

PROJETO PARA O REAPROVEITAMENTO DA ÁGUA ÁCIDA DA UAS NA CARAIBA METAIS S/A

Luis Henrique R. Monteiro
Erlander M. Alcântara
Swami S. Hohlemwenger

Caraiba Metais S.A.

Via do Cobre nº 3700, AIO - COPEC,
Dias D'Ávila - Bahia - Brasil
CEP 42.850-000 Fax 55-71-2203-1552

RESUMO

A água ácida é um efluente resultante do processo de limpeza dos gases da fundição de cobre da Caraiba Metais S.A. nas torres de humidificação e lavagem da Unidade de Ácido Sulfúrico – UAS, cujo objetivo é evitar que os contaminantes presentes nos gases gerem problemas na produção de ácido sulfúrico, seja na qualidade do produto, seja danificando o catalisador presente em seu reator ou elevando o processo corrosivo na unidade. A água ácida originada neste processo é enviada para a Unidade de Tratamento de Efluentes – UTE junto com outros efluentes líquidos, contendo elevados teores de metais pesados e 12% de acidez como H_2SO_4 , que depois de estabilizados e neutralizados geram um material sólido denominado Lama de Gesso. Dentro do Planejamento Estratégico da Caraiba Metais S.A., diversos esforços foram implementados no sentido de aumentar a capacidade produtiva atual da metalurgia de 220 mil ton de cobre / ano. Por outro lado, a geração de efluentes líquidos também tem aumentado tornando-se crítica em função dos custos envolvidos para o tratamento destes efluentes. Estudaram-se várias rotas para reduzir o impacto orçamentário gerado pelo processo de tratamento dos efluentes líquidos. Este trabalho apresenta a solução adotada para o reaproveitamento da água ácida, com a definição pelo processo de produção de Ácido Sulfúrico a 45%, por meio da elevação da concentração na purificação. Em uma etapa posterior a Caraiba Metais S.A. planeja ainda implementar a regeneração deste ácido pela purificação utilizando uma precipitação com sulfetos.

I – INTRODUÇÃO

O principal processo produtivo da CARAIBA METAIS S/A é o beneficiamento do concentrado de cobre proveniente das minas deste metal. Este ocorre basicamente em duas etapas, uma piro metalurgia (fundição) e uma hidro metalurgia (eletrólise) gerando o catodo de cobre, que com um tratamento posterior chega-se ao vergalhão de cobre com ϕ 8mm, nosso principal produto.

A partir do fluxo principal do Cobre surgem alguns processos secundários, entre eles no fluxo do Enxofre (figura 01), está o processo de tratamento dos efluentes gasosos, ricos em SO_2 , provenientes da fundição, que por meio da oxidação a SO_3 e posterior hidratação obtém-se o ácido sulfúrico. A partir do ácido sulfúrico a Caraíba produz ainda Oleum 28%.

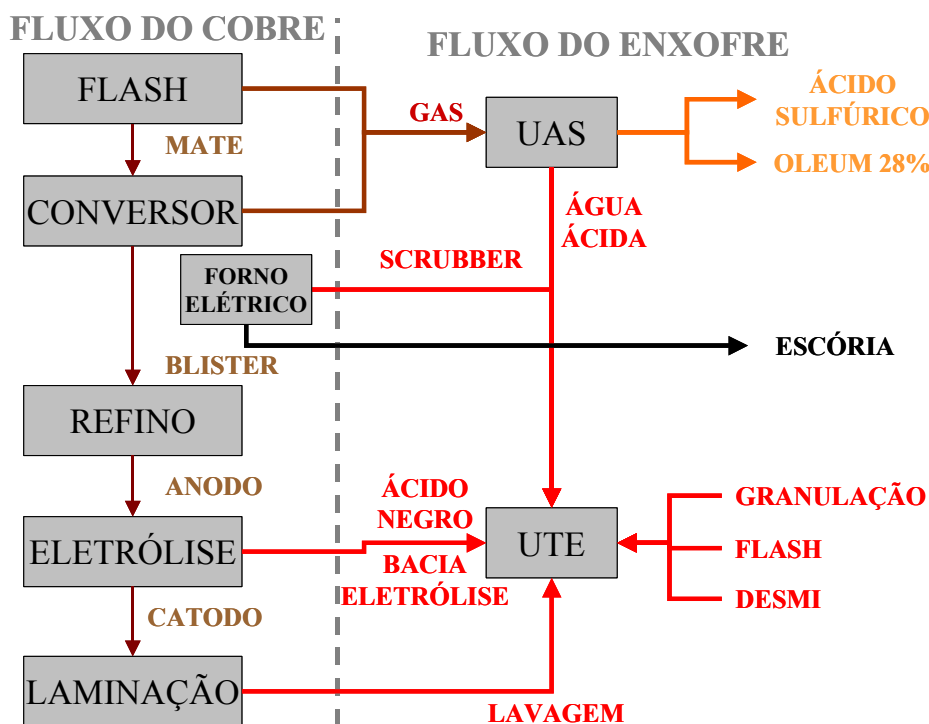


FIGURA 01: FLUXOS DOS PROCESSOS DO COBRE E DO ENXOFRE

Os gases provenientes da Fundição chegam na Unidade de Acido Sulfúrico - UAS - carregando grande quantidade de sólidos. Passa então pela primeira etapa do processo que é a purificação do gás, onde é lavado para então seguir para a etapa de secagem do gás.

Na purificação ocorre a geração de um efluente ácido (água ácida) contendo cerca de 10 a 12% de H_2SO_4 , cerca de 2.000 ppm de As^{+3} , além de metais pesados como Cobre, Níquel, Cádmio e Chumbo, entre outros; tornando-se necessário o tratamento deste efluente.

Para as estações de tratamento de efluentes líquidos, o Arsênio trivalente é um dos elementos de grande toxicidade e de difícil remoção de uma solução. O processo de tratamento da Caraíba foi desenvolvido em 1982, e baseia-se na oxidação do arsênio trivalente ao arsênio pentavalente a partir do íon férrico e posterior precipitação, sendo que este processo requer condições especiais, além de ter um equilíbrio bastante delicado.

Neste tratamento são consumidas mensalmente cerca de 2.000 toneladas de Cal virgem, 1.200 toneladas de sulfato férrico, 1.200 quilos de floculante e resulta na geração de um sólido denominado lama de gesso, uma vez que o principal componente além da umidade (50 a 55%) é o sulfato de cálcio (gesso); na ordem de 11.500 toneladas por mês.

O Presente trabalho apresenta a solução adotada pela CARAIBA METAIS S/A para a busca por alternativas para reduzir os custos com o tratamento dos efluentes, que foi a de aproveitar comercialmente a água ácida; relatando ainda os demais resultados obtidos.

II – UNIDADE DE ÁCIDO SULFÚRICO - UAS

A UAS é a unidade de tratamento dos efluentes gasosos da fundição, que a partir da fusão do Blend ou da oxidação do Matte nos Conversores, gera SO_2 , que precisa ser absorvido para manter as emissões dos gases para a atmosfera, com a uma concentração máxima de 500 ppm. Para tal o SO_2 é convertido a SO_3 , que então é absorvido na forma de Ácido Sulfúrico e Oleum Sulfúrico. O processo possui as seguintes etapas: Purificação, Secagem, Reação, Absorção (que gera o ácido sulfúrico) e Produção de Oleum.

ETAPA DE PURIFICAÇÃO DOS GASES METALURGICOS

A etapa de purificação da planta de ácido sulfúrico da CARAIBA METAIS S/A recebe os gases provenientes do forno Flash Smelter e dos fornos Conversores a uma vazão média de 185.000 Nm^3/h com uma composição média contida na tabela 01 abaixo. Trata-se de uma corrente com SO_3 e sólidos que precisam ser removidos para não danificar dutos,

equipamentos ou mesmo o catalisador do reator, reduzindo a eficiência no processo de conversão catalítica e posterior absorção da qual resultará o ácido sulfúrico.

TABELA 01: COMPOSIÇÃO DOS GASES NA T 1101

COMPOSIÇÃO	
SO ₂	12,50%
SO ₃	0,67%
O ₂	11,24%
N ₂	64,00%
CO ₂	2,83%
H ₂ O	8,76%

PARAMETROS OPERACIONAIS		
TEMPERATURA	350	°C
PRESSÃO	-20	mmCA
VAZÃO	200.155	Nm ³ /h

A etapa da purificação é composta por duas torres: T 1101 e T 1102, seis precipitadores eletrostáticos E 1101 A/B/C/D/E/F, quatro trocadores P 1109 A/B/C/D e quatro tanques TQ 1106 e TQ 1101; TQ 1105 A e Anexo, uma torre de estripagem T 1107 e um eliminador de gotículas E 1105.

T 1101 – Torre Umidificadôra

A corrente gasosa proveniente do Flash encontra-se com a corrente da Conversão no salão do ponto de contato. A corrente formada rica em sólidos suspensos e em SO₃ segue para a torre T 1101. Esta torre é denominada de torre umidificadôra e não possui recheio. Possui um conjunto de bicos atomizadores que fazem com que a água que circula em seu interior seja aspergida formando uma névoa que se assemelha a um recheio de água. Nesta torre ocorre a formação de ácido sulfúrico após o gás entrar em contato com a água presente.



A injeção de água nesta torre tem dupla finalidade: abaixar a temperatura dos gases provenientes da fundição (de 350°C para 60°C) e remover as impurezas (poeira) presentes na corrente gasosa. A concentração da acidez, em torno de 12%, e das impurezas é controlada pela renovação (make up) e purga da água circulante, por meio de dois tanques decantadores: TQ 1106 e TQ 1101, nesta ordem. Para tal a água sai pelo fundo por

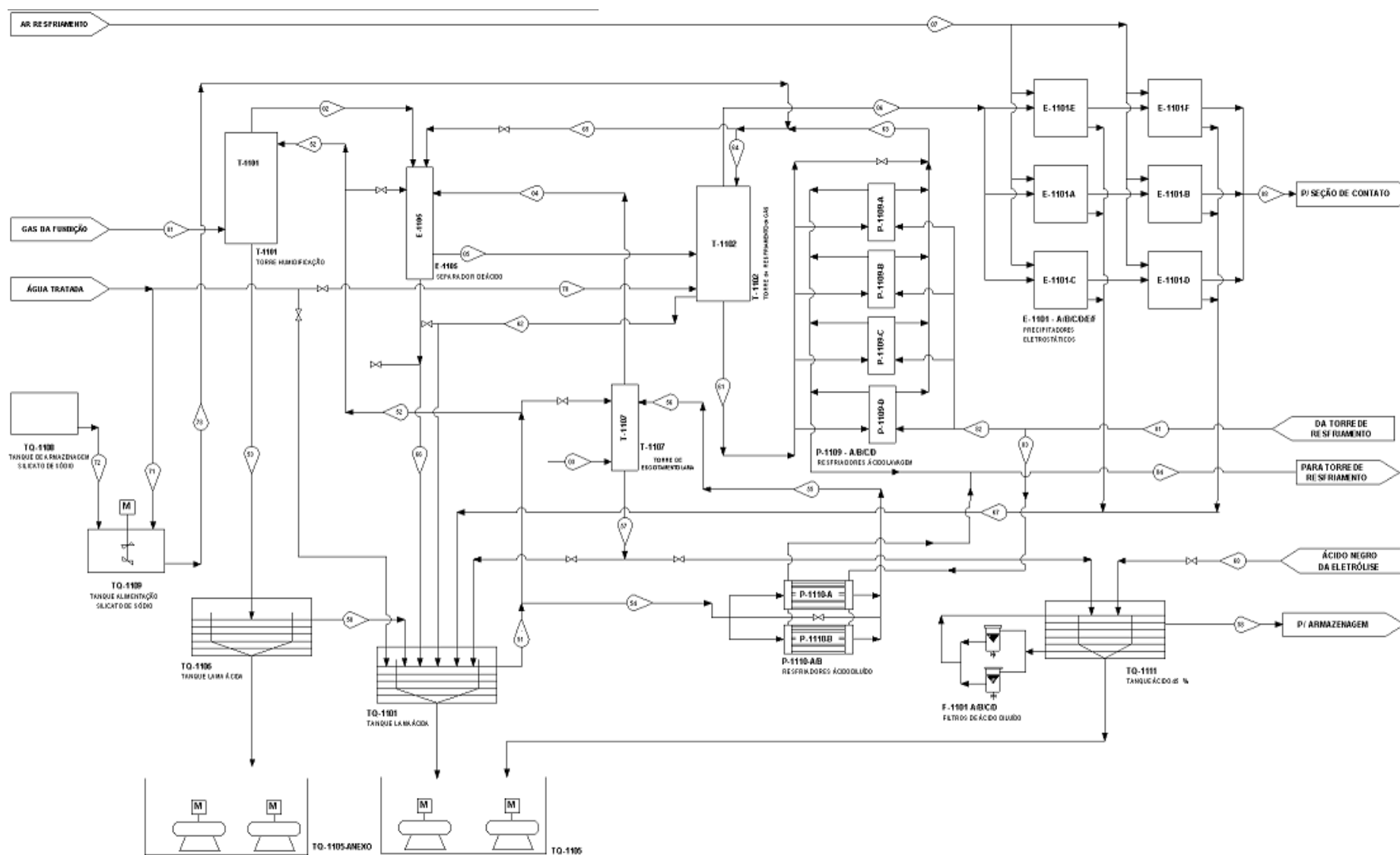
gravidade e cai no tanque TQ 1106. Pelo fundo deste tanque sai a água ácida rica em sólidos suspensos, que vai para os tanques TQ 1105 A e Anexo. Pelo topo deste tanque sai água ácida com menos sólidos, que cai no tanque TQ 1101. Pelo fundo deste tanque há nova purga de água ácida com as impurezas. Pelo topo sai água ácida para a bomba B 1101 A/B, que envia o fluxo de volta para a torre pelos bicos atomizadores. O processo desta torre baseia-se na redução de temperatura dos gases pela vaporização da água aumentando o teor da umidade nos mesmos, daí a Torre receber o nome de Torre Umidificadôra.

T 1102 – Torre de Lavagem

A corrente gasosa que sai da T 1101 com a temperatura em 60°C e ainda com certa quantidade de impurezas (Mist), entra na T 1102 em sentido ascendente. Nesta há uma redução da temperatura para abaixo de 40°C, provocada por uma contracorrente descendente de água resfriada pelos trocadores P 1109 A/B/C/D, que é distribuída sobre um recheio de PP do tipo Pall Ring. Além da redução da temperatura há ainda a retenção das impurezas que vieram da T 1101. A eficiência da torre de lavagem depende do estado do recheio, que promove um melhor contato entre as duas correntes presentes, além de depender ainda, do perfil dos trocadores P 1109A/B/C/D que resfriam a água circulante. O resfriamento da corrente gasosa provoca ainda a condensação do vapor gerado na T 1101, o que possibilita o controle da concentração da acidez e das impurezas presentes, que ocorre por meio de uma purga para o TQ 1106.

E 1101 A/B/C/D/E/F – Precipitadores Eletrostáticos

São precipitadores úmidos, que tem a finalidade de impedir que o Mist passe pela T 1102. Estes operam com corrente elétrica e aos pares (A/C, B/D e E/F). Os quatro primeiros são compostos de tubos de aço com um eletrodo de chumbo, perfeitamente centralizado, não podendo haver contato entre o eletrodo e o tubo. Quando energizados, os eletrodos atraem as partículas do Mist, que após o contato são atraídas para as paredes dos tubos onde escorrem, para em seguidas serem purgadas, periodicamente, pois como consequência do processo precisam ser lavadas as paredes dos tubos para evitar saturação. Os E 1101 E/F, mais novos, são compostos por colméias de grafite e eletrodos de Hasteloy.



GERAÇÃO DE EFLUENTES

Durante o processo de purificação dos gases da fundição é gerada uma corrente líquida ácida contaminada que precisa ser enviada para a unidade de tratamento de efluentes – UTE para remover os contaminantes antes de ser descartada para a CETREL. A CETREL, Central para Tratamento dos efluentes líquidos, é uma empresa responsável por manter os conjunto dos efluentes do pólo petroquímico de Camaçari enquadrado nas normas ambientais. A Caraiba Metais S.A. envia seus efluentes para ela pagando por metro cúbico descartado.

A corrente proveniente da purificação dos gases metalúrgicos, cuja vazão média é de 35m³/h possui como principais componentes o Arsênio, Cobre, Mercúrio, Fluoretos, Cloretos, além da acidez.

A finalidade da unidade de tratamento de efluentes da caraiba metais (UTE) é remover os contaminantes dos efluentes da metalurgia. Baseia-se na tecnologia desenvolvida pelo Ceped na implantação do complexo metalúrgico: neutralização dos efluentes ácidos com hidróxido de cálcio, gerando como subproduto sulfato de cálcio, ou seja, gesso.

O cobre, cádmio, níquel e zinco são precipitados na forma de hidróxidos de metais; O arsênio necessita ser oxidado com ar de processo na presença de sulfato ferroso ou férrico para formação do arsenato férrico e precipitação em meio alcalino.

A lama de gesso gerada neste processo, contendo os hidróxidos de metais e arsenato férrico deve ser disposta em valas impermeabilizadas e o chorume é enviado de volta para a UTE.

Existem ainda outros efluentes a serem tratados (ver figura 02).

Uma corrente importante é a proveniente da Eletrólise, que é rica em Cobre, níquel e arsênio, além de também ser ácida.

A Eletrólise envia ainda outro efluente, apelidado de ácido negro, que possui elevada acidez e ainda um alto teor de Níquel e Cobre. Esta corrente possui características semelhantes ao efluente da UAS (água ácida).

As demais correntes são provenientes da Laminação, Scrubber, Granulação, Flash (água de chuva) e uma corrente da unidade de desmineralização de água.

A água ácida gerada na purificação representa 75% dos gastos da UTE com insumos, cujos principais são o Sulfato férrico (1.200 t/mês), a Cal virgem (2.000 t/mês) e o Floculante (1.200 kg/mês).

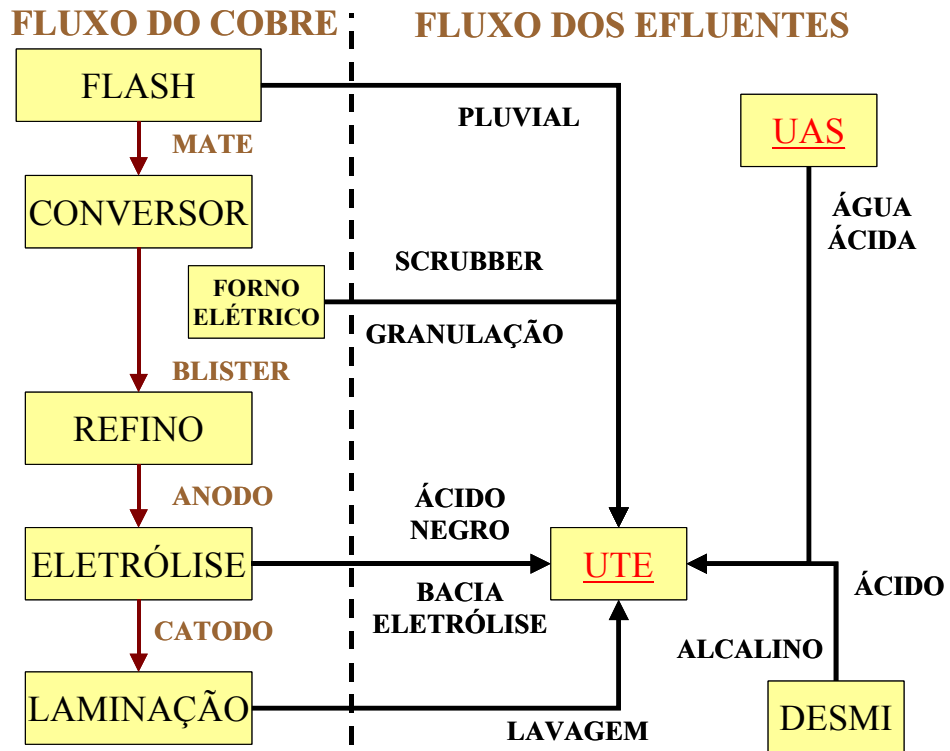


FIGURA 02: RELAÇÃO DO FLUXO DO COBRE COM A GERAÇÃO DOS EFLUENTES

A UTE gera como produtos finais do seu processo a Lama de Gesso na ordem de 11.500 t/mês, além de cerca de 80.000 m³/mês de efluente tratado sendo que recupera e reutiliza cerca de 50% deste volume.

A lama de gesso é enviada para um aterro denominado bacia de lama, localizado e gerenciado pela própria Caraiba Metais S.A., através de terceiros, que é projetado para um tempo de vida de dois anos.

III – PROJETO DE RECUPERAÇÃO DO EFLUENTE DA UAS

A intenção de encontrar algo para reduzir ou mesmo eliminar as despesas com o tratamento dos efluentes sempre foi uma preocupação constante da área operacional. Vários estudos foram conduzidos para encontrar uma destinação para a lama de gesso produzida e para evitar a geração dos efluentes. Aquele que se mostrou mais adequado com a realidade da CARAIBA METAIS S/A foi o processo de recuperação do efluente da UAS.

A purificação da UAS purga um efluente com 12% de ácido sulfúrico, a idéia básica é elevar a concentração deste efluente na T 1101 para gerar um ácido sulfúrico a 45%, enviar para estocagem e enviar para um cliente que utilize este ácido em seu processo.

O processo em si não é novo, porém foi necessário o desenvolvimento do mercado para que o mesmo fosse viável.

Para que tal processo pudesse ser realizado a etapa de purificação dos gases precisou sofrer algumas alterações:

- ✓ Foram confeccionados quatro tanques com capacidade para 300m³ cada.
- ✓ Foi confeccionado um tanque para estocagem intermediária.
- ✓ Foram adquiridos quatro filtros e dois trocadores.
- ✓ Foi desenvolvido um sistema para dosagem de silicato de sódio cujo objetivo é remover o fluoreto da corrente gasosa.
- ✓ Foram realizadas modificações nos bicos e nas bombas que circulam o ácido nas torres T 1101/2, no eliminador de gotículas e na torre de estripagem.

NOVO PROCESSO

Com as modificações para a produção de Ácido Sulfúrico a 45% a descrição do processo modificou-se a partir da torre umidificadôra. Para elevar a concentração restringi-se ao máximo o make-up durante a partida da unidade e após atingir a faixa de operação entre 42 a 48%, abre-se lentamente até atingir o equilíbrio.

Com a elevação da concentração do ácido, todos os demais componentes também subiram sendo que o Fluoreto é o mais preocupante. Para controlá-lo fez-se necessário instalar um sistema de dosagem de silicato de sódio na entrada de água na T 1102 sobre o recheio.

O silicato é adquirido na concentração de 30% de SiO₂ e diluído para 5% antes de ser dosado. Deve-se ter cuidado com esta dosagem para evitar obstrução do sistema uma vez que o silicato é bastante viscoso e complexante, podendo formar grumos.

Os gases atualmente saem da T 1101 com 77°C, passam pelo eliminador de gotículas modificado para funcionar como um venturi scrubber e seguem para a T 1102. Nesta, entram em contacto com o ácido diluído da torre e rico com o silicato, para remover o fluoreto dos gases. Saem com 38°C e seguem para os precipitadores eletrostáticos.

O ácido concentrado (45%) passa pelos filtros e trocadores e entra no tanque TQ 1111 para estocagem intermediária e segue para a estocagem final – TQ's 3104 A/B/C/D.

Caso a estocagem final não possa receber produto e o TQ 1111 atinja o nível alto o ácido volta para o TQ 1105 e daí segue para ser tratado na UTE.

Foi estabelecida a seguinte rotina de análises:

1) Silicato de sódio:

- ✓ Estocagem: (Recebimento) Densidade.
- ✓ Diluição a 5%: (2x turno) Concentração.

2) Sistema de purificação de gases

- ✓ T 1101 (Torre umidificadôra)
 - Concentração, Fluoretos e Sílica 3x turno.
 - Cloretos 1x turno
- ✓ T 1102 (Torre de lavagem)
 - Concentração, Fluoretos e Sílica 3x turno.
 - Cloretos 1x turno
- ✓ E 1101 (Precipitadores Eletrostáticos)
 - Concentração, Fluoretos e Sílica 3x turno.
 - Cloretos 1x turno

3) Torre de Secagem

- ✓ T 1104
 - Concentração 2x turno
 - Fluoretos e Cloretos 1x dia

4) Acido Sulfúrico (45%)

- ✓ Tanque de estocagem intermediária
 - Concentração e teor de cobre 2x turno
- ✓ Tanque de estocagem final
 - Concentração, Cobre e Nitratos 1x dia.

IV – BENEFÍCIOS

Com a entrada em operação o projeto resulta em uma redução entre 75 a 85% uma vez que outra corrente conhecida como ácido negro será desviada para a produção de ácido sulfúrico 45%.

Além das reduções no consumo de sulfato férrico, cal virgem e floculante, haverá uma redução do volume enviado para a CETREL em cerca de 20.000 m³, bem como devido a redução do volume de Lama de Gesso gerado (anteriormente em 7.500m³/mês), um aumento no tempo de vida útil da bacia de lama e renegociação do contrato de transporte da lama.

PROXIMA ETAPA

Como não é realizado nenhum tratamento para remoção dos contaminantes presentes no ácido sulfúrico 45% produzido atualmente, e como há neste produto alguns elementos rentáveis comercialmente caso sejam recuperados, como o Cobre, por exemplo; Existe uma etapa sendo estudada de Regeneração deste ácido, com sua instalação prevista para 2009. Trata-se de um processo de precipitação e filtração usando sulfetos como elemento precipitante. Os metais removidos serão beneficiados ou reciclados para o Forno Flash.