e gerando gases ricos em HCl, para depois de condensado voltar ao processo.

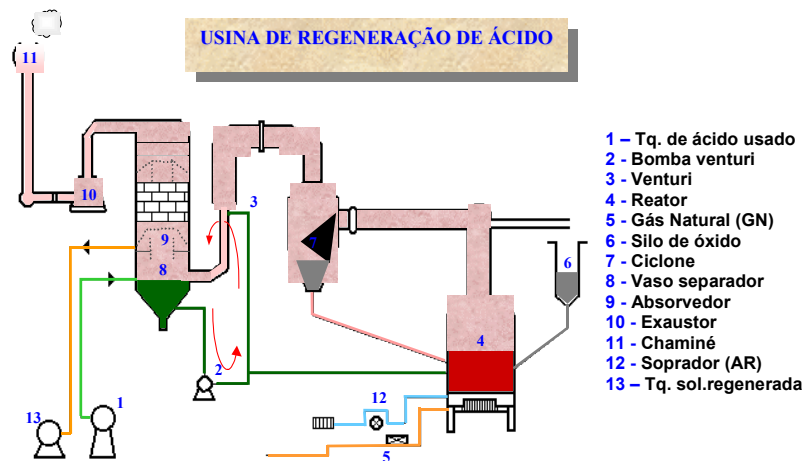


Figura 1 – Esquema da usina de regeneração de ácido

O cloreto ferroso é gerado 24 horas por dia no contato do HCl com a chapa de aço, na decapagem. A capacidade de regeneração de ácido por mês é de 7.800m<sup>3</sup> (em duas URA's) e a capacidade de estocagem é de 700 m<sup>3</sup> de solução (cloreto ferroso) e de 300m<sup>3</sup> HCl (ácido novo).

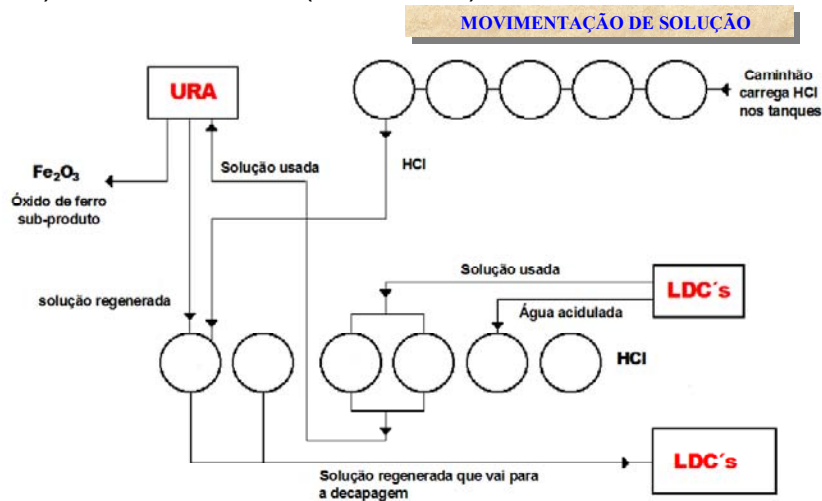
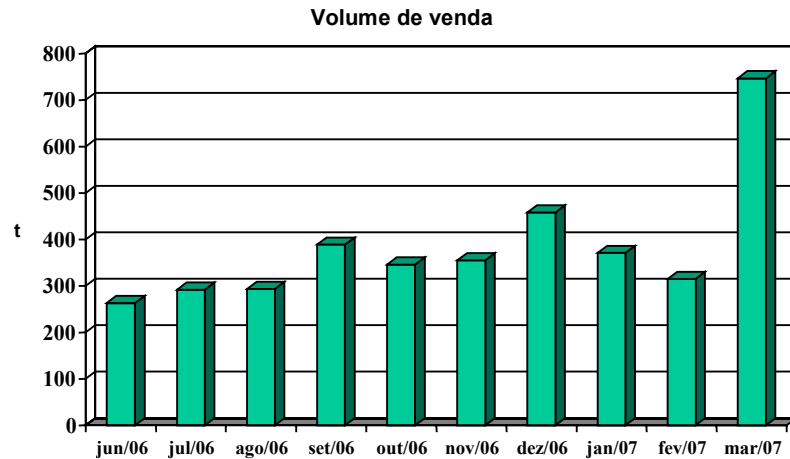


Figura 2 – Fluxo do processo de geração de cloreto ferroso

## 1.2A Prática Usual de Descarte

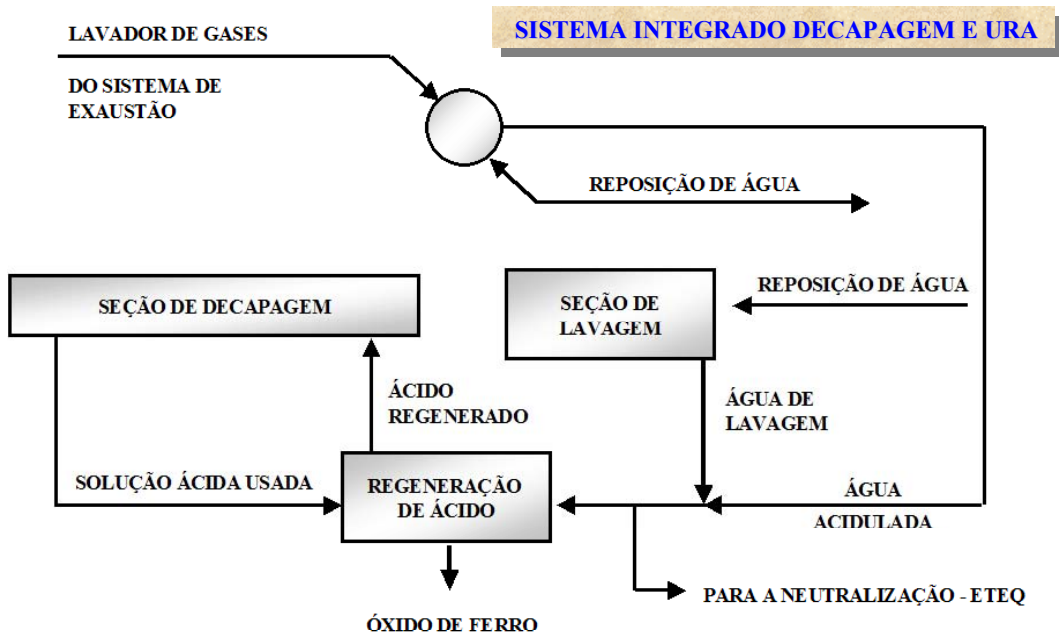
A venda do cloreto ferroso é a forma mais ambientalmente adequada para o descarte para este produto.

O efluente é vendido para as unidades de Nova Lima e Cataguases em Minas Gerais, das Industrias Químicas Cataguases LTDA, que fabricam diversos produtos químicos inorgânicos, utilizado para tratamento de água potável, efluentes, esgotos, principalmente sais de alumínio e ferro, hipocloritos e aluminatos.



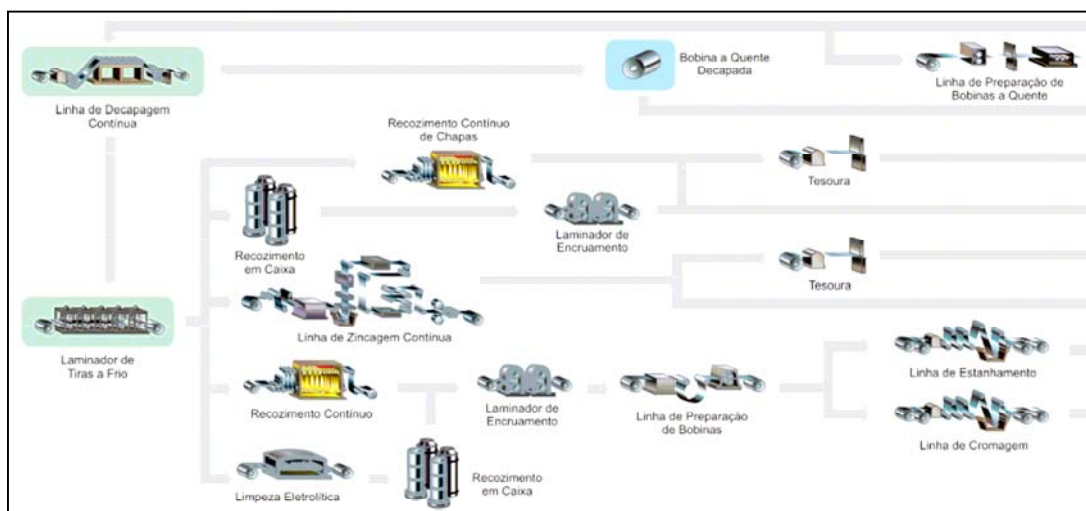
**Figura 3** – Volume mensal de venda de cloreto ferroso

Como a capacidade de estocagem de cloreto ferroso é de 400 m<sup>3</sup> e se o mercado não absorver o produto pode ser necessário parar temporariamente as Linhas de Decapagem Contínua (LDC's).



**Figura 4** – Fluxo do processo de regeneração de ácido

A CSN dispõe de duas Linhas de Decapagem Contínua, que totalizam uma produção de aproximadamente 278.000 t /mês,



**Figura 5 – Fluxo do produção após as LDC's**

Uma parada na LDC's geraria a perda de mais de R\$ 6 milhões por dia.

Porém entre os meses de fevereiro e março de 2007, embora o volume de venda continuasse constante, o estoque de cloreto ferroso chegou a um nível elevadíssimo. E caso não fosse encontrada uma solução para a diminuição deste estoque seria necessário tomar medidas extremas e dentre elas a efetiva parada das Linhas de Decapagem Contínua da UPV.

Para evitar este extremo, foi então formado um grupo de trabalho para tratar deste problema, buscou-se alternativas para a destinação final, seja novos parceiros para tratamento externo e/ou estocagem externa, ou ainda o objeto deste estudo o tratamento interno deste efluente.

## 2 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

Uma das propostas apresentadas por este grupo, foi processar internamente o cloreto ferroso.

Para este fim, primeiramente foram realizados testes em laboratório para verificar quais os reagentes existentes na CSN, poderiam executar a neutralização do HCl presente no efluente e avaliar os resultados obtidos.

Em seguida foi feita uma avaliação das diferentes Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's) existentes na UPV – CSN, com a finalidade de encontrar um método de neutralização do HCl e remoção do cloreto ferroso presentes no efluente, sem comprometer as instalações e operações normais da empresa.

Partiu-se em então para a realização de teste industrial, onde buscava-se a comprovação da neutralização do ácido clorídrico presente no cloreto, a determinação do procedimento operacional mais adequado e por fim a destinação final do efluente.

## 3 ALTERNATIVA PARA A DESTINAÇÃO FINAL DO CLORETO FERROSO

A Estação de Tratamento de Efluentes da Fabrica de Cal (ETE/Fabrica de Cal), foi construída em 2001, tem a capacidade de tratamento de no máximo 250

m<sup>3</sup>/h de efluente, a área interna do tanque 701 tem 625 m<sup>2</sup>, com volume útil de 1300 m<sup>3</sup> e o tanque 702, tem 1000 m<sup>2</sup> e volume útil é de 1800 m<sup>3</sup>.

A ETE/Fabrica de Cal, tem por finalidade a neutralização dos efluentes de cal (Ca(OH)<sub>2</sub>), calcário (CaCO<sub>3</sub>) e dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) que são gerados no processo de fabricação do cal e também na limpeza da área da fabrica de cal.

O pH deste efluente varia entre 8,5 e 9,0 e é neutralizado com HCl para ajusta-lo ao que exige a legislação (pH 7,0) permitindo que posteriormente a parte líquida seja descartada e a parte sólida é enviada para o Pátio Interno de Cambagem (PIC) onde é processado para ser reaproveitado na sinterização.

Portanto uma das alternativas é a utilização do efluente contendo 20% de cloreto ferroso e 4% de HCl (pH da solução é zero), para a neutralização da ETE/Fabrica de Cal e posterior decantação do cloreto ferroso.

### 3.1 Teste Industrial

O teste foi realizado no tanque 701, que já continha um percentual significativo de sedimentos depositados.



**Figura 5** – Material decantado no tanque 701



**Figura 6** – Área para teste de neutralização

Foi enviado a ETE/Fabrica de Cal, 3 carretas totalizando 75 t de solução de cloreto ferroso, o material foi descarregado no tanque 701.

Embora a quase totalidade do cloreto ferroso tenha se combinado com o cal, calcário e dolomito existente no efluente, parte do ferro oxidou formando uma coloração avermelhada. Parte deste material então foi enviado para o tanque 702.



**Figura 7** - Tanque 701  
Detalhe da película de ferro oxidado



**Figura 8** - Vista geral do Tanque 701



**Figura 9** - Vista geral do Tanque 702

Apesar da neutralização efetiva do cloreto ferroso, surgiu um empecilho para o descarte do líquido existente nos tanques 701 e 702 devido a concentração de ferro existente na água. Pela legislação o permitido é 15mg/l de solução, quando o encontrado foi 1.000mg/l.

Após testes em bancada a solução encontrada foi elevar o pH do efluente para 10,0 e incorporar um polímero específico para precipitar o ferro ainda em suspensão.

Após a determinação da melhor alternativa foi feita a dosagem de Polieletrólito, da empresa Nalco, no tanque 701 por meio de batelada, sendo o produto dissolvido em baldes de 20L e dosados diretamente no tanque em questão. A Concentração, foi de aproximadamente 1,0 ppm, chegando ao peso total de 30 Kg do produto.

O efluente gerado na URA, rico em ferro solúvel (dissolvido na água), teve inicialmente o seu pH corrigido, por tratar-se de efluente ácido, foi adicionado ao mesmo Cal (CaO), elevando o pH do efluente a aproximadamente 10,0 (este é o pH ideal para redução e floculação do ferro 2+ solúvel, em ferro 3+ insolúvel). Com a bomba do tanque 701 ligada, mantivemos o efluente recirculando dentro do próprio tanque através da tubulação de recirculação. Nesta tubulação injetamos ar comprimido afim de provocar uma aeração no efluente, o que acelera o processo de redução do ferro.

Após a adequação do líquido as condições ambientais, foi programado o descarte da parte líquida do efluente e iniciou-se a retirada da parte sólida para preparação para envio à destinação final.



**Figura 10** - Tanque 702 após a retirada da parte líquida

Foi usado um guindaste equipado com scraper para retirar a polpa de dentro do tanque 701 e para o carregamento dos caminhões.



**Figura 11** - Carregamento de caminhão com material do tanque 701



**Figura 12** - Material do tanque 701 em estado semifluido



**Figura 13** - Pátio de depósito do material

O precipitado gerado na ETE/Fabrica de Cal foi transportado para um pátio de transbordo. Neste local foi construído um dique com material (resíduos) que são

gerados na própria UPV, onde aguarda secagem, o que então possibilitará o manuseio deste resíduo.



**Figura 14** - Descarregamento do efluente no dique construído



**Figura 15** - Dique no início do armazenamento

### 3.2 Avaliação do Teste Industrial

Durante o processo de neutralização do cloreto ferroso na ETE/Fabrica de cal, pode-se observar as implicações deste procedimento nesta unidade, tais como:

- Necessidade de parada, com maior periodicidade, para limpeza dos tanques (701 e 702) .
- Possibilidade de parada no processo de fabricação de cal. Caso a limpeza dos tanques 701 e 702 não ocorra em tempo hábil. Isto por que não havendo como tratar os efluentes gerados pela calcinação, será necessário a parada no processo produtivo da fabrica de cal.

Diante das implicações apresentadas se pesquisou novos locais para a realização do tratamento do efluente da URA.

### 3.3 Local Alternativo para o Tratamento do Cloreto Ferroso

Outra alternativa é neutralizar o cloreto ferroso na estação da ETE/Volta Grande, situada em área externa a Usina Presidente Vargas sob responsabilidade da empresa Mult Serv, localizada no bairro Volta Grande em Volta Redonda.

A Gerência Geral da Metalurgia do Aço (GGMA) é a responsável pela Estação de Tratamento de Efluente do Volta Grande, que tem por objetivo o tratamento dos efluentes gerados pela águas (seja da chuva, seja pelo sistema de abatimento de pó das pistas) em contato com as pilhas de escoria de aciaria estocadas naquele local.

Foram avaliados as condições do local analisando os tanques de recebimento, os tanques de decantação e o processo de reciclagem de água.



**Figura 16** - Tanques onde é corrigido o pH para posterior descarte da água.



**Figura 17** - Tanque onde é recebido os efluentes da Mult Serv.



**Figura 18** - Caminhão - tanque sendo carregado com água para abatimento de pó das pistas do Pátio da Mult Serv

O efluente recebido atualmente tem o pH de 12, o que torna muito interessante para a neutralização do HCl presente no cloreto ferroso .

Em épocas de estiagem poderia se utilizar esta ETE para realizar trabalho semelhante ao que foi feito na ETE/Fabrica de Cal, com a possibilidade de se estocar o material sólido junto com a escoria lá depositada .

#### 4 ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICA

Tendo-se como premissa que os trabalhos realizados obedeceram às normas e à legislação técnicas aplicáveis e vigentes de segurança do trabalho e às melhores técnicas de operação disponíveis, tendo todos os cuidados quanto à prevenção e ao controle de poluição ambiental considerados.

E considerando, 500 ton de cloreto ferroso a ser tratado, temos os seguintes cenários:

- Tratamento externo;
- Estocagem externa;
- Processamento interno.

#### Resultados Obtidos

##### Custo do tratamento externo

###### Empresa A

Custo para tratamento :R\$ 280,00 por tonelada

Custo : R\$ 280,00 X 500 = R\$140.000,00

Custo de transporte : R\$ 2.800,00 por viagem, considerando-se a utilização de carreta tanque especial revestida para até 20 (vinte) toneladas de carga líquida

Quantidade de caminhões (viagens) necessários : 25

Custo de transporte : R\$ 70.000,00

**Custo total : R\$ 210.000,00**

###### Empresa B :

Custo para tratamento R\$ 240,00 por tonelada

Custo : R\$ 392,00 X 500 =R\$ 120.000,00

Quantidade de caminhões (viagens) necessários : 25

Custo de transporte : R\$ 70.000,00

**Custo total : R\$ 190.000,00**

##### Custo com estocagem externo (6 meses)



Empresa C :

Local de estocagem Cubatão / SP

Custo de transporte mais estocagem R\$ 144,75 por tonelada

**Custo total : R\$ 72.375,00**

**Custo do tratamento interno**

Custo de transporte interno : R\$ 10.494,00

Custo máquinas moveis : R\$ 13.566,47

Reagente : R\$ 100,00

A adequação dos equipamentos foi feito com o que havia disponível na própria

ETE/Fabrica de Cal :

**Custo total : R\$ 24.160,47**

## **5 CONCLUSÃO**

O trabalho demonstrou que o tratamento interno do cloreto ferroso é operacionalmente possível. Desde que praticas adequadas de manuseio, transporte e estocagem sejam adotadas.

Que a rota alternativa é ambientalmente adequada para neutralização deste resíduo, oferecendo mecanismos adequados para posterior descarte do efluente e precipitado gerados.

Além de ser economicamente viável se comparado com as alternativas de estocagem e processamento externo.

E que tanto o efluente tratado, quanto o precipitado foram descartados dentro dos parâmetros legais.

## **BIBLIOGRAFIA**

- 1 Assad, Marta M. Nogueira – **Sustentabilidade: um estudo sobre a responsabilidade social do gerenciametno de resíduos sólidos industriais no Médio Vale do Paraíba** – Tese de mestrado, Taubaté, 2003
- 2 Nascimento, Ramiro C., et al. – **The Self-Reduction Technology For Recycling of Solid Wastes In An Integrated Steelmaking Plant : A Sustainable Alternative.** – Materials Transactions - vol. 42, no. 12, 2506-2510, 2002.
- 3 Takano, Cyro, et al.- **Reciclagem de Resíduos Siderúrgicos Sólidos** – Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais, Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2000
- 4 Norma ABNT 10.004 - Resíduos Sólidos - Classificação