

REMOÇÃO DE SULFATOS PRESENTE EM EFLUENTE DA VOTORANTIM METAIS ZINCO – UNIDADE TRÊS MARIAS*

Adelson Dias de Sousa¹
Daniel Dayrell Pereira²
Fabiana Maria Teixeira³
José Antonio de Magalhães⁴
Pablo dos Santos Pina⁵
Roberson Fernando Silva⁶

Resumo

O objetivo deste trabalho é mostrar os estudos para remoção de sulfatos no efluentes industrial da Votorantim Metais Zinco, unidade Três Marias. Um dos maiores desafios na indústria que trabalha com meio sulfúrico em seus processos, é a remoção de sulfato de seus efluentes. Neste sentido a Votorantim avaliou vários processos distintos a fim de atingir uma concentração máxima de 250mg/L de sulfatos, dentre eles, precipitação química, redução biológica e resina de troca iônica. Dentre os processos avaliados, o que apresentou os melhores resultados foi a precipitação química através da formação de etringita, composto de fácil separação sólido-líquido, atingindo resultados de concentração de sulfato inferiores a meta máxima de concentração.

Palavras-chave: Sulfatos; Remoção; Etringita; Efluente industrial.

EFFLUENT SULPHATES REMOVAL OF VOTORANTIM METAIS ZINCO TRÊS MARIAS PLANT

Abstract

The objective of this work is present studies done with the industrial effluents by Votorantim Metais Zinco in Três Marias plant reaching the sulphate removal. One of the biggest challenges in industries that works with sulfuric acid in its processes is the sulphate removal of their effluents. In this sense, Votorantim evaluated several different processes in order to achieve a maximum concentration of 250 mg/L of sulphates, including, chemical precipitation, biological reduction and ion exchange resin. Among the evaluated processes, which showed the best results was the chemical precipitation by ettringite formation that has an easy solid-liquid separation, reaching results in sulphate concentration below than the maximum concentration specified (250mg/L).

Keywords: Sulphates; Removal; Ettringite; Industrial effluent.

¹ Eng. Químico, Doutor em Processos UFOP, Gerente Geral, Tecnologia Polimetálicos, Votorantim Metais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

² Eng. Químico, Mestre em Engenharia Química UFMG, Gerente de Projetos, Tecnologia Polimetálicos, Votorantim, Três Marias, Minas Gerais, Brasil.

³ Eng. de Materiais, bacharel, engenheira júnior, Tecnologia Polimetálicos, Votorantim Metais, Três Marias, Minas Gerais, Brasil.

⁴ Químico, Licenciatura, Técnico Especialista, Tecnologia Polimetálicos, Votorantim Metais, Três Marias, Minas Gerais, Brasil.

⁵ Engenheiro Metalurgista, Mestre em Eng. de Materiais UFOP, Gerente de Projetos, Tecnologia Polimetálicos, Votorantim, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil.

⁶ Engenheiro Mecânico, Mestre em Ciências dos Materiais UNB, Consultor de Engenharia, Tecnologia Polimetálicos, Votorantim, Três Marias, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O íon sulfato é um contaminante comumente encontrado em efluentes, incluindo efluentes provenientes da indústria de papel, produção de fertilizantes, indústria têxtil, manufatura de pesticidas, anodização de alumínio, mineração e beneficiamento de minerais sulfetados e em processos de oxidação natural de minerais sulfetados expostos ao intemperismo, gerando drenagem ácida de mina (DAM) [4].

A presença de sulfatos acelera o processo de corrosão de tubulações. Em corpos d'água com concentrações superiores a 250mg/l, os aspectos organolépticos são comprometidos e afetam adversamente a vida aquática. Águas com concentrações de íon sulfato maiores que 500mg/l, se ingeridas, apresentam efeito laxativo em humanos e em animais [5].

O aumento da concentração de sulfato em efluentes está sendo considerado como um dos principais problemas para o futuro das indústrias do setor minero-metalúrgico, notadamente aquelas localizadas em países com tradição na exploração mineral e na industrial metalúrgica e que possuem limitações no suprimento de água para consumo humano, como por exemplo, África do Sul e Austrália [1].

As tecnologias disponíveis no mercado são convencionalmente baseadas nos processos de precipitação química (gesso, etringita e sulfato de bário), redução biológica (Paques), membranas (Processo SPARRO®) e resina de troca iônica (Processo GYP-SIX® e Sulf-IX® - BioteQ) [2].

As tecnologias existentes para remoção de sulfato de efluentes industriais, em sua maioria, não atendem o critério de reduzir sulfato a concentrações inferiores a 250mg/l, de forma economicamente viável. Contudo, o custo de tratamento depende de características físico-químicas específicas do efluente e do local onde o mesmo será tratado. O que afetará diretamente a escolha da tecnologia apropriada. Algumas das tecnologias frequentemente avaliadas para tratamento de efluentes contendo sulfato são resumidas na Tabela 1, adaptada de INAP [2].

Tabela 1 – Sumário de tecnologias para tratamento de efluentes contendo sulfato.

Resumo de Tecnologias para Remoção de Sulfato				
Processos	Calcário / Cal	SAVMIN	CESR	Sulfateq® - Paques
Pré-tratamento	não	não	não	sim
Concentração sulfato afluente	3000mg/L	650mg/L	3000mg/L	8000mg/L
Concentração sulfato efluente tratado	1250mg/L	70mg/L	200mg/L	250mg/L
%Remoção sulfato	50%	> 90%	> 90%	> 90%
Produção de salmora	não	não	não	não
Produção de lodo/lama	baixa/moderada	moderada/alta	alta	baixa/moderada
Monitoramento	moderado/alto	alto	alto	moderado/alto
Manutenção	baixa	baixa	baixa	baixa
Capex	-	-	-	MM R\$ 5,0 (5m ³ /h - VMZ TM)
Opex	R\$ 0,20/m ³	R\$ 0,35/m ³	R\$ 1,50/m ³	R\$ 0,50/m ³
Vantagens	Remoção de metais pesados e baixo custo	Baixa concentração de sulfato, reciclagem da etringita e remoção de metais pesados	Baixa concentração de sulfato e remoção de metais pesados	Baixa concentração de sulfato, recuperação de enxofre e metais pesados
Desvantagens	Redução de sulfato limitada e geração de lama	Geração de lama	Geração de lama	Custo da fonte de carbono e geração de lodo e lama
Melhorias	Reciclagem ou venda de lama	Reciclagem ou venda de lama	Reciclagem ou venda de lama	Reciclagem ou venda de lama e utilização de fontes alternativas de carbono (baixo custo)

Com objetivo de minimizar o impacto das suas atividades no meio ambiente e futuramente reciclar a totalidade da água consumida em seu processo a VMZ TM, foram avaliadas tecnologias disponíveis no mercado para tratamento de efluentes

contendo sulfatos e metais pesados. O presente trabalho foi direcionado para o tratamento do efluente da barragem que recebe o rejeito do processamento de zinco da VMZ TM, com geração aproximada de 1.200t/dia. As tecnologias avaliadas neste estudo foram: (I) Processo Paques – redução biológica de sulfato; (II) Processo Etringita – precipitação de gesso e etringita. Dentre as opções estudadas pela VMZ TM, a que apresentou maior viabilidade técnico-econômica foi a opção II, sendo eleita para construção de uma planta industrial nas dependências da VMZ TM, com capacidade de tratamento de 600m³/h.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes em escala piloto para avaliar o Processo Etringita foram conduzidos na planta Piloto VMZ TM, empregando 10litros de efluente da barragem em cada batelada. A amostra de efluente era adicionada a um bquer de vidro e mantida sob agitação mecânica (150rpm) e a temperatura ambiente (25-30°C). Cal industrial (Belocal) e hidróxido de alumínio P.A. (Synth) foram empregados nas etapas de precipitação de gesso e etringita, respectivamente. A Tabela 2 mostra a caracterização química do efluente, enquanto a Figura 1 apresenta um resumo do procedimento experimental empregado nestes testes.

Tabela 2 – Caracterização química do efluente.

pH	Ca mg/L	Mg mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Zn mg/L	Mn mg/L	Pb mg/L	Cd mg/L	Cu mg/L	Al mg/L
4,4	517,7	1562,0	8439,0	493,8	533,7	0,1	0,5	0,5	3,4

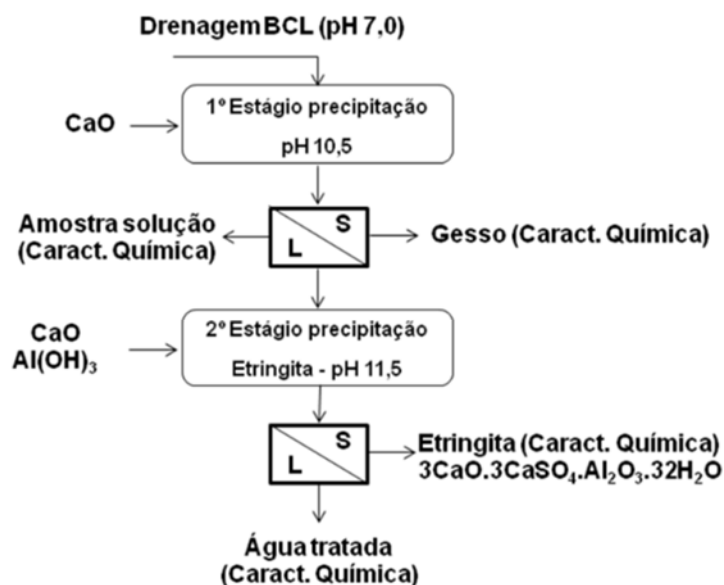


Figura 1 – Fluxograma de blocos dos ensaios de precipitação etringita.

Os ensaios para avaliação da tecnologia Sulfateq® (Paques) foram conduzidos em uma planta piloto integrada enviada ao Brasil pela empresa Paques, com capacidade para tratar de 10 a 15l/h de efluente. Os mesmos foram conduzidos na unidade da VMZ em Juiz de Fora, empregando amostra de efluente (Tabela 2). A PP Paques era composta por bioreatores, clarificadores, reatores agitados mecanicamente, bombas, compressor e controlador lógico programável (PLC) (Figura 2).



Figura 2 – Fotografia Planta Piloto Paques [3].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O mesmo efluente foi utilizado nos testes de remoção de sulfato via precipitação de etringita e processo biológico (tecnologia Sulfateq®). A Figura 3 apresenta a variação da concentração de sulfato na alimentação e no efluente tratado, bem como o percentual de remoção de sulfato, durante 20 dias de teste em sistema contínuo. A concentração de sulfato média no efluente tratado foi de $910 \pm 290 \text{ mg/l}$, enquanto o percentual de remoção de sulfato médio foi de $88,63 \pm 3,64\%$. Apesar da elevada redução de sulfato observada neste estudo, em média superior a 85%, o efluente tratado apresentou concentração de sulfato superior a 500 mg/l . Que é bastante superior ao limite máximo determinado pela legislação ambiental e objetivado pela VMZ TM, que é de no máximo 250 mg/l .

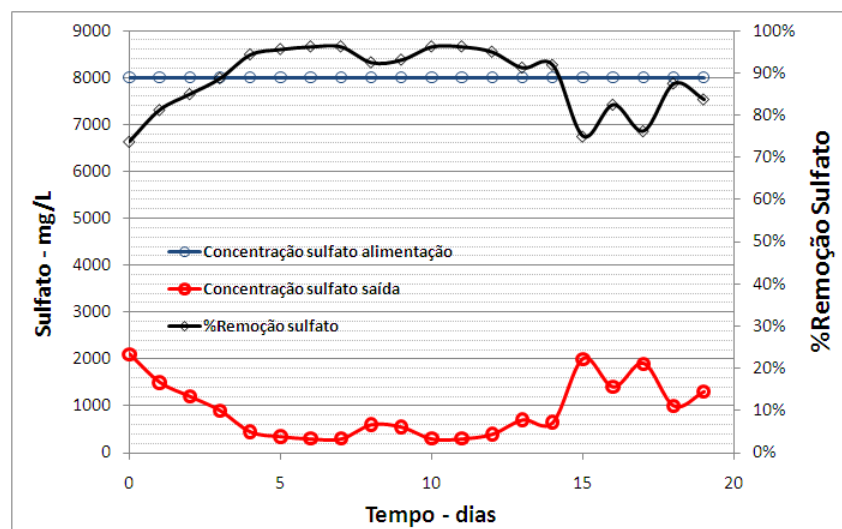


Figura 3 – Variação da concentração de sulfato – Teste Piloto Tecnologia Sulfateq® (Paques).

O teste em escala de bancada indica que a precipitação de etringita pode ser empregada para remoção de sulfato da drenagem da barragem. A composição química da solução, bem como dos sólidos gerados nas etapas de precipitação pH 10,5 (gesso - magnésio e metais pesados) e pH 11,5 (etringita - cálcio e sulfato) são apresentados na Tabela 3. A remoção de metais pesados e magnésio ocorre de forma eficiente na primeira etapa de precipitação, enquanto a segunda etapa de precipitação remove o cálcio e o sulfato residual também de maneira eficaz. Desta

forma, a solução obtida após o tratamento via rota de processo proposta atende as especificações da legislação ambiental vigente para descarte de efluente industrial.

Tabela 3 – Caracterização química teste precipitação etringita.

Etapa Processo	Amostra	Caracterização Química elementar							
		Ca	Mg	Zn	SO ₄ ²⁻	Cd	Pb	Mn	Al
1º Precipitação Gesso	Solução - mg/L	753	14	<1,0	2140	<1,0	<1,0	-	-
	Sólido - %	15,4	8,8	2,7	-	0,003	0,004	2,8	0,002
2º Precipitação Etringita	Solução - mg/L	96	1	<1,0	193	<0,1	<0,1	<0,1	-
	Sólido - %	26,6	0,3	0,01	-	0,0005	0,0006	0,0006	6,9

4 CONCLUSÃO

Ensaio realizados em escala piloto objetivando remoção de sulfato do efluente da barragem (VMZ TM) indicam que é possível alcançar reduções de sulfato superiores a 85 e 95%, empregando a tecnologia Sulfateq® e precipitação de etringita, respectivamente. O processo de precipitação química, etringita, mostrou-se mais adequado para tratamento deste efluente, alcançando concentrações de sulfato na solução tratada inferiores a 200mg/l.

O precipitado gerado pode ser adequado a venda como gesso para mercado cimenteiro e ou agrícola, o que abate os custos operacionais.

REFERÊNCIAS

1. Bowell, R.J. Sulfate and salt minerals: the problem of treating mine waste. Mining and Environmental Management. 2000: 11-14.
2. INAP. Treatment of sulphate in mine effluents, International network for acid prevention, Lorax environmental. 2003; October.
3. Souza, A. D. Relatório interno VMZ-TM. Desenvolvimento tecnológico, 2008.
4. Tait S., Clarke W. P., Keller J. & Batstone D. J. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallization. Water Research. 2009; 43: 762-772.
5. USEPA, Economic analysis of the implementation of permeable reactive barriers for remediation of contaminated ground water, United States Environment Protection Agency, Washington, 2002.