

NOVA TECNOLOGIA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE LÍQUIDO ORIUNDO DA LIMPEZA QUÍMICA DA LINHA DE VAPOR DO COMPLEXO SIDERURGICO DA THYSSENKRUPP CSA¹

Magda Moreira Pinto²
Ricardo Correa Pascotto³
Relbis Valera⁴

Resumo

As atividades industriais geram efluentes líquidos, que lançados em locais inadequados, causam contaminação do solo, das águas superficiais e subterrâneas, dessa maneira, é necessário estabelecer tratamento e destinação adequada para garantir os padrões de lançamento. Foi com este intuito que durante o comissionamento da Usina Térmica a TKCSA se preocupou em fazer a limpeza química de toda linha de vapor, garantindo um efluente seguro dentro das normas e legislação ambiental. O procedimento adotado para a Limpeza Química das Caldeiras, Condensador, Tanque de Água de Alimentação e Linha de Vapor da Coqueria e Aciaria foi dividido em duas etapas: limpeza com desengraxante e limpeza ácida. O desafio foi manter os parâmetros químicos dentro da especificação técnica ambiental para destinação dos efluentes, utilizando processo químico de aeração, precipitação, decantação, filtração e troca iônica. Todo o efluente foi analisado no Laboratório Credenciado ao Órgão Ambiental. É fundamental que as indústrias que geram efluentes em suas instalações criem soluções alternativas para o tratamento e reuso dos efluentes industriais.

Palavras-chave: Inovação; Destinação; Efluente líquido; Reuso.

NEW TECHNOLOGY FOR TREATMENT OF LIQUID WASTE ARISING OUT OF CLEANING CHEMICAL VAPOR LINE OF STEEL COMPLEX THYSSENKRUPP CSA

Abstract

Industrial activities generate wastewater, which launched in inappropriate places, causing contamination of soil, surface and groundwater, thus, it is necessary to provide adequate treatment and disposal to ensure the discharge standards. It was with this intention that during commissioning of Thermal Power Plant TKCSA bothered to do any cleaning chemical vapor line, ensuring a safe inside the effluent standards and environmental legislation. The procedure adopted for Chemical Cleaning of Boilers, Condenser, Tank Water Supply Line Steam and Coking of Steelmaking and was divided into two stages: cleaning degreasing and acid cleaning. The challenge was to keep the chemical within the technical specification for environmental disposal of effluents using chemical process aeration, precipitation, sedimentation, filtration and ion exchange. All effluent was analyzed in the Environmental Agency Accredited Laboratory. It is essential that industries that generate waste at its facilities to create alternatives for the treatment and reuse of industrial effluents.

Keywords: Innovation; Allocation; Liquid effluent; Reuse.

¹ *Contribuição técnica ao 34º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 28º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 28 a 30 de agosto de 2013, Vitória, ES.*

² *Bacharel em Química, MSc. Química, Química Sênior, Thyssenkrupp CSA, Rio de Janeiro, Brasil.*

³ *Eng. Elétrico, Gerente Diretor, Thyssenkrupp CSA, Rio de Janeiro, Brasil.*

⁴ *Eng. Mecânico, MSc. Mecânica, CEA do Brasil Tratamento de Água, São Paulo, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Água é um dos mais preciosos bens naturais existentes no nosso planeta. Pela sua abundância, embora não uniformemente distribuída na superfície e subsolo do nosso planeta, por muito tempo a percepção das sociedades era de que é um recurso natural inesgotável. A contaminação e possível poluição têm mostrado que o seu processo de escassez está se agravando a cada dia. Presentemente, a disponibilidade de água tomou, dentre inúmeros aspectos, contornos estratégicos. Um caminho para uma melhor utilização da água é o reuso de efluentes líquidos industriais para finalidades adequadas à qualidade do mesmo, após os devidos tratamentos, segundo Santos, Santos e Beretta⁽¹⁾ e Santos Filho.⁽²⁾

Na indústria, a água pode ser utilizada no estado líquido ou vapor para diversas aplicações industriais. Os principais usos nos nossos processos siderúrgicos são:

- No estado vapor
 - Acionamento de turbina a vapor para funcionamento de equipamentos rotativos (bombas, compressores e turbogeradores de energia elétrica);
 - Redução de pressão parcial de compostos leves para evitar degradação e auxiliar na purificação de gases;
 - Selagem de equipamentos rotativos;
 - Sopragem de fuligem em fornos e caldeiras;
- No estado líquido
 - Enchimento de tanques de água de alimentação, caldeiras, condensadores, sistemas de recirculação de circuitos abertos ou fechados;
 - Sistema de resfriamento de condensador de vapor;
 - Sistemas de resfriamento, trocadores de calor e torres de refrigeração;
 - Selagem de equipamentos rotativos;
 - Lavagem de equipamentos e sistemas durante a liberação para manutenção;
 - Hidrojateamento para limpeza de trocadores de calor e tanques;
 - Diluição de produtos químicos utilizados nos processos;
 - Participação como reagente em reações químicas;
 - Funcionamento de chuveiros e lava-olhos de emergência;
 - Combate a incêndio;
 - Outra utilização importante é como água potável para consumo humano.

Sistemas novos sejam de água de recirculação, fechados, semi-abertos ou abertos, recém construídos, devem no estágio de pré-operação, passar por um período de preparação da superfície metálica. Esta preparação, não somente se resume na remoção de óleos e graxas existentes nas tubulações novas, mas, principalmente, fazer uma preparação da superfície metálica em todo o sistema, envolvendo tubulações e equipamentos.

O objetivo deste trabalho é apresentar uma nova tecnologia para tratamento de efluente oriundo da limpeza química objetivando o reuso deste efluente nos processos industriais para minimizar impacto ambiental, conforme Telles e Costa.⁽³⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho apresenta as informações básicas necessárias para projetos futuros objetivando o tratamento do efluente líquido oriundo de uma limpeza química e reuso do mesmo. O volume tratado foi aproximadamente 7.000m³.

Durante a limpeza química dois efluentes com diferentes propriedades físico química foram gerados:

- efluentes de *flushing*; e
- efluentes de limpeza química.

O efluente de flushing foi basicamente gerado após lavagem de todos os equipamentos internos de geração de energia térmica e linha de vapor, utilizando água desmineralizada.



Figura 1: Tanque de água desmineralizada.



Figura 2 – Conexão do Tanque

Logo após a lavagem o efluente foi enviado para uma bacia de 5.000 m³ para decantação por 12 a 24 horas dos sólidos suspensos. Em seguida foi monitorado o pH, turbidez, temperatura, sólidos suspensos e condutividade.



Figura 3: Bacia de 5.000m³.

O procedimento da ALSTOM denominado “Limpeza Química”,⁽⁴⁾ foi dividido basicamente em três etapas: limpeza alcalina, limpeza ácida e passivação. Após cada etapa, são feitos enxágues, para remoção dos produtos utilizados e resíduos do processo.

Limpeza alcalina - tem a função de remover os óleos e graxas comumente encontrados após a montagem de tubulações (linha de vapor) e equipamentos tais como: tanque de água de alimentação, caldeira, condensador e para tal, utiliza-se um produto surfactante (auxiliar de remoção) e fosfato nas formas di e tri sódico (Na_2PO_4 e Na_3PO_4), que em solução aquecida circula em todos os equipamentos removendo todo o material graxo. Após a aplicação, os equipamentos de geração de vapor são drenados e enxaguados.

Limpeza ácida - esta é a etapa crítica da limpeza química, onde o ácido fluorídrico (HF), juntamente com um inibidor de corrosão, é adicionado em solução aquecida para realizar a decapagem do metal, ou seja, para remover os óxidos metálicos no interior dos tubos e ao logo da parede das superfícies metálicas. A etapa seguinte deve ser imediatamente realizada, pois o metal fica totalmente exposto.

Passivação - nesta etapa se obtém a formação de uma película protetora no interior dos tubos e ao logo da parede das superfícies metálicas, por meio de uma camada de magnetita (Fe_3O_4). Logo após é feita a adição de ácido cítrico para remover os óxidos de ferro já formados após a limpeza ácida e mantê-los em solução. Em seguida, o pH foi elevado com a adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) e adicionado nitrito de sódio (NaNO_2) que serve como agente oxidante, que prioriza a formação da magnetita.

Os efluentes gerados na limpeza química foram neutralizados com a adição de hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio, e logo após foi feito o tratamento com aeração, precipitação e decantação do CaF_2 e $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Figura 4: Dosagem de Hidróxido de Cálcio na Bacia de 5.000 m³ para tratamento químico.



Figura 5: Aeração na Bacia de 5.000 m³ com todo efluente da limpeza química

Há várias opções de tratamento de efluentes atualmente disponíveis, que devem ser avaliadas segundo critérios de viabilidade técnica e econômica, além de adequação às características ambientais da região. Dependendo das características intrínsecas do efluente, o tratamento pode se resumir aos estágios preliminar, primário e secundário, e quando for requerido um polimento final para a remoção de substâncias mais solúveis no meio aquoso, o tratamento terciário também deve ser adicionado ao conjunto de estágios que compõem uma estação de tratamento.

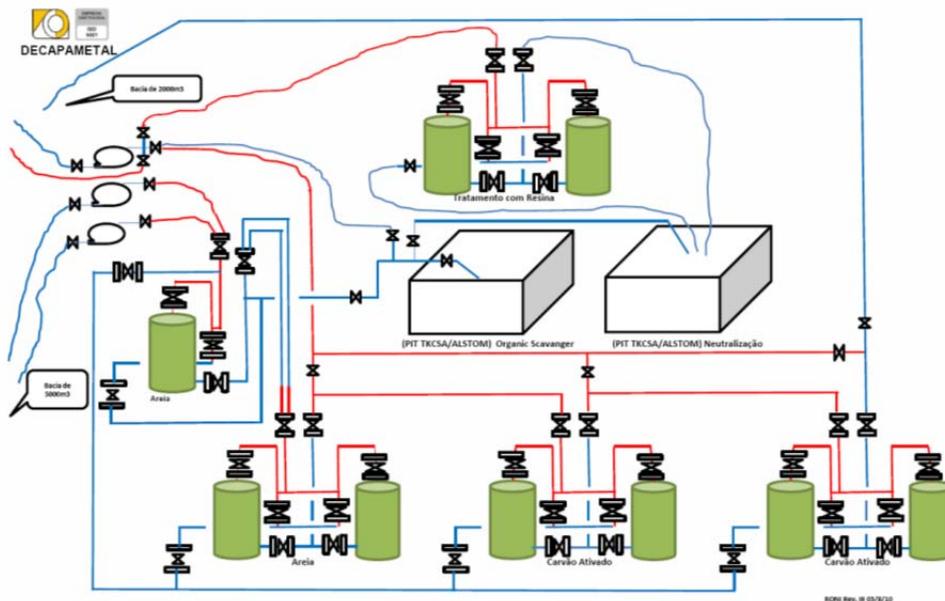


Figura 6: Diagrama adotado para o tratamento da limpeza química na TKCSA.



Figura 7: Skids adotado para o tratamento da limpeza química na TKCSA.

3 RESULTADOS

Após todo o tratamento de aerção e decantação, tratamento primário na bacia de 5.000m³ o efluente líquido foi enviado para os filtros de areia e carvão ativado e em seguida para a bacia de 2.000m³. Foi coletada uma amostra para análises conforme as exigências do órgão ambiental para Laboratórios Credenciados ao INEA.⁽⁵⁾

Dados do Laboratório	
Razão Social: SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial Centro de Tecnologia SENAI - RJ Ambiental	
CNPJ: 03.848.688/0030-97 Certificado de Credenciamento de Laboratório -INEA: nº FEO 14724	
Endereço: Rua Morais e Silva, 53 - Maracanã - Rio de Janeiro/RJ CEP: 20.271-030	
PABX: (21) 3978-6100 ramal 3	FAX: (21) 3978-6104
e-mail: cts.ambiental-labaguaseres@firjan.org.br	
Responsável Técnica: Carolina Carvalho Andrade - Bióloga - CRBio-2 R./ES 29525/02 - TRT 1301	
Responsável Técnica: Genilda Pressato da Rocha - Química - CRQ-III 03111105 - ART 10511	

Relatório Técnico de Caracterização de Efluentes Líquidos

Número do Relatório: 10835/10 - Versão Original

Cliente: Decapametal - Decapagem e Flushing Ltda

Data / Período de Coleta da(s) Amostra(s): 31/08/2010

Número da Proposta: 814/10

Relatório Técnico nº 10835/10 Versão Original

I. Objetivo

Determinar parâmetros físico-químicos diversos em amostras de efluentes líquidos para atendimento à Norma Técnica NT-202 R.10 da FEEMA.

II. Resultados Analíticos

Ident. do cliente: Bacia 2000 m ³ - Efluente pós-filtro decapametal - Ident. do Lab.: 10835/10-01			
Data de coleta: 31/08/2010 - Hora: 11:30 - Data de entrada: 31/08/2010			
Parâmetro	Resultado	Valor Máximo Permitido	Data / Período de Análise
Nitrogênio Amoniacal Total	31 mg/L	5,0 mg/L	03/09/2010
Condutividade	400,0 µS/cm (22°C)	Não estabelecido	01/08/2010
Cor	Ausência	Virtualmente ausente	01/09/2010
DQO	153 mg/L	Ver Anexo	03/08/2010
Ferro	0,012 mg/L	Não estabelecido	01/09/2010
Fluoretos	50 mg/L	10,0 mg/L	02/09/2010
Níquel	1,033 mg/L	1,0 mg/L	01/09/2010
Óleos e Graxas	<6,0 mg/L	20 mg/L	03/09/2010
pH/ Temperatura de medição	10,7 (27,9°C)	5,0 a 9,0	01/09/2010
Sólidos Sedimentáveis	<0,5 mL/L x h	1,0 mL/Lxh	02/09/2010
Temperatura	25 °C	< 40°C	31/08/2010
Zinco	0,003 mg/L	1,0 mg/L	01/09/2010

Figura 8: Resultados do efluente após tratamento primário

Após este resultado foi necessário realizar o tratamento para o ajuste dos parâmetros: Nitrogênio Amoniacal Total, pH e Fluoreto, na bacia de 2.000 m³.

O efluente da bacia de 2.000.m³ foi submetido à aeração e correção de pH, tratamento secundário. Em seguida este efluente foi enviado para os filtros de polimento final para o tratamento terciário de amônia e fluoreto.

Tabela 1: Resultados do efluente após tratamento secundário

<i>Ident. do cliente: Bacia 2000 m³ - Manobra Aeração - Ident. do Lab.: 11496/10-02</i>			
<i>Data de coleta: 15/09/2010 - Hora: 16:00 - Data de entrada: 16/09/2010</i>			
Parâmetro	Resultado	Valor Máximo Permitido	Data / Período de Análise
Nitrogênio Amoniacal Total	17 mg/L	5,0 mg/L	17/09/2010
Condutividade	72,19 µS/cm (22,7°C)	Não estabelecido	17/09/2010
Cor	Presença	Ausência	17/09/2010
DQO	354 mg/L	Ver Anexo	20/09/2010
Ferro	0,602 mg/L	Não estabelecido	17/09/2010
Fluoretos	11 mg/L	10,0 mg/L	17/09/2010
Níquel	< 0,007 mg/L	1,0 mg/L	17/09/2010
pH/ Temperatura de medição	8,9 (22,4°C)	5,0 a 9,0	17/09/2010
Sólidos Sedimentáveis	<0,5 mL/L x h	1,0 mL/Lxh	17/09/2010
Zinco	0,031 mg/L	1,0 mg/L	17/09/2010



Figura 9: Amostras da saída da Bacia 2000m³ e saída dos Filtros de polimento.

Tabela 2: Resultados do efluente após tratamento terciário

Relatório Técnico nº 11496/10 Versão Original

<i>Ident. do cliente: Pós Filtro CEA- Manobra Resina Aniônica - Ident. do Lab.: 11496/10-03</i>			
<i>Data de coleta: 15/09/2010 - Hora: 16:00 - Data de entrada: 16/09/2010</i>			
Parâmetro	Resultado	Valor Máximo Permitido	Data / Período de Análise
Nitrogênio Amoniacal Total	4,56 mg/L	5,0 mg/L	17/09/2010
Condutividade	23,49 µS/cm (23°C)	Não estabelecido	17/09/2010
Cor	Ausência	Ausência	17/09/2010
DQO	61 mg/L	Ver Anexo	20/09/2010
Ferro	0,004 mg/L	Não estabelecido	17/09/2010
Fluoretos	<0,2 mg/L	10,0 mg/L	17/09/2010
Níquel	< 0,007 mg/L	1,0 mg/L	17/09/2010
pH/ Temperatura de medição	5,8 (22,7°C)	5,0 a 9,0	17/09/2010
Sólidos Sedimentáveis	<0,5 mL/L x h	1,0 mL/Lxh	17/09/2010
Zinco	0,946 mg/L	1,0 mg/L	17/09/2010

Após todos os parâmetros estarem dentro da especificação técnica o efluente foi enviado para o Tanque de Neutralização da planta de água desmineralizada onde o

volume foi contabilizado por batelada e registro de descarte do efluente ou reuso do mesmo.



Figura 9: Tanque de Neutralização da Planta de Água Desmineralizada

Tabela 3: Volume de contabilização do descarte do efluente tratado

Efluente no tanque de neutralização da planta de água desmineralizada							Enchimento do tanque		
Dia	Tanque	pH	T °C	Volume inicial (%)	Volume final (%)	Volume (m ³)	Hora início	Hora Final	Duração
19/out	2	8,7	22	20	100	80	16:45	23:13	06:28
20/out	1	7,4	23	22	93	71	05:37	11:01	05:24
20/out	2	8,7	23	20	94	74	11:25	20:56	09:31
20/out	1	8,6	21	20	90	70	21:08	00:23	03:15
21/out	2	8,4	21	20	81	61	00:32	05:58	05:26
21/out	2	8,3	23	20	91	71	06:52	13:27	06:35
21/out	1	7,6	22	22	98	76	14:25	21:47	07:22
21/out	2	7,4	22	20	100	80	14:27	22:09	07:42
21/out	1	8,9	21	20	100	80	22:51	03:36	19:15
22/out	2	8,6	23	21	90	69	03:44	09:12	05:28
22/out	1	8,8	23	20	95	75	08:07	13:32	05:25
22/out	2	8,5	23	20	82	62	13:32	19:12	05:40
22/out	1	8,3	22	20	71	51	19:12	23:39	04:27
22/out	2	7,0	21	20	100	80	20:01	02:59	17:02
23/out	1	7,3	21	20	94	74	07:20	11:03	03:43
23/out	2	8,9	23	20	93	73	10:58	19:15	08:17
23/out	1	7,9	22	20	87	67	16:30	20:56	04:26
23/out	2	8,5	21	20	89	69	20:52	05:57	14:55
23/out	1	6,4	21	20	90	70	21:50	04:27	17:23
24/out	1	8,2	22	20	92	72	06:10	12:10	06:00
24/out	1	7,6	24	21	100	79	13:06	17:19	04:13
24/out	2	8,7	22	20	91	71	17:45	00:26	06:41
25/out	2	7,5	21	20	92	72	01:26	08:58	07:32
25/out	1	7,6	22	25	94	69	08:48	11:42	02:54
25/out	2	7,5	23	20	81	61	11:42	18:08	06:26
25/out	1	7,6	22	20	66	46	18:21	08:06	10:15
25/out	2	8,0	22	20	94	74	18:55	03:15	15:40
26/out	2	8,6	21	20	92	72	04:14	11:22	07:08
26/out	1	8,5	22	20	65	45	11:19	15:37	04:18
26/out	1	7,9	23	20	89	69	16:20	04:42	11:38
26/out	2	8,3	22	23	90	67	22:57	03:41	19:16
27/out	2	7,9	24	20	100	80	04:39	15:48	11:09
27/out	1	8,4	22	20	96	76	09:10	15:30	06:20
27/out	2	8,3	22	20	100	80	18:21	00:15	05:54
28/out	2	7,1	23	20	91	71	13:01	16:41	03:40
28/out	1	8,7	22	20	94	74	16:37	21:20	04:43
28/out	2	7,5	23	20	79	59	21:21	23:59	02:38
				TOTAL		2590			

4 DISCUSSÃO

O desafio deste trabalho era tratar todo o volume de 7.000 m³ de efluente líquido oriundo da limpeza química de todo sistema de geração de vapor da Usina Termelétrica e as linhas de vapor da Aciaria e Coqueria totalizando 5 km de distância da Termelétrica.

Durante o comissionamento, dados do projeto da Alstom/Solarca era destinar todo o efluente da limpeza química. A segurança e a tecnologia tinham que ser a mais viável economicamente, pois a destinação deste efluente não traria benefício tecnológico e o custo era muito alto além do passivo ambiental.

O corpo técnico da Usina Térmica da TKCSA juntamente com o Projeto da Alstom se comprometeram a fazer o tratamento interno com parceria da Decapametal e CEA do Brasil.

Todas as etapas de identificação do tratamento foram realizadas com comprometimento e confiabilidade analítica em todos os processos. Visto que o sucesso foi garantir todos os parâmetros exigidos para este efluente dentro das especificações técnicas dos Critérios de Lançamento de Efluente Líquidos (NT- 202 R.10)⁽⁶⁾ INEA (FEEMA). Com isto, pode observar na Tabela 4 que apenas os parâmetros químicos de condutividade e ferro estavam garantidos não necessitarem de tratamento. Todos os demais necessitaram de seguir a metodologia acordada. Todos os parâmetros estavam dentro da especificação técnica dos Critérios e Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos – NT 202 R.10.

Estes resultados podem ser verificados na tabela de consolidação dos resultados.

Tabela 4: Resultados consolidados do efluente após tratamento químico

Parâmetros	Resultados				
	Valor Limite INEA/FEEMA	Dados do Projeto	Filtros de área e carvão	Bacia 2000m ³	Filtros de Resina
Nitrogênio Amoniacal - mg/L	< 5,0	< 60,0	31,0	17,0	4,6
Condutividade - µS/cm	Não Estabelecido	< 150,0	400,0	72,0	23,0
Cor	Virtualmente ausente	Ausência	Ausência	Ausência	Ausência
DQO - mg/L	< 200	< 100	153	354	61
Ferro - mg/L	< 5,0	< 5,0	< 0,1	0,6	< 0,1
Fluoreto - mg/L	< 10,0	< 50,0	50,0	11,0	< 0,2
Níquel - mg/L	< 1,0	-	1,0	< 0,1	< 0,1
Óleos e graxas - mg/L	< 20,0	-	< 6,0	< 6,0	< 6,0
pH/Temperatura	5,0 – 9,0	6,0 – 8,0	10,7	8,9	5,8
Sólidos Sedimentáveis - mL/L	< 1,0	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Zinco - mg/L	< 1,0	-	< 0,1	< 0,1	0,9

5 CONCLUSÃO

Em um cenário de escassez e cobrança do uso da água, tornam-se urgentes medidas de tratamento da água e efluentes industriais e seu possível reuso no processo industrial.

Um dos aspectos importante é que, em todo procedimento de limpeza química gera-se efluentes líquidos, e os mesmos devem ser tratados e minimizados. A reutilização dos efluentes constitui-se em uma ferramenta útil para o controle da poluição e, conseqüentemente, preservação do meio ambiente. Assim, reduz os riscos com

penalizações ambientais, melhora a imagem da indústria perante as comunidades, clientes e órgãos de controle ambiental, bem como favorece a obtenção de selos verdes e certificações ambientais NBR ISO-14001.⁽⁷⁾

Com relação ao tratamento do efluente líquido da limpeza química, gerou grandes benefícios para TKCSA nos aspectos: nova tecnologia, conservação dos recursos hídricos naturais, preservação do meio ambiente e redução de custos.

Agradecimentos

Agradecemos a ThyssenKrupp CSA Siderúrgica do Atlântico a oportunidade de participar do projeto, comissionamento e operação da Usina Térmica do Complexo Siderúrgico TKCSA, disponibilizando nossos conhecimentos técnicos e inovações. A Alstom, Decapametal e CEA do Brasil, nosso muito obrigado pela parceria para realização deste projeto da limpeza química.

REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, M.F.; SANTOS, R. S.; BERETTA, M. Reuso de efluentes em atividades industriais. EQI, 4^o trimestre 2010.
- 2 SANTOS FILHO, D.F.. Tecnologia de tratamento de água para indústria. 3^a Edição, Livraria Nobel S.A. Editora 1985.
- 3 TELLES, D. A.; COSTA, R. H. P. G. Reuso da água. 2^a Edição, Livraria Blucher.2012.
- 4 WASTE WATER TREATMENT, 3^a Rev. ALSTOM 7 TKCSA-RJ.
- 5 SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. Certificado de Credenciamento de Laboratório – INEA, FEO 14724.
- 6 Critérios de Lançamento de Efluente Líquidos. NT– 202 R.10. INEA-FEEMA.
- 7 ABNT NBR ISO 14001- International Standard. Enviromental management systems – Requirements with guidance for use. 2^a Edition 2004-11-15.