

# REGENERAÇÃO HIDROTÉRMICA DE ÁCIDO UM MODO ECONÔMICO DE REGENERAR LÍQUIDOS DE DECAPAGEM E PRODUZIR ÓXIDOS FÉRRICOS DE ALTA QUALIDADE<sup>1</sup>

*Dieter Vogl<sup>1</sup>  
Michaela Mach<sup>2</sup>  
Matthias Barte<sup>2</sup>  
Herbert Weissenbaeck<sup>3</sup>*

## **Resumo**

Um novo processo para a regeneração de líquidos residuais de decapagem com baixo impacto ambiental foi desenvolvido recentemente. Esta técnica hidrotérmica utiliza, em comparação com os processos pirotérmicos, um sistema singular de recuperação de calor que economiza até 50% da energia térmica e, conseqüentemente, também os custos operacionais. Este conceito de recuperação de calor é baseado na evaporação em dois estágios, através da qual a energia de condensação da etapa final do processo é reaproveitada para a etapa anterior. Como o processo ocorre totalmente na fase líquida, sob temperaturas mais baixas, o vapor pode ser usado como meio de transferência de calor - ao invés de gás natural - evitando-se assim a emissão de gases de escape perigosos. O processo consiste em 3 etapas - pré-concentração, oxidação e hidrólise - nas quais H<sub>2</sub>O e HCl são continuamente evaporados e removidos do ponto de equilíbrio, à temperatura de 170°C e sob pressão atmosférica. O óxido de ferro é separado por filtração. Como os atributos do óxido são determinados pelo modo no qual o óxido é precipitado da solução, o produto secundário apresenta características diferentes do óxido obtido por pirotérmica.

**Palavra-chave:** Regeneração de ácido; Recuperação de calor.

## **HYDROTHERMAL ACID REGENERATION A COST EFFECTIVE WAY TO REGENERATE WASTE PICKLE LIQUORS AND PRODUCE HIGH QUALITY FERRIC OXIDES**

### **Abstract**

A new process for regenerating used pickle liquors in an environmentally friendly way was recently developed. This hydrothermal technique uses, compared to the pyrohydrolytic processes, a unique heat recovery system which saves up to 50% of thermal energy and therefore operating costs. This heat recuperation concept is based on a double-stage evaporation whereby condensation energy of the final process step is used for a prior one. As the process runs totally in the liquid phase, at lower temperatures, steam instead of natural gas can serve as heating media whereby the emission of dangerous exhaust gases can be avoided. The process consists of 3 steps, preconcentration, oxidation and hydrolysis, where at 170°C and atmospheric pressure H<sub>2</sub>O and HCl are continuously evaporated and removed from the equilibrium. Iron oxide is separated by filtration. As the oxide attributes are determined by the way the oxide is precipitated out of solution, the by-product shows different characteristics than the pyrohydrolysis oxide.

**Key words:** Acid regeneration; Heat recovery.

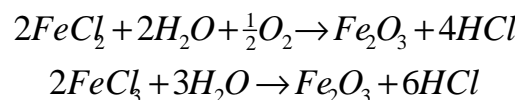
<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 46º Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 27 a 30 de outubro de 2009, Santos, SP.*

<sup>2</sup> *Engenheiro de Projetos. SMS Siemag Process Technologies GmbH, Vienna, Austria*

<sup>3</sup> *Diretor Executivo. SMS Siemag Process Technologies GmbH, Vienna, Austria*

## 1 INTRODUÇÃO

A reciclagem do líquido residual de decapagem é realizada principalmente por meio dos processos pirohidrolíticos de calcinação geralmente conhecidos. Os cloretos contidos no líquido residual de decapagem são recuperados como ácido hidroclorídrico, o qual é reutilizado como agente decapante para remover a carepa das bobinas laminadas a quente. Assim é estabelecido um circuito fechado de ácido na planta de laminação a frio, evitando-se a constante aquisição de ácido hidroclorídrico e o descarte do líquido de decapagem usado. O ácido é primeiramente colocado em um evaporador Venturi onde a solução fica em contato direto com o gás de calcinação quente do reator. Através da evaporação da água, o ácido residual é concentrado e o gás quente de calcinação é resfriado a 100°C. No separador líquido, o líquido de decapagem residual concentrado é removido da corrente de gás e injetado no reator, onde é queimado diretamente pelo gás natural para gerar a energia térmica necessária para o processo de regeneração. Devido às altas temperaturas a água do ácido residual concentrado é evaporada e o cloreto de ferro se transforma em óxido de ferro e cloreto de hidrogênio.



São conhecidos dois processos pirohidrolíticos, a calcinação em forno de pulverização e em leito fluidizado, os quais se distinguem pelo seu mecanismo de calcinação. O gás de calcinação quente, contendo o produto da combustão, água e cloreto de hidrogênio, é retirado do reator a alta temperatura, transferido para o Venturi e resfriado pela injeção de ácido residual na corrente de gás. Após a etapa de pré-concentração, o cloreto de hidrogênio gasoso é removido do fluxo de gás de calcinação em uma lavagem de gás em múltiplos estágios para produzir 18% peso de ácido hidroclorídrico. O processo acima descrito ocorre juntamente com uma demanda significativa de energia térmica, caracterizada pela evaporação total do ácido residual. Além disso, essas plantas produzem gás de escape com teor de CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl e partículas de pó.

Um método de regeneração do líquido residual de decapagem por hidrólise de uma solução de FeCl<sub>3</sub> é conhecido como Processo PORI.<sup>(1,2)</sup> Diferentemente do processo pirohidrolítico, a recuperação dos cloretos se baseia no princípio da hidrólise do cloreto férrico que ocorre na fase líquida. Primeiramente o líquido de decapagem residual é concentrado por evaporação. Em seguida, o cloreto de ferro concentrado é oxidado transformando-se em cloreto férrico. O cloreto férrico circula no reator de hidrólise e é injetado em um dispositivo de resfriamento brusco, onde a solução é misturada aos gases quentes resultantes da combustão. A água e o cloreto de hidrogênio se evaporam parcialmente. Diferentemente do processo pirohidrolítico conhecido comum, o cloreto férrico permanece em solução onde ocorre a hidrólise do cloreto férrico. Os gases emitidos incluindo HCl, H<sub>2</sub>O e os gases resultantes da combustão passam posteriormente por uma etapa de absorção, onde o cloreto de hidrogênio é retirado do fluxo de gases por lavagem. A hematita é removida da solução por filtragem. Quando do equilíbrio do processo PORI, a água é evaporada na etapa de pré-concentração para concentrar a solução de cloreto de ferro. Após a oxidação, a solução de cloreto férrico é levada ao reator de hidrólise. Os fluxos de saída do reator são hematita em estado sólido, água e

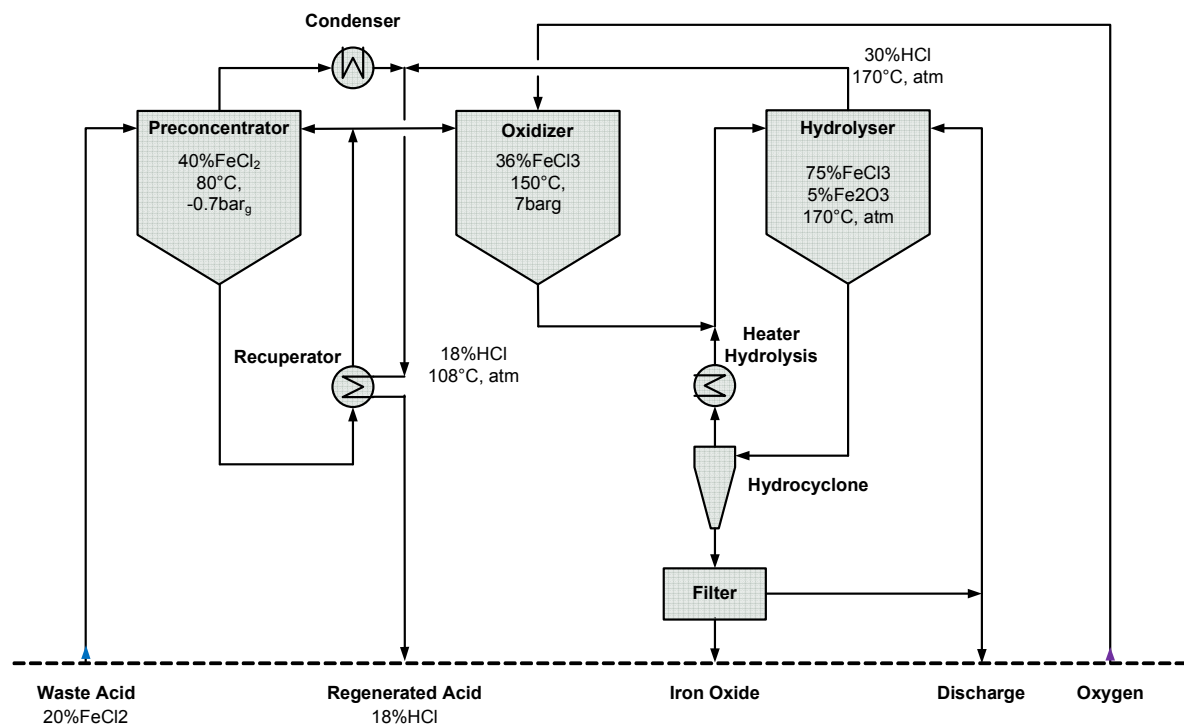
cloreto de hidrogênio, o qual é aspirado em forma de vapor. Assim, o consumo de energia para o processo global é mais uma vez definido pela evaporação total do ácido residual como nos processos de regeneração pirotérmicos.

Uma patente japonesa<sup>(3)</sup> também se refere à regeneração hidrotérmica. A energia necessária para a hidrólise é fornecida por vapor. Assim é capaz de operar o reator de hidrólise como um sistema fechado, de modo que o processo se torna livre de emissões. Para simplificar a seleção do material, a hidrólise é realizada a 150°C, sob condições de vácuo. A temperatura de condensação do vapor da hidrólise é reduzida sob pressão e assim a energia de condensação não pode ser efetivamente utilizada para a etapa de pré-concentração, impossibilitando uma recuperação de calor razoável.

## 2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.1 Descrição do Processo

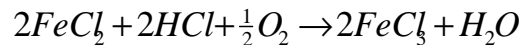
Um novo modo de regenerar o líquido residual de decapagem de forma mais econômica é mostrado na Figura 1. O ácido residual de decapagem é concentrado de 20% para 40% peso no pré-concentrador, através da evaporação da água. A energia necessária é fornecida pela condensação do cloreto de hidrogênio contendo vapor, que é liberado no reator de hidrólise. Como a hidrólise é realizada sob pressão atmosférica, a temperatura de condensação é 108°C. Por meio de vácuo, o ponto de ebulição no pré-concentrador é reduzido a 80°C para assegurar a transferência de calor entre o líquido do pré-concentrador e o vapor da hidrólise, e assim possibilitar uma vantajosa recuperação de calor.



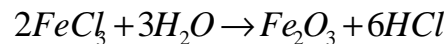
Condenser = Condensador – Preconcentrator = Pré-concentrador – Oxidizer = Oxidante – Hydrolyser = Hidrolisador – Recuperator = Recuperador – Heater Hydrolysis = Aquecedor Hidrólise – Hydrocyclone = Hidrociclone – Filter = Filtro – Waste Acid = Ácido residual – Regenerated Acid = Ácido regenerado – Iron Oxide = Óxido de ferro – Discharge = Descarga – Oxygen = Oxigênio

Figura 1. Esquema de um processo hidrotérmico.

Na etapa posterior de oxidação, o cloreto de ferro é convertido em cloreto férrico a 150°C sob pressão superatmosférica, com o auxílio de oxigênio.



A solução de cloreto férrico é finalmente transferida para o reator de hidrólise onde o  $FeCl_3$  reage com a água, formando hematita e cloreto de hidrogênio.  $H_2O$  e o  $HCl$  em estado gasoso são continuamente expulsos no topo, enquanto a hematita sólida é descarregada no fundo do reator e separada por filtragem.



O consumo total de calor é reduzido à metade quando comparado aos processos pirohidrolíticos e ao processo PORI, porque a evaporação é feita em duas etapas e a energia de condensação de uma etapa de evaporação - a etapa de hidrólise - pode ser usada para aquecer outra etapa de evaporação, a etapa de pré-concentração.

## 2.2 Óxido

Durante o processo do forno de calcinação com pulverização, o ácido residual concentrado é pulverizado no reator. As gotas secam durante o percurso até o nível do queimador. Dependendo da concentração forma-se uma crosta que fica mais espessa na direção do centro da gotícula. Quanto mais espessa a crosta, menor é a permeabilidade à difusão de vapor. A temperatura da gota aumenta e provoca um aumento da pressão interna. Finalmente a partícula rompe-se, permitindo a saída do vapor. As partículas que apresentam uma típica estrutura esférica oca se aglomeram. No processo em leito fluidizado a solução concentrada de cloreto de Fe (II) é colocada no leito através de um tubo montado lateralmente. A solução se distribui sobre o óxido de ferro fluidizado. A reação pirohidrolítica ocorre na superfície do óxido formando a camada de óxido seguinte. As gotículas pulverizadas no reator secam e começam a formar uma crosta. O mecanismo é semelhante àquele no forno de calcinação com pulverização. Estes núcleos podem formar aglomerados. Os grânulos são formados de núcleos aglomerados que são atingidos por gotículas e crescem por solidificação da matéria dissolvida. Os grânulos de óxido obtidos por pirohidrólise em leito fluidizado são esferas perfeitamente moldadas com uma estrutura parecida com a da cebola. Os diâmetros típicos das partículas são de cerca de 1 mm. A densidade da matéria sólida é de cerca de 5,4 g/cm<sup>3</sup>, enquanto que a densidade aparente fica em torno de 3,2 g/cm<sup>3</sup>. Devido à forma granulada do óxido de leito fluidizado não é possível usá-lo de modo rentável como matéria-prima em outras indústrias, como por exemplo, na indústria de ferrite. O óxido hidrotérmico se forma e se precipita diretamente da fase líquida sob baixa temperatura. Deste modo, a formação do óxido hidrotérmico diverge muito do mecanismo de formação de óxido em forno de calcinação com pulverização, sendo as partículas esféricas e mais ou menos compactas. Devido à baixa temperatura, não ocorre cura superficial e a superfície específica chega a 20 m<sup>2</sup>/g. O tamanho médio de partícula é de 20 µm - 30 µm.

A hematita hidrotérmica mostra um alto grau de pureza em comparação com o óxido de ferro da pirohidrólise comum. Elementos de liga do aço decapado são encontrados nos ácidos residuais e, quando recuperados pela tecnologia de forno de calcinação com pulverização, também no óxido de ferro. Diferentemente, o óxido do processo hidrotérmico raramente contém estes elementos, pois na maior parte dos casos eles não sofrem hidrólise e sim permanecem em solução, conseqüentemente não se precipitam com o óxido de ferro. Além disso, as condições desfavoráveis de operação geradas juntamente com o processo do forno de calcinação com pulverização, especialmente as altas temperaturas de calcinação, podem causar a formação de magnetita. Como apenas o ferro trivalente é hidrolisado, pode-se eliminar qualquer possibilidade de magnetita como componente minoritário indesejável do óxido oriundo do processo hidrotérmico. A densidade aparente do óxido hidrotérmico é de aproximadamente  $2000 \text{ kg/m}^3$  e, portanto, relativamente alta se comparada ao óxido do forno de calcinação com pulverização, cuja densidade aparente é de  $500 \text{ kg/m}^3$ . Isto é causado pela forma esférica das partículas do óxido hidrotérmico e sua consistência compacta, o que por sua vez permite uma compactação densa. A temperatura de formação do óxido hidrotérmico é baixa, por isso não ocorre nenhuma recuperação de superfície induzida por temperatura. Superfícies específicas de até  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  são possíveis, o que é alto em comparação com o óxido do forno de calcinação com pulverização, cuja superfície específica é de  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ .

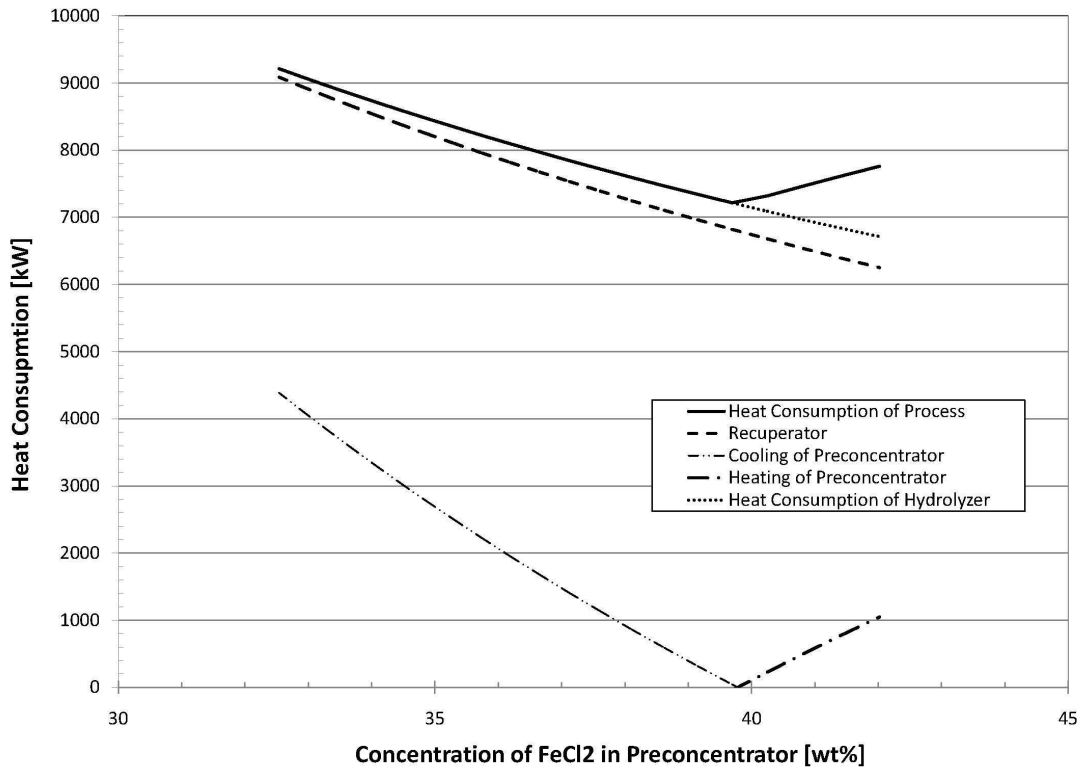
### 2.3 Recuperação de Calor

O calor necessário ao processo é calculado com base em um modelo de balanço numérico da massa e do calor. Os resultados são discutidos para um caso, como exemplo. Os dados de entrada para o modelo são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros de entrada para o cálculo do balanço da massa e do calor

Entrada [lph]	Ácido residual		Ácido regenerado	
	HCl [% peso]	FeCl <sub>2</sub> [% peso]	Saída [lph]	HCl [% peso]
20.000	2,4	23,5	19.900	18,2

Os resultados são mostrados na Figura 2 em função da concentração de FeCl<sub>2</sub> no pré-concentrador. O consumo total de calor do processo possui um valor mínimo onde a energia de condensação do vapor da hidrólise se iguala à energia térmica necessária na fase de pré-concentração para concentrar o líquido residual de decapagem. Ao operar o pré-concentrador em baixas concentrações de cloreto de ferro, o teor de água do ácido concentrado naturalmente é maior. Em relação ao mínimo de energia, mais água é evaporada no hidrolisador, o que provoca um aumento do consumo energético do processo. Assim mais energia térmica é fornecida ao pré-concentrador do que a necessária para a evaporação, e o calor tem que ser removido. O consumo total de calor do processo é idêntico ao consumo de calor do hidrolisador. Em maiores concentrações de cloreto de ferro, menos água é evaporada no hidrolisador. Nesta condição de operação é necessária uma energia adicional para o pré-concentrador. A demanda total de energia em caso de maior concentração de cloreto de ferro é definida pelo consumo de calor do hidrolisador e pela energia térmica adicional do pré-concentrador.



Heat Consumption= Consumo de calor – Heat Consumption of Process= Consumo de calor do processo – Recuperator= Recuperador – Cooling of Preconcentrator= Resfriamento do pré-concentrador – Heating of Preconcentrator= Aquecimento do pré-concentrador – Heat Consumption of Hydrolyzer= Consumo de calor do hidrolisador – Concentration of FeCl2 in Preconcentrator= Concentração de FeCl2 no pré-concentrador – [% peso]

**Figura 2.** Calor requerido em uma planta de regeneração hidrotérmica.

Na Tabela 2 são mostrados os valores numéricos do resultado de três condições de operação. Os valores do caso 1 representam uma condição de operação com uma concentração de cloreto de ferro almejada, sendo inferior ao mínimo de energia, enquanto maiores concentrações de cloreto de ferro são representados no caso 3. Os dados para a energia mínima são mostrados no caso 2.

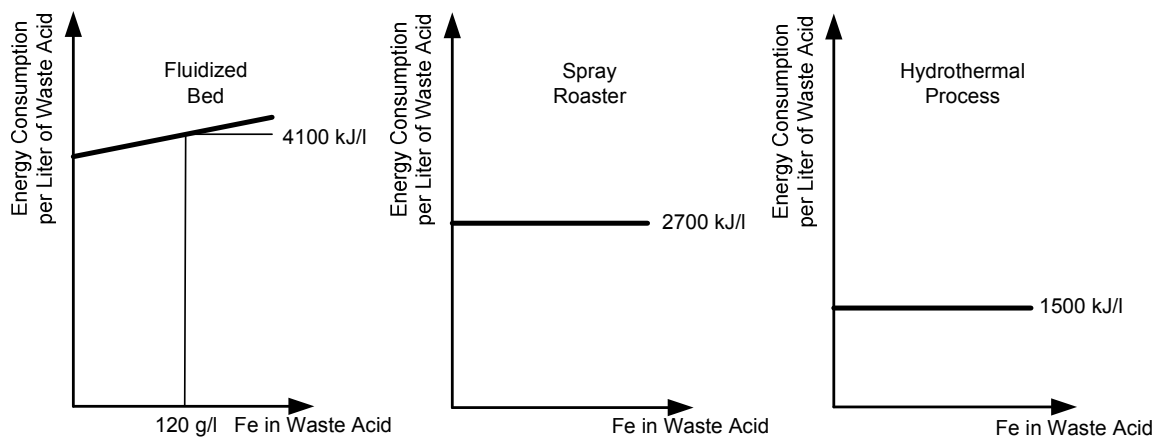
**Tabela 2.** Valor numérico do consumo de calor no processo

	Ácido residual concentrado		Consumo de calor		
	HCl [% peso]	FeCl <sub>2</sub> [% peso]	Consumo de calor no processo [MW]	Taxa de troca de calor do recuperador [MW]	Balanco de energia do pré-conc. [MW]
1	2	37,6	7,72	7,39	-1,13
2	1,7	39,7	7,22	6,82	0
3	1,4	42	6,71	6,25	1,05

### 3 CONCLUSÃO

Embora análogo aos processos de regeneração tradicionais, no processo de regeneração hidrotérmica ocorre a evaporação total do ácido residual, no entanto, o considerável deslocamento do equilíbrio termodinâmico permite a recuperação do calor do processo. A reação de evaporação no reator de hidrólise produz vapor com um elevado potencial energético, o qual é utilizado por meio de condensação para aquecer a solução no pré-concentrador.

Esta vantagem significativa sobre os processos tradicionais de regeneração, ou seja, a demanda reduzida de energia térmica específica, se baseia na evaporação em dois estágios. A energia necessária no reator de hidrólise é fornecida pelo vapor como um agente externo de aquecimento. O vapor ácido produzido em si é utilizado como transportador de energia para aquecer a solução do pré-concentrador. Desta forma, o sistema de recuperação de calor reduz em 50% a energia térmica necessária. (Figura 3). Observe que os valores de consumo de energia do leito fluidizado e do forno de calcinação com pulverização foram obtidos por meio de longa experiência prática. Isto demonstra a redução do custo de operação, o que torna este método extremamente lucrativo do ponto de vista do operador de uma linha de decapagem.



*Energy Consumption per Liter of Waste Acid= Consumo de energia por litro de ácido residual – Waste Acid= Ácido residual – Fluidized Bed= Leito fluidizado – Spray Roaster= Forno de calcinação com pulverização – Hydrothermal Process= Processo hidrotérmico*

**Figura 3:** Comparação do consumo de energia (kJ por litro de ácido residual) de plantas de regeneração pirotérmica do ácido (leito fluidizado à esquerda, forno de calcinação com pulverização no centro) e plantas de regeneração hidrotérmica de ácido (à direita).

Além disso, a flexibilidade de operação de uma planta deste tipo também favorece o processo. As plantas de regeneração tradicionais só podem ser operadas com uma margem de capacidade de produção muito estreita, enquanto que uma planta de regeneração hidrotérmica pode lidar com baixos volumes de produção. Esta situação tem um papel importante, sobretudo durante a fase de partida nos primeiros meses de funcionamento de uma linha de decapagem. Devido à flexibilidade de processo relativamente baixa, menores volumes de produção na fase de partida da linha de decapagem podem ser processadas somente através de partidas e paradas da planta de regeneração. Em termos de resistência a choques térmicos dos materiais (por exemplo, revestimentos refratários), esta é uma fase extremamente crítica na vida útil de um forno de calcinação com pulverização ou equipamento de leito fluidizado.

Além disso, visto que no referido método a calcinação requer grandes quantidades de combustível, o custo de recuperação do ácido hidrocloreto é sempre muito elevado. Adicionalmente, o processo de combustão ainda produz gases de escape. Deve-se tomar medidas contra Nox e - devido às normas de poluição ambiental cada vez mais restritivas - as emissões de HCl, Cl<sub>2</sub>, poeira, etc. se tornam problemáticas. Ademais, nos últimos anos as emissões de CO<sub>2</sub> geradas pela utilização de combustível também se tornaram um problema. Em contrapartida,

o processo de regeneração hidrotérmica é totalmente livre de emissões na atmosfera.

Conforme o novo processo, a solução de cloreto de ferro residual pode ser tratada de forma eficaz com muito menos energia térmica em comparação com os métodos convencionais, enquanto pode ser gerado óxido férrico com excelentes atributos físicos.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem a N. Takahashi e O. Taki pelos debates proveitosos e pelo apoio nos experimentos de laboratório.

### **Referências**

- 1 BURTCH, J.W. Hydrochloric Acid From Industrial Waste Streams – The PORI Process, *CIM Bull.*, v. 68, p. 96 – 100, 1975
- 2 KOVACS, G. Treatment of Waste HCl Pickle Liquor, US-Patent 3682592, 1972
- 3 KAZUO, H., NORIHIRO, M., NOBUO, N., TAKAHASHI, N., HIROSHI, K., Method for Recovering Hydrochloric Acid from Waste Iron-Hydrochloric Acid Treatment Liquid, JP Patent 2004137118, 2004.