

Tratamento Químico em Hidrociclones Utilizados no Processamento de Revestimentos Cerâmicos por Via Úmida

Marcelo Dal Bó^{a*}, Wenceslau Fernandes das Neves^b

^aPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, CEP 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil

^bCecrisa Revestimentos Cerâmicos S.A., Unidade Industrial 6, Portinari, Rod. BR 101, Km 392,5, Vila São Domingos, CEP 88813-470, Criciúma, SC, Brasil

*e-mail: marcelodalbo@hotmail.com

Resumo: Este trabalho está focado no estudo de uma alternativa anticorrosiva para hidrociclones, utilizados no setor de preparação de massa de revestimentos cerâmicos que utilizam o processo de via úmida. O hidrociclone, ou Jet-Scrubber, é um sistema de abatimento de resíduos sólidos, utilizado após o atomizador da barbotina. Devido a grande presença de agentes oxidantes no combustível utilizado como fonte de calor para o atomizador, era frequente a corrosão no hidrociclone. Os resultados mostraram que com a incorporação da cal (CaO) ao afluente do hidrociclone foi possível neutralizar a água utilizada no sistema, modificando o pH de 3 (ácido) para pH neutro entre 6 a 7, eliminando assim a corrosão do hidrociclone. Este tratamento químico, além de prolongar a vida útil do equipamento também auxiliou na estabilidade de variáveis do processo como a umidade e granulometria do pó atomizado. O trabalho também realiza uma comparação entre as vantagens e desvantagens da utilização deste equipamento frente a outras alternativas de separação de resíduos sólidos em um efluente gasoso, como o filtro manga.

Palavras-chave: hidrociclone, Jet-Scrubber, corrosão, tratamento químico, meio ambiente.

1. Introdução

Em fábricas de revestimentos cerâmicos, durante a preparação da massa cerâmica por via úmida, é necessário à atomização da barbotina. Para tal, é utilizada uma fonte de calor proveniente de combustíveis como o carvão mineral ou combustíveis gasosos como o gás natural. Posteriormente a atomização é geralmente necessário realizar um tratamento dos efluentes gasosos do atomizador devido a grande presença de partículas finas. A separação de partículas sólidas de um efluente gasoso pode ser realizada com o auxílio de vários equipamentos, entre eles o hidrociclone e o filtro manga.

Hidrociclones são utilizados extensivamente para separar e classificar partículas sólidas em processamentos industriais. O alto movimento rotacional dentro do equipamento provoca a suspensão do material, possuindo uma região de alta pressão e em contrapartida uma região com pressão menor que a atmosférica¹.

Os filtros de manga vêm sendo utilizados nos processos de limpeza de gases devido à capacidade de filtrar economicamente grandes volumes de gases, mantendo quedas de pressão relativamente baixas, em conformidade com os requisitos de economia de energia².

No caso da utilização de hidrociclones, as partículas finas residuais da preparação da massa cerâmica são carregadas pelo efluente gasoso do processo de atomização, onde são forçadas a passar pelo hidrociclone (Jet-Scrubber) (Figura 1) por meio de um ventilador auxiliar. Ao ingressar no hidrociclone, o pó misturado com os gases do atomizador, tem a sua velocidade aumentada no “venturi”, onde esta mistura sofre a injeção de água a alta pressão. O choque da água com o pó, combinado com a alta velocidade de ambos, provoca a coleta das partículas sólidas pela água, que devido ao seu peso, separa-se do fluxo gasoso pela ação da gravidade.

A água e o pó, combinados, formam o efluente do Jet-Scrubber que segue para a unidade de decantação onde o pó é separado na forma de lodo e a água resultante é reciclada ao processo, como mostra a Figura 2.

Atualmente o dinâmico processo de fabricação de cerâmicas de revestimento requer que o processo esteja otimizado o bastante para minimizar os custos de produção, evitar paradas desnecessárias e, sobre tudo, manter os padrões das variáveis do processo.

A tipologia do combustível utilizado para a atomização da barbotina pode causar grandes problemas como corrosão e deterioração do hidrociclone, diminuindo sua vida útil. O presente trabalho visa apresentar uma alternativa de tratamento químico (anticorrosivo) utilizado para prolongar a vida útil deste equipamento. Em contrapartida é apresentado também uma comparação entre as vantagens e desvantagens da utilização de hidrociclones e filtros manga.

O tratamento químico, realizado no afluente líquido do hidrociclone, visa minimizar e/ou eliminar a corrosão no hidrociclone do setor de produção de massa, evitar paradas desnecessárias no processo, reduzir custos com manutenção, aumentar a produtividade e também melhorar a estabilidade de variáveis importantes para o processo, como a umidade e granulometria do pó atomizado.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Termodinâmica

A termodinâmica é o ramo da ciência que engloba os princípios de transformação da energia em sistemas macroscópicos. As restrições gerais a tais transformações, evidenciadas pela experiência, são as leis da termodinâmica. Estas leis são fundamentais e não podem ser deduzidas de nenhum conhecimento mais básico.

Postulados da termodinâmica:

- 1) Existe uma forma de energia, conhecida como *Energia Interna (U)*, que para sistemas em estado de equilíbrio, é uma propriedade intrínseca do sistema, relacionada funcionalmente às coordenadas mensuráveis que o caracterizam;

cristaliza como dihidrato, em forma de primas monoclinicos. O dihidrato possui uma estrutura lamelar complexa com as camadas unidas através de ligações com moléculas de água. Abaixo de 66 °C, cristaliza das soluções aquosas a anidrita, ortorrômbica. Há ainda uma segunda modificação de sulfato de cálcio anidro, mais solúvel do que a anidrita e, portanto, instável. Quando aquecido a 97 °C, o dihidrato perde 3/4 de sua água de cristalização originando o hemihidrato $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. A temperatura ordinária, o hemihidrato absorve água com evolução de considerável quantidade de calor. Uma pasta do hemihidrato com água se solidifica rapidamente resultando numa massa, dura e porosa, formada de finos cristais entremeados, de gipsita⁵.

2.3. Óxido de cálcio

O óxido cálcio (conhecido como cal) é uma substância muito importante para a indústria, sendo obtida por decomposição térmica de calcário (de 825 a 900 °C). Também chamada de cal viva ou cal virgem, é um composto sólido branco. O óxido de cálcio é usado para produzir hidróxido de cálcio, na agricultura para o controle de acidez dos solos, e na metalurgia extrativa para produzir escória contendo as impurezas (especialmente areia) presentes nos minérios de metais⁶.

O calcário, depois de extraído, selecionado e moído, é submetido a elevadas temperaturas em fornos industriais num processo conhecido como calcinação, que dá origem ao CaO (óxido de cálcio: cal) e CO_2 (gás carbônico), a equação química dessa calcinação pode ser escrita como: $\text{CaCO}_3 + \text{Calor} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

3. Diagnóstico do Processo

Com o intuito de verificar as causas e possíveis soluções para o problema de corrosão do hidrociclone, analisou-se totalmente o fluxograma do processo do atomizador. A fonte de calor dos atomizadores era fornecida decorrente da queima de carvão mineral provindo da região carbonífera de Criciúma-SC, com a análise química segundo a Tabela 1. Observa-se que os dois tipos de carvão da região apresentam grande quantidade de enxofre total (S) na sua composição, o que denota um forte indício de problemas relacionados à corrosão por meio ácido.

Uma das principais diferenças entre a fabricação de azulejo e piso cerâmico está na composição da massa. Sendo que a massa do azulejo geralmente contém matérias primas como: quartzito, calcário, talco, caulim e argilas; já na massa do piso geralmente se utilizam matérias primas como: filitos, talco, caulim e também vários tipos de argilas.

O problema da corrosão foi verificado apenas no Jet-Scrubber do piso e não o do azulejo, pois na massa do azulejo temos o Calcário (CaCO_3), que reage com o enxofre do carvão de acordo com a reação abaixo, neutralizando-o.



Como a temperatura do atomizador fica em torno de 590 °C, e o ácido carbônico é uma molécula muito instável, nesta temperatura, este ácido se degrada em gás carbônico mais água, como descrito na reação abaixo.



Como uma das finalidades deste projeto é a neutralização da água efluente do Jet-Scrubber do piso, é de importância crucial a identificação da reação que ocorre no seu interior, de acordo com a fundamentação teórica descrita acima, pode-se prever as etapas em que ocorrem as reações.

Sabe-se que o enxofre, provindo do carvão mineral, reage com o oxigênio que está em excesso no processo, formando o ion sulfito (SO_3^{-2}). Com a água injetada no sistema (venturi) temos a formação instantânea de ácido sulfúrico (H_2SO_4), como mostra a reação.



A Figura 3 ilustra o diagrama de causas e efeitos da corrosão do hidrociclone. O grande percentual de enxofre no combustível promove a formação de ácido sulfúrico que juntamente com a grande vazão do afluente e sua alta temperatura são as causas da corrosão, provocando instabilidade no processo e outros inconvenientes.

4. Resultados

Com o objetivo de impedir que o H_2SO_4 oxide o equipamento, foi proposto a adição de calcário de concha (matéria prima da massa de azulejo), soda cáustica ou cal ao afluente do Jet-Scrubber, com o objetivo de neutralizar o pH do processo, evitado a corrosão do equipamento e também impedindo que haja a formação excessiva de incrustação na canalização efluente deste equipamento.

Foram realizadas análises com os respectivos calcário de concha, cal para pintura, cal para reboco e soda cáustica, sendo os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Na Tabela 3, mostram-se os resultados das análises de neutralização do efluente ácido com calcário de concha (matéria-prima da própria fábrica), cal para pintura, cal para reboco e com soda cáustica.

4.1. Viabilidade econômica

A Tabela 4 ilustra a análise dos custos em relação aos materiais utilizados.

A utilização do calcário de concha se torna inviável, pois além de não proporcionar o melhor custo, possui outra desvantagem que é a de produzir um precipitado. O calcário de concha “in natura” possui uma granulometria elevada para proporcionar suspensão, a utilização da soda cáustica também se torna inviável pelo seu alto custo. Com isso a melhor opção foi o uso da cal de reboco para neutralizar o ácido sulfúrico.

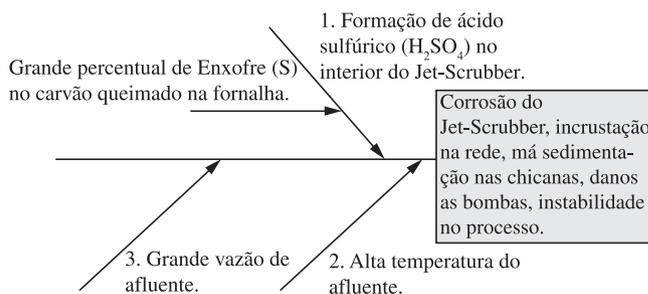


Figura 3. Diagrama de causas e efeitos relacionado à corrosão do Jet-Scrubber.

Tabela 1. Análise química dos fornecedores de carvão mineral.

Fornecedor	Umidade total (%)	Umidade higroscópica (%)	Cinza bs (%)	Materiais voláteis (%)	Enxofre total (S) (%)	PCS (kcal.kg ⁻¹)
A	11,46	1,56	43,74	12,49	1,29	4.408
B	9,2	1,21	39,97	20,58	1,68	4.943

A seguir são citadas as reações propostas para a neutralização com a adição da “cal” ao sistema.

• **Reação 1**

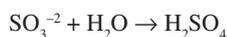


$$\Delta H = \Delta H_{\text{produtos}} - \Delta H_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H = -96,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

• **Reação 2**

Etapa 2.1



$$\Delta H = -49,32 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Etapa 2.2



$$\Delta H = -47,28 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

• **Reação 2 - Completa**



$$\Delta H = \Delta H_{\text{produtos}} - \Delta H_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta H = -96,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Tabela 2. Comparativo entre o pH da água afluente e efluente do Jet-Scrubber antes do tratamento.

Solução afluente do Jet-Scrubber	Solução efluente do Jet-Scrubber
pH = 11,2	pH = 2,80

Tabela 3. A Tabela 3 menciona os resultados obtidos com a titulação do efluente ácido do Jet-Scrubber.

Agente neutralizante	Concentração da solução (%)	Volume de titulado (mL)	Volume de titulante gasto (mL)
Calcário de concha	5,0	300,0	21,0
Calcário de concha	10,0	300,0	11,6
Cal para pintura	1,0	500,0	8,0
Cal para reboco	1,0	500,0	8,0
Soda caustica	2,0	500,0	5,0

Tabela 4. Comparativo de custo entre os agentes neutralizantes testados.

Agente neutralizante	Concentração (%)	Vazão volumétrica (m³/h)	Vazão mássica (kg/h)	Custo (R\$/kg)	Custo (R\$/mês)
Calcário de concha	5,0	3,50	175,00	0,03522	4.438,00
Calcário de concha	10,0	1,94	193,34	0,03522	4.902,00
Cal para pintura	1,0	0,80	8,00	0,21375	1.231,00
Cal para reboco	1,0	0,80	8,00	0,125	720,00
Soda caustica	2,0	0,40	8,00	1,34	7.720,00

Tabela 5. Balanço estequiométrico da reação geral do processo de neutralização.

SO ₃ ⁻²	+ H ₂ O	→ H ₂ SO ₄	+ CaO	+ H ₂ O	→ CaSO ₄ ·2H ₂ O
80,06 mol		98,06 mol	56,08 mol		
308,00 kg/dia		377,25 kg/dia	215,75 kg/dia		

Todas as reações descritas acima ocorrem dentro do hidrociclone, conchecendo a Entalpia (ΔH) de cada reação podemos prever qual delas ocorre com mais frequência no equipamento.

O calor liberado pelas reações 1 e 2 são os mesmos, de 96,6 kcal.mol⁻¹, isto comprova mais uma vez a Lei de HESS. Sabendo que as reações 1 e 2 são reações exotérmicas e a temperatura no interior do equipamento é de aproximadamente 70 °C, notamos que estas reações (exotérmicas) são desfavorecidas pelo calor. Pode-se concluir então que a reação em etapas ocorre mais facilmente, pois uma quantidade menor de calor é liberada para que possa ocorrer uma das etapas. Com isso, a reação que mais freqüentemente ocorre no interior do Jet-Scrubber é a reação 2.

4.2. Balanço de massa do processo

Para a realização do balanço de massa do processo foi necessária assumir algumas hipóteses:

- Toda a quantidade de enxofre do carvão é transformada em íon sulfito (SO₃⁻²) durante a queima na fornalha;
- Todo o enxofre proveniente da queima do carvão é neutralizado pelo óxido de cálcio adicionado ao afluente do Jet-Scrubber.

Portanto a quantidade de carvão queimado é igual a 27,5 t/dia úmido, em outras palavras 23,87 t/dia (seco). De acordo com a Tabela 1, que apresenta a análise química do carvão, a quantidade de enxofre é igual a 308 kg/dia (Tabela 5).

O balanço de massa comprova teoricamente os testes de titulação do laboratório, comparando-se os resultados obtidos em nível de

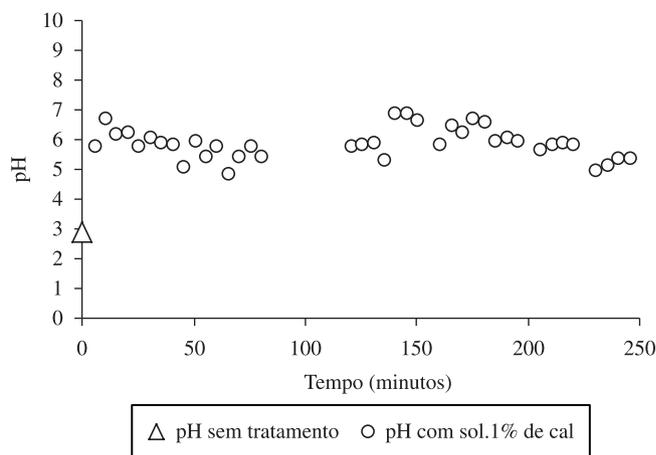


Figura 4. Variação do pH com o tratamento químico.

laboratório e na planta piloto com a estequiometria da reação notamos que a quantidade de óxido de cálcio necessária para a neutralização é muito próxima da realidade.

Estequiométricamente a quantidade necessária é de 215,75 kg/dia de CaO, em contrapartida a nível industrial foi de 192 kg/dia. Esta variação pode ser explicada, pois estequiométricamente a neutralização é completa, ou seja, pH = 7 e industrialmente com um pH acima de 6,0 não é mais observada corrosão no equipamento, este foi o pH estipulado para o efluente após seu tratamento.

4.3. Resultados experimentais com o hidrociclone

A Figura 4 ilustra a variação do pH do efluente líquido do hidrociclone anteriormente e posteriormente ao tratamento químico. De acordo com os resultados o pH do efluente líquido sem o tratamento estava compreendido entre 2 a 3, enquanto que posteriormente ao tratamento realizado com a cal o pH do efluente fica estável entre 6 a 7.

5. Conclusão

De acordo com o trabalho realizado com o afluente do hidrociclone foi possível neutralizar o pH no interior do equipamento, eliminando problemas de corrosão e incrustação no interior deste equipamento. Em contrapartida, sem as paradas repentinas para a manutenção do equipamento, verificou-se uma melhor estabilidade de variáveis do processo como a umidade e granulometria do pó atomizado.

A cal mostrou-se como um eficiente agente neutralizante do ácido sulfúrico gerado pelo alto percentual de enxofre no carvão. Combustível esse utilizado como fonte de calor para o processo de atomização em fábricas de revestimentos cerâmicos por via úmida. A neutralização do efluente líquido do hidrociclone também favoreceu a floculação e conseqüentemente a sedimentação do resíduo sólido nas chicanas.

De acordo com o balanço de massa e os resultados experimentais da planta piloto no processo, comprovou-se que a totalidade do enxofre do carvão foi neutralizado no hidrociclone, com isso o efluente gasoso liberado pela indústria cerâmica é totalmente isento de agentes ácidos. Com o efluente gasoso isento de componentes ácidos, fica isenta a possibilidade de problemas como a chuva ácida nas proximidades da fábrica, contribuindo assim para o meio ambiente.

Uma das grandes vantagens dos “hidrociclones” em comparação com os “filtros manga” é a possibilidade da total neutralização dos agentes ácidos do efluente gasoso liberado para a atmosfera. Contribuição esta que os filtros manga geralmente não têm a possibilidade de realizar.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem aos profissionais “Wilson Laurentino” e “Manoel de Souza” da Cecrisa UI-06 (Portinari).

Referências

1. ROMERO, J.; SAMPAIO, R.; DA GAMA, R. S. Numerical simulation of flow in a hydrocyclone. **Latin American Applied Research**, v. 34, n. 1, 2004.
2. SILVA NETO, O. G.; AGUIAR, M. L.; COURY, J. R. Filtração de gás em filtro de manga: estudo da porosidade. **Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra**, v. 21, n. 1, p. 187-195, 2002. Suplemento.
3. PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.
4. FELTRE, R. **Química**. 3. ed. Moderna LTDA, 1988. v. 2: Físico Química.
5. OHLWEILER, O. A. **Química Inorgânica**. Edgard Blücher LTDA, 1971. v. 2.
6. CAL. Wikipédia: A enciclopédia livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cal>>. Acesso em: 03 fev. 2010.