

TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE SÍLICA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Fernando Protti Christino¹; Agenor Jacinto Júnior² & Alberto Correia Sampaio³

Resumo - Produzir petróleo de maneira rentável e sustentável constitui grande desafio. Nesse contexto, definir onde será captada a água para uso industrial assume papel importante. Visando minimizar o impacto ambiental da atividade, a escolha costuma recair sobre águas subterrâneas, devido à menor influência nos ecossistemas locais. Ocorre que, geralmente, tais águas apresentam elevadas concentrações de componentes potencialmente incrustantes. Neste estudo, a água apresentava alto teor de sílica (por volta de 50 mg/L), gerando depósitos nos permutadores de calor do sistema de refrigeração da planta, por conta do incremento de concentração devido à evaporação de parte da água nas torres de resfriamento. Os trocadores incrustados perdem eficiência, ocasionando paradas não-programadas para limpeza ou substituição e conseqüente prejuízo para a unidade. Nosso trabalho consistiu em testes laboratoriais de tratamento físico-químico (coagulação-floculação) dessa água, visando diminuir o teor de sílica presente, de modo a permitir ciclos de concentração maiores nas torres. Isto proporciona economia, tanto em consumo de água quanto de aditivos químicos, além de uma operação mais confiável do circuito de refrigeração. Ao final dos testes realizados, escolheu-se o coagulante policloreto de alumínio (PAC) como mais eficiente para remoção de sílica na água testada, tendo removido mais de 60% da sílica original.

Abstract - Producing oil on a profitable and sustainable basis is a great challenge. In this context, determining where water use for industrial will be captured is important. To minimize the activity environmental impact, the choice usually relies on groundwater, due to smaller influence on local ecosystems. But, generally, these waters have high concentrations of potentially fouling components. In this study, water with high levels of silica (around 50 mg / L) was involved. This water causes deposits in heat exchangers in the cooling system of the plant, due to the increase of concentration due to evaporation of the water in cooling towers. The fouled exchangers lose efficiency, causing non-scheduled stops for cleaning or replacement and consequent damage to the unit. Our work consisted of physical-chemical treatment (coagulation-flocculation) laboratory tests of water, aiming to reduce the level of silica present, to allow more cycles of concentration in the towers. This provides economy, both in consumption of water as of chemical additives, as well as a more reliable operation of the cooling circuit. At the end of testing, polyaluminum chloride (PAC) was chosen as the most effective coagulant for silica removal in tested water, removing more than 60% of the original silica.

Palavras-Chave: Sílica, Refrigeração, Água Subterrânea

¹ Petrobras – CENPES/PDP – CLARA Av Horácio Macedo 950 Rio de Janeiro-RJ (5521)3865-9397 (5521)3865-1310 feprotti@petrobras.com.br

² Petrobras – CENPES/PDP – CLARA Av Horácio Macedo 950 Rio de Janeiro-RJ (5521)3865-5062 (5521)3865-1310 ajunior@petrobras.com.br

³ Petrobras – CENPES/PDP – CLARA Av Horácio Macedo 950 Rio de Janeiro-RJ (5521)3865-2735 (5521)3865-1310 betoacs@petrobras.com.br

INTRODUÇÃO

Nas diversas atividades industriais, empregam-se diversos insumos: matérias-primas, energia, água, etc. O uso racional destes, melhorando seu aproveitamento e diminuindo seu consumo, é parte do desafio das gerações atuais: produzir mais, com mais rentabilidade e menor impacto ambiental. Quando tratamos do uso industrial da água, uma das formas que permite minimizar a utilização dos recursos hídricos consiste na utilização de sistemas de refrigeração evaporativos com recirculação, as chamadas torres de resfriamento. Neste tipo de sistema, a água quente que sai dos trocadores de calor refrigerados, troca calor com o ar atmosférico num sistema aberto, denominado torres de resfriamento, resfriando-se e retornando para a entrada dos trocadores de calor da planta. Devido ao fato de a torre ser um sistema aberto, ocorre um incremento no teor de materiais dissolvidos (sais, gases, etc.) na água. Este incremento deve-se a dois fatores: dissolução de componentes presentes no ar, tais como oxigênio e gás carbônico e evaporação de parte da água do sistema. A evaporação causa aumento na concentração dos materiais dissolvidos na água devido ao fato de a água evaporada não conter esses materiais.

A relação entre a concentração de uma dada espécie na água de reposição e a concentração dessa mesma espécie na água do sistema de refrigeração é denominada ciclo de concentração e constitui um dos parâmetros mais importantes para a adequada operação desse tipo de sistema.

Os sistemas de refrigeração abertos dotados de torres de resfriamento podem apresentar uma série de problemas operacionais, como: corrosão, contaminação microbiológica e incrustação. A dissolução de oxigênio dissolvido na torre, bem como o incremento na salinidade da água, devido ao ciclo de concentração, torna o meio bastante corrosivo e sujeito à proliferação de microorganismos, causando perda de eficiência dos trocadores de calor e danos diversos nestes. O ciclo de concentração também influencia decisivamente na formação de incrustações nos sistemas de refrigeração, uma vez que ele causa supersaturação de espécies dissolvidas na água, as quais se depositam nos trocadores, na forma de incrustações. Por apresentarem condutividade térmica bem abaixo da dos metais utilizados na confecção de trocadores de calor (aço, cobre, latão, etc.), as incrustações reduzem enormemente a eficiência de troca térmica nos sistemas de refrigeração, afetando a desempenho do sistema. As incrustações também podem ocasionar outros problemas, tais como: propiciarem ambiente favorável a formas severas de corrosão (corrosão por aeração diferencial, corrosão sob depósito e corrosão por pites) e a obstruírem totalmente as tubulações dos trocadores de calor.

De acordo com a composição da água de reposição usada no sistema de refrigeração, pode ocorrer a formação de incrustações de diferentes constituições químicas. Os depósitos mais comuns em sistemas de resfriamento são os formados por: carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, sulfato de cálcio, óxidos de ferro e sílica. Dependendo das condições operacionais da água do circuito de refrigeração (temperatura, pH, velocidade de fluxo, composição química, etc.), tais compostos podem se depositar isoladamente ou em conjunto, formando incrustações com diferentes características. No caso específico da água de refrigeração de Urucu, a composição química favorece a formação de depósitos de sílica, uma vez que esse componente se encontra em elevada concentração na água de reposição (aproximadamente 50 mg/L). Esta concentração é proveniente do aquífero do qual essa água é captada e buscar uma metodologia de tratamento simples e barata para diminuí-la vem a ser objetivo específico deste trabalho.

Torna-se, portanto, importante diminuir o teor de sílica da água de reposição das torres de resfriamento do complexo industrial em estudo por diversos motivos. Em primeiro lugar, devido ao histórico de incrustações silicosas que a unidade enfrenta desde o início de seu funcionamento. Cabe ressaltar que hoje essa água é usada na reposição das torres sem passar por qualquer pré-tratamento, fazendo com que o sistema receba toda a concentração de sílica proveniente dos poços. Em segundo lugar, dispersantes eficientes para evitar deposição de sílica em altas concentrações em circuitos de refrigeração são raros e dispendiosos, tornando a operação nessas condições severas bastante arriscada. Nunca é demais lembrar os altos custos operacionais e em termos de lucros cessantes das paradas para limpeza mecânica de sistemas de refrigeração incrustados com depósitos de sílica, cuja remoção completa, através de limpeza química, é praticamente impossível.

O circuito de refrigeração em questão trabalha hoje com ciclo de concentração muito baixo. Constitui-se, então, objetivo principal do pré-tratamento a remoção de sílica permitir operar com segurança o sistema com ciclos de concentração mais elevados, diminuindo-se assim os efluentes gerados na purga, a captação de água de reposição e o consumo de produtos para condicionamento do circuito de refrigeração, com claros benefícios ambientais e econômicos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1.1 - Materiais Utilizados - Equipamentos

Aparelho para realização de testes de jarro

Béqueres

pH-metro com eletrodo de vidro

Espectrofotômetro

2.1.2 - Materiais Utilizados - Reagentes

Aluminato de Sódio

Cal Hidratada

Cloreto de Magnésio

Cloreto Férrico

Policloreto de Alumínio

Sulfato de Alumínio

2.2 - Procedimento Experimental

Foram coletadas amostras de água dos tanques de água de reposição das torres de resfriamento do pólo industrial em estudo. Analisou-se sílica reativa nessas amostras, por espectrofotometria direta, para determinar sua concentração original.

Em seguida, realizaram-se testes de coagulação-floculação (testes de jarro) com as amostras dos mesmos pontos, variando-se os coagulantes utilizados, bem como suas concentrações e pH, de modo a selecionar o melhor teste em termos de redução de concentração de sílica. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. O procedimento utilizado na realização de cada teste encontra-se detalhado nos subitens a seguir:

2.2.1 - Testes com Aluminato de Sódio

Os primeiros testes foram realizados empregando como coagulante aluminato de sódio (NaAlO_2). Nesses testes ajustávamos o pH do meio para um dos valores previamente selecionados (7, 8, 9 e 10) pela adição do coagulante, passando para mistura rápida (1 min), seguida de mistura lenta (15 min), sedimentação e análise do teor de sílica reativa.

2.2.2 - Testes com Cal Hidratada

Os testes com cal hidratada (Ca(OH)_2) ajustando-se o pH do meio para um dos valores previamente selecionados (8, 9 e 10), através da adição do coagulante, passando para mistura rápida (1 min), seguida de mistura lenta (15 min), sedimentação (30 min) e análise do teor de sílica reativa.

2.2.3 - Testes com Cloreto de Magnésio

Nos testes com cloreto de magnésio (MgCl_2), adicionamos o coagulante até que se atingissem as concentrações 100, 200 e 300 mg/L. Em seguida, realizávamos ajuste de pH com hidróxido de sódio (NaOH) para 8, 9 e 10, passando para mistura rápida (1 min), seguida de mistura lenta (15 min), sedimentação (30 min) e análise do teor de sílica reativa.

2.2.4 - Testes com Sulfato de Alumínio

Nos testes com sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), adicionamos o coagulante até que se atingissem as concentrações 100, 200 e 300 mg/L. Em seguida, realizávamos ajuste de pH com hidróxido de sódio (NaOH) para 8, 9 e 10, passando para mistura rápida (1 min), seguida de mistura lenta (15 min), sedimentação (30 min) e análise do teor de sílica reativa.

2.2.5 - Testes com Cloreto Férrico

Nos testes com cloreto férrico (FeCl_3), o coagulante foi adicionado na concentração de 100 mg/L. Em seguida, realizava-se ajuste de pH com hidróxido de sódio (NaOH) para 5, 6, 7, 8, 9 e 10, passando para mistura rápida (1 min), seguida de mistura lenta (15 min), sedimentação e análise do teor de sílica reativa. Nesse teste, verificou-se a eventual influência do tempo de sedimentação na eficiência de remoção de sílica, coletando-se amostras após 15, 30 e 60 min de sedimentação, analisando-se sílica em cada uma delas.

2.2.6 - Testes Complementares com Sulfato de Alumínio

A partir do resultado desses testes, realizamos novos testes, aplicando-se como coagulante o sulfato de alumínio na concentração de 300 mg/L. Em seguida, realizava-se ajuste de pH com hidróxido de sódio (NaOH) para 6, 6,5, 7, 7,5, 8 e 8,5 passando para mistura rápida (1 min), seguida de mistura lenta (15 min), sedimentação e análise do teor de sílica reativa. Nesse teste foram coletadas amostras em diferentes tempos de sedimentação (15, 30, 60, 90 e 120 min), buscando verificar a influência desse parâmetro na concentração final de sílica da água.

2.2.7 - Testes com Policloreto de Alumínio (PAC)

Para comparar o desempenho do tratamento com outro coagulante à base de alumínio, empregamos policloreto de alumínio (PAC) como coagulante em concentração equivalente em alumínio aos 300 mg/L do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Em seguida, realizava-se ajuste de pH com hidróxido de sódio (NaOH) para 6, 6,5, 7, 7,5, 8 e 8,5 passando para mistura rápida (1 min), seguida de mistura lenta (15 min), sedimentação e análise do teor de sílica reativa. Novamente, procurou-se avaliar influência do tempo de sedimentação na remoção de sílica, coletando-se amostras após 15, 30 e 60 min de sedimentação e analisando-se sílica em cada uma delas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos após os ensaios encontram-se nas tabelas a seguir.

Tabela 1: Concentração original de sílica reativa na água de reposição das torres de resfriamento

C_{SiO₂} (mg/L)
55,7

Tabela 2: Concentrações de sílica reativa na água de reposição das torres de resfriamento após tratamento em laboratório (coagulação-floculação – teste de jarro), utilizando-se aluminato de sódio (NaAlO₂) como coagulante

pH final de teste	C_{SiO₂} (mg/L)
7	55,9
8	51,9
9	52,4
10	50,8

Tabela 3: Concentrações de sílica reativa na água de reposição das torres de resfriamento após tratamento em laboratório (coagulação-floculação – teste de jarro), utilizando-se hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) como coagulante

pH final de teste	C_{SiO₂} (mg/L)
8	50,4
9	51,4
10	48,0

Tabela 4: Concentrações de sílica reativa na água de reposição das torres de resfriamento após tratamento em laboratório (coagulação-floculação – teste de jarro), utilizando-se cloreto de magnésio (MgCl₂) como coagulante

C_{MgCl2} (mg/L)	pH final de teste	C_{SiO2} (mg/L)
100	8	52,4
200	8	53,0
300	8	55,5
100	9	53,1
200	9	54,2
300	9	55,7
100	10	55,7
200	10	55,7
300	10	51,6

Tabela 5: Concentrações de sílica reativa na água de reposição das torres de resfriamento após tratamento em laboratório (coagulação-floculação – teste de jarro), utilizando-se sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como coagulante

C_{MgCl2} (mg/L)	pH final de teste	C_{SiO2} (mg/L)
100	8	53,2
200	8	35,9
300	8	31,7
100	9	47,5
200	9	43,7
300	9	37,4
100	10	50,4
200	10	50,3
300	10	35,7

Tabela 6: Concentrações de sílica reativa na água de reposição das torres de resfriamento após tratamento em laboratório (coagulação-floculação – teste de jarro), utilizando-se sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como coagulante na concentração de 300 mg/L, em função do pH final e do tempo de sedimentação

pH	15 min	30 min	60 min	90 min	120 min
6,0	40,2	40,1	38,6	36,4	35,1
6,5	34,8	32,2	30,0	32,0	31,2
7,0	29,8	27,3	25,5	25,4	25,6
7,5	35,1	28,8	29,4	27,8	28,2
8,0	31,4	28,8	29,3	27,8	28,3
8,5	32,4	27,3	28,0	24,6	22,3

Tabela 7: Concentrações de sílica reativa na água de reposição das torres de resfriamento após tratamento em laboratório (coagulação-floculação – teste de jarro), utilizando-se cloreto férrico (FeCl_3) como coagulante na concentração de 100 mg/L, em função do pH final e do tempo de sedimentação

pH	15 min	30 min	60 min
5	49,3	49,5	49,1
6	50,1	48,4	48,8
7	50,4	50,1	50,6
8	48,4	49,6	49,1
9	48,0	48,3	47,9

Tabela 8: Concentrações de sílica reativa na água de reposição das torres de resfriamento após tratamento em laboratório (coagulação-floculação – teste de jarro), utilizando-se policloreto de alumínio (PAC) como coagulante na concentração de 300 mg/L em $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em função do pH final e do tempo de sedimentação

pH	15 min	30 min	60 min
6,0	47,0	45,6	50,3
6,5	50,4	46,0	46,4
7,0	21,5	17,6	18,6
7,5	20,6	23,1	21,5
8,0	15,8	15,5	16,1
8,5	15,7	16,4	13,8

Uma avaliação comparativa entre os resultados dos ensaios realizados com as amostras da água de reposição das torres de resfriamento em estudo permite verificar que os melhores resultados de remoção de sílica pelo método da coagulação-floculação foram os obtidos com os coagulantes à base de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e PAC). Comparando-se os resultados obtidos com cada um deles, infere-se que o PAC é o coagulante mais recomendado. Entre os fatores que norteiam essa escolha destacam-se a maior remoção de sílica, menor consumo de soda cáustica para ajuste de pH e facilidade logística, por ser um produto já utilizado pela unidade em outras atividades industriais.

Uma vez selecionada a metodologia de tratamento, partiu-se para a realização de um teste adicional: aplicar o tratamento selecionado (PAC como coagulante em concentração equivalente a 300 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ajustando-se o pH para 8,0 com soda cáustica), avaliar o teor de sólidos em suspensão gerados por esse tratamento e a quantidade de soda cáustica envolvida no ajuste. Os resultados desses testes encontram-se nas tabelas a seguir:

Tabela 9: Teor de sólidos em suspensão e concentração final de soda cáustica na água de reposição do sistema de resfriamento, após tratamento utilizando-se policloreto de alumínio (PAC) como coagulante na concentração de 300 mg/L em $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ com pH final ajustado para 8,0 e tempo de sedimentação de 30 min

S.S. (mg/L)	C_{NaOH} (mg/L)
197	21,5

4. CONCLUSÕES

É possível afirmar, à luz dos resultados obtidos, que o tratamento físico-químico baseado no método da coagulação-floculação, utilizando policloreto de alumínio (PAC), em concentração equivalente a 300 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e pH ajustado para 8,0 permite remover em cerca de 70% a sílica reativa presente na água de reposição do sistema de refrigeração em estudo, evitando sua deposição nos trocadores de calor do sistema de resfriamento, deposição essa que diminui significativamente a eficiência de troca térmica e obriga a freqüentes e custosas paradas do circuito de refrigeração para limpeza mecânica ou química desses depósitos. Em função de todos esses fatores, recomenda-se a aplicação desse tratamento para diminuir a concentração de sílica da água de make-up das torres de resfriamento.

Considerando-se uma concentração de sílica reativa pós-tratamento na faixa de 20 mg/L e a concentração de sílica considerada crítica pela empresa tratadora do sistema (200 mg/L), o novo ciclo de concentração do sistema, alimentado com a água tratada para remoção de sílica, passará a

ser de 10 (vezes), gerando economia de 9% da vazão de reposição original e descartando 64% menos água através da purga do sistema. A diminuição da vazão de reposição apresenta uma série de benefícios associados, como uma menor quantidade de água captada dos poços da unidade, auxiliando na preservação dos recursos hídricos da região, menor consumo de produtos químicos para tratamento de manutenção do sistema de resfriamento, além de aumentar a estabilidade do sistema de refrigeração, evitando paradas freqüentes, custosas e não-programadas para remoção de sílica através de limpeza mecânica, química e até de substituição de equipamentos comprometidos devido às incrustações, tais como feixes de tubos ou placas de trocadores de calor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DEGRÉMONT, *Water Treatment Handbook Fifth Edition*, p. 151, 1979

OKAMOTO, G. , OKURA, T., and GOTO, K. Properties of silica in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 12. p. 123-131, 1957.

ILER, R. K., The Effect of Surface Aluminosilicate Ions on the Properties of Colloidal Silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 55, p. 25-34, 1976