

Curso de Tratamento de Águas Residuárias

RESÍDUOS LÍQUIDOS DAS INDÚSTRIAS — continuação

MAX LOTHAR HESS

Eng.º Consultor — São Paulo

CAPÍTULO 21 (continuação)

21.12. Resíduos da eletrodeposição de metais (galvanoplastia) e decapagem de superfícies metálicas

21.12.1. Origem dos resíduos líquidos.

Os resíduos líquidos das seções de eletrodeposição têm origem nos seguintes pontos:

- a) extravasores dos tanques de preparação e lavagem das superfícies metálicas. Podem ser empregados banhos de solventes orgânicos dos óleos e graxas (hexana, tetracloreto de carbono, tricloretileno, benzol, etc.), que normalmente são recuperados por destilação, além de banhos ácidos, banhos alcalinos eletrolíticos e banhos alcalinos comuns.
- b) extravasores dos tanques de lavagem das peças retiradas dos banhos eletrolíticos ácidos ou alcalinos.
- c) descargas dos fundos de tanques para a renovação completa dos banhos eletrolíticos, após semanas ou meses de utilização.
- d) respingos entre os tanques, por ocasião da transferência dos objetos de uma unidade para outra.
- e) Vazamentos de tanques e canalizações.

As parcelas mais importantes dessas águas residuárias são as que provêm dos extravasores dos tanques de lavagem das peças.

21.12.2. Características dos resíduos.

Os resíduos da eletrodeposição são prejudiciais às águas receptoras pelos seguintes fatores:

- a) presença de metais tóxicos, especialmente de cromo hexavalente, cádmio e outros;
- b) presença de ânions tóxicos, especialmente de cianetos, sulfuretos e fluoretos, além de cromatos (cromo hexavalente).
- c) acidez e/ou alcalinidade pronunciadas. No caso de despejos da decapagem, sempre prevalece o caráter ácido.

Os resíduos podem ser classificados em 4 tipos, para efeito de tratamento:
— despejos ácidos contendo cromo;

- despejos ácidos isentos de cromo, contendo outros metais (cobre, zinco, cádmio, níquel);
- despejos alcalinos contendo cianetos;
- despejos alcalinos isentos de cianetos, contendo outros ânions (sulfuretos, hidróxidos, ortofosfatos, silicatos).

Os despejos ácidos são habitualmente constituídos de soluções de ácido sulfúrico, nítrico, clorídrico e fluorídrico e de seus sais. Os despejos da decapagem são deste tipo.

Os despejos alcalinos são habitualmente constituídos de sais de sódio, zinco e potássio, de hidróxidos de sódio e de potássio, de emulgantes orgânicos e de detergentes sintéticos.

O pH dos resíduos ácidos está freqüentemente abaixo de 2, ao passo que o dos alcalinos atinge 10, 11 ou mesmo mais. Os resíduos da decapagem são sempre ácidos.

O teor de cianetos nos resíduos alcalinos pode chegar a 20 ou 30 mg/l, às vezes ultrapassando estes limites.

O teor de cromo hexavalente está situado freqüentemente entre 50 e 500 mg/l, podendo chegar a 1 ou 2 gramas por litro.

Outros metais podem ser encontrados em concentrações como segue:

| | |
|------------------|--------------|
| Cromo trivalente | 30 — 60 mg/l |
| Cobre | 10 — 300 " |
| Ferro | 2 — 20 " |
| Níquel | 0 — 25 " |
| Zinco | 0 — 80 " |

21.12.3. Volume dos despejos.

O volume e a concentração dos despejos da eletrodeposição e da decapagem variam muito. Com poucas exceções, a lavagem de peças é feita em tanques com renovação contínua da água, e por via de regra geral, não há controle eficiente da quantidade de água utilizada.

A concentração depende de numerosos fatores, além da quantidade de água de lavagem: concentração e temperatura dos banhos; forma dos objetos capeados; posição das peças nos cabides; tempo concedido para o escoamento da solução após a retirada das peças; furos para drenagem nos artigos; número e tamanho das peças, etc.

A quantidade de líquido dos banhos arrastada pelas peças em uma indústria automatizada, galvanizando por semana um milhão de peças com superfície entre 0,01 e 0,30 m², foi determinado como estando entre 4 e 15 litros por hora, com a maioria dos valores situada entre 6 e 10 l/h.

Indústrias com operação manual apresentam maiores quantidades. A galvanização de peças miúdas produz menores volumes de despejos.

A água de lavagem, em instalações do porte citado, se situa entre 250 e 2 000 litros por hora, mas há instalações em que essa quantidade passa de 10 000 l/h.

A quantidade de despejos em seções de galvanização de diferentes tamanhos varia considerável, havendo relatos desde 8 até 1 500 m³/dia.

Uma economia de água é desejável, para diminuir o tamanho das unidades de tratamento.

21.12.4. Tratamento.

A disposição atualmente empregada consiste em coletar separadamente os quatro tipos de despejos citados no item 21.12.2, e tratando por oxidação os cianetos, por redução os ânions cromato (cromo hexavalente), e por neutralização estes efluentes tratados, em combinação com os demais.

A oxidação dos cianetos se faz por meio do cloro, livre ou sob a forma de hipoclorito, sendo o cianogênio transformado em cianato ou em gás carbônico e nitrogênio, conforme a quantidade de cloro empregada (3g de cloro por grama de cianeto no primeiro caso, e 7g/g no segundo). A transformação completa é mais segura, embora um grama de cianato tenha a toxidez de 1 miligrama de cianeto, aproximadamente. O pH deve ser mantido acima de 10.

A redução do cromo hexavalente a trivalente se faz por meio do anidrido sulfuroso, ou metabissulfito de sódio, ou bissulfito de sódio, em pH inferior a 3.

Essas reações para eliminar os tóxicos são muito rápidas, questão de poucos minutos.

Em seguida misturam-se todos os efluentes, ajustando-se o pH final a um valor entre 7 e 8, por meio de cal, se o pH estiver abaixo de 7, ou de ácido sulfúrico, se o pH estiver acima de 8. Geralmente a mistura de todos os efluentes é ácida.

Em pH entre 7 e 8, o cromo, zinco, cobre, cádmio, ferro e níquel precipitam sob a forma de carbonato ou hidróxido, sendo os despejos submetidos a uma sedimentação final, e o lodo é secado.

Os despejos da decapagem são tratados também por neutralização.

Outros processos aplicados há alguns anos já foram abandonados, como a redução dos cromatos por meio de sulfato ferroso (produz quantidades monstruosas de lodo), e a expulsão de ácido cianídrico por acidificação e ventilação dos despejos contendo cianetos (eliminação insuficiente).

Em algumas instalações recupera-se o cromo por meio de permutadores iônicos. Depende de vantagens econômicas, e não do ponto de vista sanitário.

21.12.5. Resultados.

Os efluentes tratados pelos processos expostos são isentos de ions tóxicos e de metais pesados. São incolores, de baixa turbidez. Geralmente não podem ser recirculados devido ao teor de sais de sódio e potássio dissolvidos.

21.13 Refinarias de petróleo

21.13.1. Origem dos resíduos líquidos.

Os resíduos líquidos da indústria do petróleo se originam principalmente nos seguintes pontos:

- lavagem ácida ou alcalina do petróleo bruto;
- separação de água misturada ao petróleo bruto, por meio de centrifugação, decantação, dessalgação elétrica, etc.;
- condensados da destilação fracionada, por meio do arrastamento com vapor de água;
- instalação de "cracking", condensados;
- refinação da gasolina, por meio de lavagens ácidas e alcalinas;
- remoção de fenóis e mercáptãs dos destilados;
- refinação dos óleos lubrificantes;
- unidades de polimerização.

21.13.2. Características dos resíduos.

Praticamente tôdas as águas residuárias contêm óleo livre ou emulsionado.

As águas de lavagem são salinas, podendo ser ainda ácidas ou alcalinas. Contêm fenóis, cianetos e mercáptãs.

Os condensados da destilação contêm ácidos orgânicos, gás sulfídrico, mercáptãs.

Os despejos da instalação de "cracking" são de composição análoga.

A refinação da gasolina produz águas contendo fenóis e ácidos aromáticos. Podem ainda conter ácido sulfúrico ou soda cáustica residuária.

A refinação dos óleos lubrificantes produz efluentes contendo furfurool, acetona, hidrocarbonetos clorados, óleos emulsionados, resinas, etc.

Além disso podem ser encontrados nos despejos os produtos químicos utilizados em tratamentos especiais, como fenóis, cresóis, furfurool, isobutiratos, nitrobenzeno, metil-etil-cetona, dicloroetileno, benzol, tanino, ácidos graxos, dietanolamina, metanol, toluol, hipoclorito de sódio, cloreto de cobre, sulfureto de chumbo, fosfato tri-sódico, etc.

A demanda bioquímica de oxigênio varia de 10 a 30 mg/l, mas não tem muito significado no caso. Em algumas refinarias a DBO é superior a 300 mg/l.

Os sólidos em suspensão vão de 25 a 100 mg/l, e o teor de óleo, após a passagem por tanques retentores, vai de 10 a 50 mg/l. Fenóis são encontrados em concentrações de 10 a 30 mg/l.

Os despejos das refinarias de petróleo que contenham grandes quantidades de óleo podem constituir uma ameaça de incêndio.

Os fenóis e mercáptãs causam problemas de sabor nas águas de abastecimento, nos peixes, crustáceos, etc.

Os óleos poluem praias e danificam as embarcações.

Os sólidos sedimentam, formando bancos de lodo nos rios ou no mar e destroem a alimentação dos peixes.

Tem sido relatada a morte de gado que bebeu água poluída por despejos de refinarias.

21.13.3. Volume dos despejos.

Varia muito. Costuma-se considerar de 1,5 a 20 m³ por m³ de petróleo bruto manipulado, mas pode chegar até 70 m³/m³.

A água de refrigeração representa 80 a 90% do total.

21.13.4. Tratamento.

Tanto quanto possível, os efluentes de cada seção da refinaria deverão passar por tanques retentores de óleo. Os despejos são reunidos em um tanque de homogeneização, onde se produz uma uniformidade de composição e um resfriamento dos resíduos quentes.

Os efluentes combinados são descarregados através de tanques retentores de óleo, ou tanques de flotação, com ou sem adição de agentes químicos. O lodo é secado em filtros a vácuo ou em centrifugas, e em seguida é incinerado.

Os cianetos e fenóis são destruídos por tratamento biológico, em estações de tratamento por lodos ativados ou em lagoas de estabilização.

Quando possível, os efluentes mais concentrados devem ser coletados separadamente e dispostos em poços abandonados.

21.14. Resíduos radiativos

Ver item 20.7.3.

21.15. Indústrias de coqueificação da hulha e usinas de gás.

21.15.1. Origem dos resíduos líquidos

Os resíduos se originam principalmente nos seguintes pontos:

- colunas de recuperação de amônia destilada do licor amoniacal resultante dos condensados dos fornos de coque;
- torre de resfriamento do gás
- extinção do coque incandescente
- vazamentos em canalizações.

21.15.2. Características dos resíduos.

Os condensados da destilação da amônia contêm de 2 a 4 gramas de fenol por litro, além de perto de 100 mg/l de cianetos. A DBO chega a 4000 mg/l.

Os resíduos do resfriamento do gás contêm cerca de 160 mg/l de cianetos, 5 mg/l de fenóis e 500 mg/l de DBO.

Os despejos do recuperador de óleos leves têm de 30 a 400 mg/l de fenóis, 5 a 250 mg/l de cianetos, 1 a 150 mg/l de sulfureto e gás sulfídrico, 3 a 30 mg/l de tiocianatos e uma DBO de 300 a 1000 mg/l.

Os despejos combinados têm a seguinte composição aproximada:

| | |
|---------------|--------------|
| — fenóis | 2 a 300 mg/l |
| — cianetos | 0,1 a 155 " |
| — amônia | 1,5 a 25 " |
| — tiocianatos | 10 a 70 " |
| — DBO | 60 a 1000 " |

Os efeitos sobre as águas receptoras e sobre a vida aquática são semelhantes aos causados por despejos das refinarias de petróleo (21.13.2.).

21.15.3. Volume dos despejos.

São aproximadamente os seguintes:

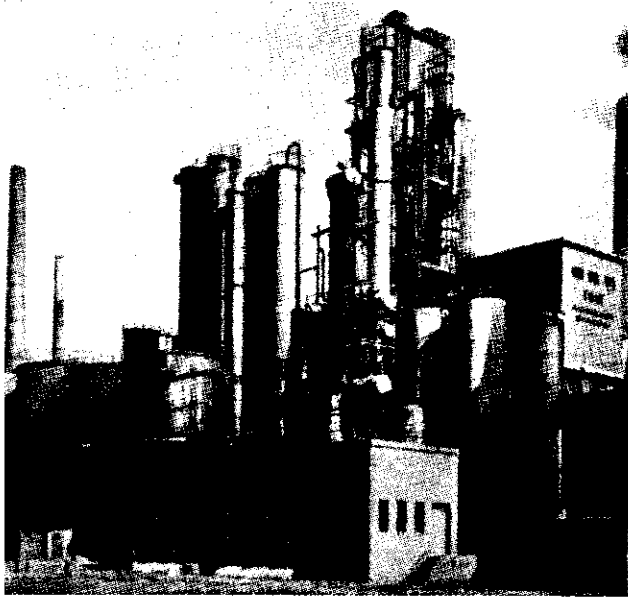
| | |
|------------------------------------|--------------------------------|
| — destilação de amônia | 100 litros/tonelada de hulha |
| — resfriamento de gás | 6000 a 10000 litros/t de hulha |
| — recuperação de óleos leves | 80 a 350 l/t de hulha |
| — extinção do coque | 2000 l/t de coque |
| — total | 8000 a 15000 l/t hulha |

Há indústrias que recirculam praticamente toda a água, produzindo não mais do que uns 20 l de despejos por tonelada de hulha. São casos muito raros.

21.15.4. Tratamento.

O primeiro cuidado deve ser a desfenolagem dos efluentes das colunas de recuperação de amônia.

As usinas de desfenolagem são instalações muito dispendiosas, mas podem ser economicamente auto-suficientes quando as águas residuárias contêm mais de 2 gramas de fenol por litro.



Uma das 23 usinas de desfenolagem alemãs, situadas no vale do rio Emscher.

Os efluentes das usinas de desfenolagem ainda têm um elevado teor de fenóis, entre 50 e 150 mg/l. São misturados com os demais efluentes da indústria, podendo ser utilizados na extinção do coque, sendo evaporados em grande parte. Mas o resultado é apenas parcial.

O tratamento final pode ser químico ou biológico, ou, ainda, os dois combinados. O tratamento químico se faz adicionando sulfato ferroso, que reage com o amoníaco e com os sulfuretos. Para a oxidação química dos fenóis pode-se empregar o cloro em meio alcalino, que também destrói os sulfuretos, o gás sulfídrico, o amoníaco, os sulfitos, tiocianatos e cianetos. Também tem sido empregado o permanganato de potássio. Outro tipo de tratamento dos fenóis é a adição de formol para a obtenção de produtos de condensação com os mesmos (resina fenol-formaldeído).

Os fenóis e cianetos podem ser tratados biologicamente em filtros biológicos, por lódos ativados e em lagoas de estabilização. Frequentemente é necessário adicionar nitrogênio e fósforo para sustentar a atividade microbiológica.

21.16. Siderúrgicas integradas

As siderúrgicas integradas compreendem os seguintes departamentos:

- altos-fornos
- coqueria
- aciaria
- laminação.

21.16.1. Origem dos resíduos líquidos.

Os despejos da coqueria já foram vistos no item anterior.

Os despejos do departamento dos altos-fornos se originam na lavagem do gás dos fornos.

Na aciaria se originam águas residuárias em quantidades inexpressivas e pouco poluídas, geralmente de refrigeração.

Na laminação há produção de despejos devidos à decapagem ácida das superfícies dos perfis laminados. Estes despejos já foram examinados no item 21.12.

21.16.2. Natureza dos efluentes do departamento de altos-fornos.

As águas de lavagem dos gases dos altos fornos contêm grandes quantidades de sólidos em suspensão, da ordem de 3 000 mg/l, constituídos principalmente por moinha de carvão, minério de ferro, calcário e cinzas. Contêm também perto de 1 mg/l de cianetos e de 0,3 a 4,0 mg/l de fenóis, quando os gases são lavados com efluentes da coqueria, como se faz habitualmente. Estão presentes também fluoretos oriundos do minério, podendo sua concentração variar entre 0,4 e 1,5 mg/l.

Seus efeitos sobre as águas receptoras são: depósito de lodo, sabor e cheiro devidos aos fenóis, toxidez devida aos cianetos, possibilidade de fluorose (muito remota).

21.16.3. Volume dos despejos.

Varia muito, mas em geral pode-se contar com perto de 20 m³ por tonelada de gusa.

21.16.4. Tratamento dos efluentes de lavagem do gás.

Emprega-se quase que exclusivamente a sedimentação simples. O lodo compõe-se principalmente de minério de ferro e moinha de carvão e pode ser briquetado com turfa para ser reempregado no alto-forno. Também pode ser sinterizado pela combustão da moinha de coque com o gás do alto-forno, produzindo fusão incipiente do material fino, e obtendo-se uma esponja de minério apropriada para sua reutilização no alto-forno.

Podem-se coagular os sólidos com sulfato ferroso proveniente dos despejos da laminação, obtendo-se um lodo parecido com o anterior e um efluente muito límpido.

Os cianetos e fenóis do efluente, quando necessário, são destruídos por meio de cloro ou de hipocloritos. Pode-se fazer também o tratamento biológico, em lagoas de estabilização, por exemplo.

(Continua