

Processo de Regeneração de ácido Clorídrico

Erika Fraga Rodrigues
erika.ocn@hotmail.com
UniFOA

Leonidas Magno de Moraes
leonidas.morais@hotmail.com
UniFOA

Jessica Oliveira Santos
jessicaos@odebrecht.com
UniFOA

Vitor Silva Mansur
vitor.mansur@csn.com.br
UniFOA

Ana CarolineGraziel Machado
anacarolinegraziel@hotmail.com
UniFOA

Resumo: O processo de regeneração de ácido é utilizado industrialmente para tratar os resíduos de cloreto ferroso e férrico provenientes do processo de decapagem, diminuindo a compra de ácido clorídrico novo e o descarte de efluentes no Meio Ambiente. Parâmetros operacionais do processo de regeneração presente na Companhia Siderúrgica Nacional foram avaliados visando: identificar e compreender sua influência na concentração da solução regenerada de ácido, analisá-los com o auxílio da ferramenta de simulação metodológica DOE – Design Of Experiment e elaborar experimentos para comprovação dos resultados. Por questões de estabilidade operacional, os experimentos foram realizados na unidade de regeneração nº 1, utilizando-se um planejamento fatorial com os seguintes parâmetros: vazão de ar e vazão de gás natural, coletando-se amostras de solução regenerada para análise química. A partir da realização dos ensaios com o auxílio do Minitab®, os resultados obtidos, indubitavelmente, contribuirão em significativa melhoria para o processo, como: redução do custo de operação do equipamento mencionado, maior frequência de resultados satisfatórios e aliado a outros estudos, aumentar a produtividade da decapagem.

Palavras Chave: decapagem - ácido clorídrico - minitab - planejamento - DOE

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, dada a acirrada competição entre as empresas do setor siderúrgico, potencializada com a produção excedente de aço da China, recrudescem as preocupações com a qualidade e, fundamentalmente, com o custo de produção. Tais fatores tornam-se cada vez mais, requisitos imperativos para a sobrevivência das empresas siderúrgicas no cenário mundial, motivando gestores a utilizarem técnicas de simulações estatísticas, para que permitam analisar a alteração das inúmeras variáveis dos processos, sem perder o foco nas especificações e necessidades dos clientes.

Dentre as técnicas utilizadas, apresenta-se a metodologia "Design of Experiments" (DOE), que consiste na condução planejada de testes, buscando alterar as expectativas de um produto ou processo, a partir da obtenção dos dados (input) de alimentação do processo e os resultados (output) alcançados. Tal método, no caso da busca de alterações ou melhorias do processo, recomenda a interação ou modificação das inúmeras variáveis 'input' no percentual de participação e em suas amplitudes, buscando atingir uma nova composição de participação de tais variáveis no processo, permitindo a almejada evolução do pretendido método ou produto, com melhores condições, quer operacionais, de custo ou de características fundamentais, representadas na Figura 1:

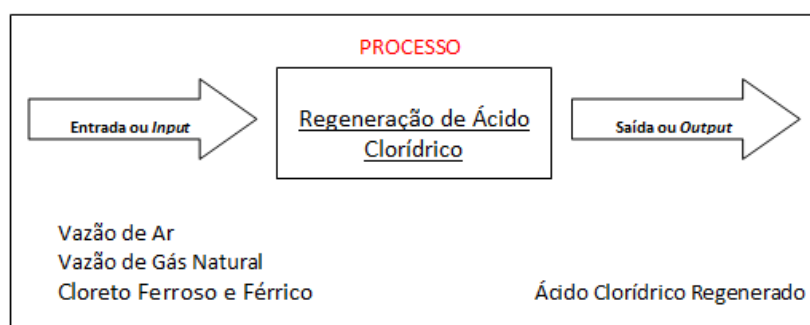


Figura 1: Demonstração do conceito de processo. (SLACK, 2009).

A Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), em operação desde 1946 na cidade de Volta Redonda – RJ, com grande atuação no mercado nacional e internacional, possui atualmente duas linhas de decapagem, chamadas de linhas de cecapagem contínuas nº 3 e nº 4, onde a chapa de aço é mergulhada em soluções ricas em HCl (ácido clorídrico), conforme figura 2. As linhas são necessárias para retirar a carepa do aço, camada de óxido de ferro gerada pela combinação do ferro com o oxigênio presente no ar e pela presença de altas temperaturas em etapas de conformação termomecânica anteriores, como a laminação a quente.

A solução ácida proveniente do processo de decapagem, possui alto teor de cloreto ferroso (FeCl_2) e cloreto férrico (FeCl_3), solução esta, que pode ser regenerada, ou seja, voltar ao estado anterior (HCl), liberando um subproduto chamado de óxido de ferro - Fe_2O_3 , sendo que o tratamento de efluentes constitui uma exigência ambiental, podendo a prática resultar em possíveis efeitos econômicos oriundos da reutilização de bens materiais e do comércio de subprodutos.

Com capacidade de 15.000 l/hora, a CSN possui duas unidades de regeneração de ácido (URA nº1 e nº 2, respectivamente), que regeneram a solução Ácida usada, através do processo de leito fluidizado, com temperaturas próximas a 850°C.

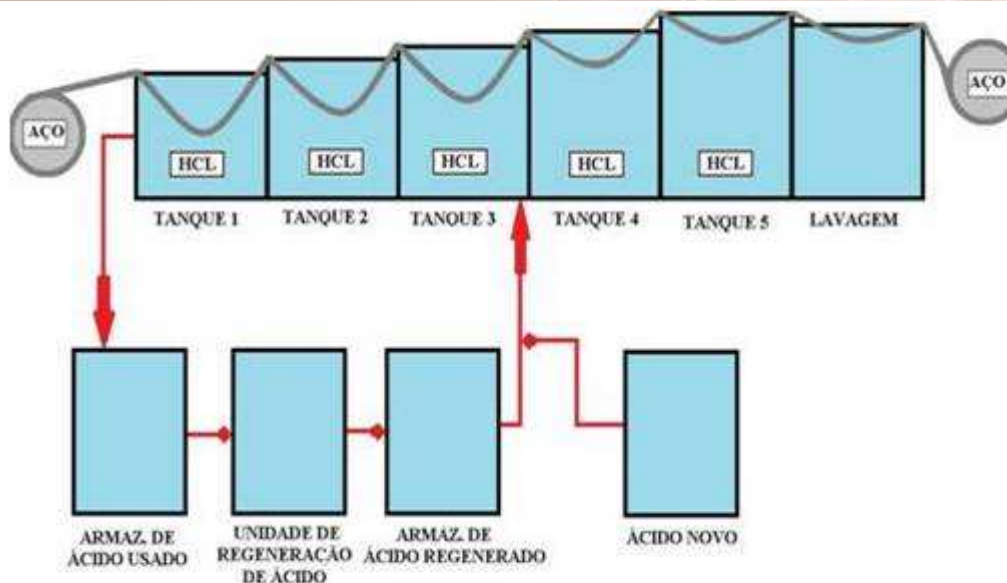


Figura 2: Interação entre decapagem e unidade de regeneração de ácido

Em analogia ao conceito apresentado na figura 1, e tendo o processo de regeneração como o processo industrial estudado, a solução regenerada de HCl pode ser chamada de output ou variável de saída e será influenciada por variáveis de entrada (input), variáveis estas que serão apresentadas ao decorrer do trabalho.

Pretende-se descobrir, entender e comprovar, através de uma série de experimentos, como as variáveis de processo e suas interligações influenciam atualmente o processo de regeneração, com o auxílio de ferramentas como: a simulação metodológica DOE e o software Minitab®, onde presume-se que além de maximizar o desempenho, e minimizar os custos, irar-se-á conferir estabilidade ao processo, ou seja, obter uma maior incidência de resultados desejáveis.

Tal procedimento somado a outros estudos pode futuramente possibilitar um avanço na capacidade de decapar o aço, resultando no aumento da velocidade da linha e consequente aumento da produtividade.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 AÇO

O limite entre ferro e aço foi determinado na Revolução Industrial, que começou a partir do século XVIII e tornou-se um constante processo de evolução, desencadeando uma série de novas tecnologias que serviram principalmente ao setor industrial, acelerando o desenvolvimento do sistema capitalista. Essa fronteira iniciou-se com o aparecimento de fornos que permitiam não só ajustar as impurezas do ferro, como acrescentar-lhes propriedades como resistência ao desgaste, impacto e corrosão. Por causa dessas características e principalmente por seu baixo custo, o aço começou a ser utilizado em grande escala, chegando a representar cerca de 90% de todos os metais consumidos pela civilização industrial. Essencialmente, o aço é uma liga de ferro e carbono, podendo ser encontrado na forma de minério, sendo inclusive o segundo elemento mais abundante entre os metais na crosta terrestre, fortemente associado ao oxigênio e à sílica (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2009).

2.2 LAMINAÇÃO

Laminação é um processo de conformação no qual o material é forçado a passar entre dois cilindros, girando em sentidos opostos, com praticamente a mesma velocidade superficial e espaçados entre si a uma distância menor que o valor da dimensão inicial do material a ser deformado. Ao passar entre os cilindros, a tensão que surge entre o esboço e os cilindros promove uma deformação plástica, na qual a espessura é diminuída, o comprimento é aumentado e a largura pode ser aumentada ou reduzida. Em certos casos, a largura pode não ser alterada (RIZZO, 2007).

Os principais tipos de produtos laminados são: chapas planas ou bobinadas, folhas e discos, onde possuem diversas aplicações, por exemplo: no setor de transportes, com a fabricação de rodas e carrocerias de ônibus, no setor da construção civil com a fabricação de telhas, fachadas e calhas e também no setor de embalagens com latas descartáveis e flexíveis.

2.3 DECAPAGEM

A decapagem, processo eletroquímico, visa o acabamento final dos materiais que se destinam a posteriores tratamentos superficiais ou de conformação. A bobina laminada a quente quando enviada a decapagem, possui em seu perfil, uma camada de óxido (carepa), que é composta por, Hematita (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4) e Wustita (FeO).

Dentre as finalidades do processo de decapagem, pode-se citar: a eliminação da carepa para aprimorar o aspecto da superfície da tira, reduzir o coeficiente de atrito da superfície metálica, fazer oleamento da tira, evitando uma futura reoxidação, bem como fazer lubrificação para melhorar a eficiência do processo de laminação a frio.

A decapagem química, em específico a por imersão, é efetuada em aços macios, onde estes são mergulhados em banhos de ácido clorídrico, a uma temperatura próxima de 85°C . Quimicamente, o que acontece na decapagem, é que o cloro, presente no ácido clorídrico combina-se ao ferro e forma cloreto ferroso e férrico. A combinação do ferro com a solução ácida torna a camada superficial do aço limpa (ARAÚJO, 1997).

2.4 REAPROVEITAMENTO DO ÁCIDO

Devido à formação do cloreto ferroso e férrico ser prejudicial ao processo, por perder eficiência na capacidade de decapar o aço e para não se adicionar somente ácido novo, que oneraria o processo, faz-se então o reaproveitamento do ácido usado, através de um processo conhecido como regeneração, com a finalidade de extrair o ferro, pela dissolução do aço no banho de decapagem, retirando assim sua agressividade e então reutilizando a solução de HCl .

A solução ácida usada é direcionada para as URA's – unidades de regeneração de ácido – onde é regenerada e então retorna aos tanques de decapagem, minimizando assim custos provenientes na compra de ácido no mercado e evitando problemas ambientais com o descarte de resíduos.

2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Através desta metodologia, pesquisadores podem encontrar variáveis que desempenham maior influência no comportamento de um determinado processo, através de uma série de experimentos aleatórios, considerando para isto, fatores controláveis e não controláveis observados na figura 3 (ARANDA, et al, sd).

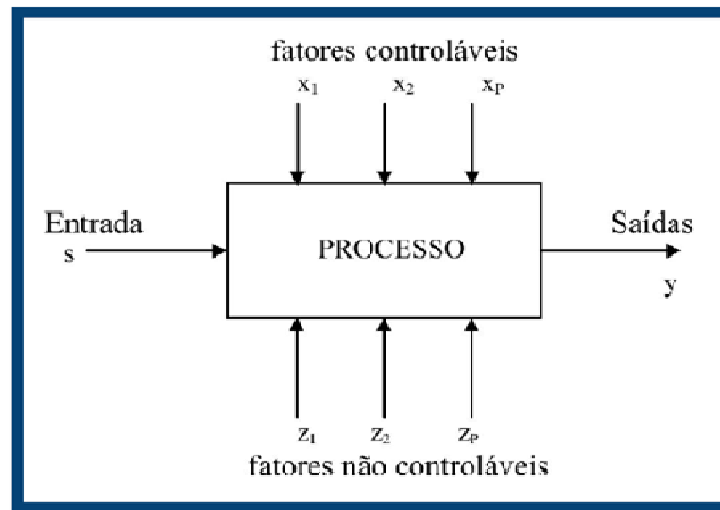


Figura 1: Interação entre fatores que afetam um processo (MONTGOMERY, 1991)

De acordo com Oliveira e Silva (2011), as principais características da metodologia desenvolvida por Fisher são: o uso da repetição para validar a estimativa da variabilidade, a análise estatística dos resultados, sendo influenciada pelo modo como o experimento é gerido e o conceito de experimento fatorial, ou seja, efeito de duas ou mais características explanatórias em um único experimento.

Segundo BUTTON (2005), o planejamento experimental possui o objetivo de entender a influência das variáveis atuantes em um processo, no seu resultado.

2.6 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^K

O planejamento fatorial é aconselhado para a fase inicial do procedimento experimental, quando é necessário definir os fatores mais importantes e estudar os efeitos sobre a variável resposta escolhida (BUTTON, 2005).

Segundo Juran et al (1951), um experimento fatorial com k fatores, cada um deles com dois níveis, é denominado de experimento fatorial 2 elevado a K (2^K). O método experimental dessa técnica incide em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental, para em seguida, gerar e interpretar os efeitos principais e de interpretação dos fatores averiguados e assim, poder identificar as melhores condições experimentais do produto ou método de fabricação. Assim, a matriz de planejamento para o experimento fatorial (2^3) é representado pelo tabela 1.

Tabela 1: Matriz de planejamento do experimento fatorial (2^3) (DEVOR et al, 1992)

Nº Teste	Fatores de Controle			Ordem do Teste	Resposta Y
	X1	X2	X3		
1	-1	-1	-1	6	Y1
2	+1	-1	-1	8	Y2
3	-1	+1	-1	1	Y3
4	+1	+1	-1	2	Y4
5	-1	-1	+1	5	Y5
6	+1	-1	+1	3	Y6
7	-1	+1	+1	4	Y7
8	+1	+1	+1	7	Y8

Devor et al (1992) ainda ressalta que com esse arranjo garante-se que todas as colunas da matriz sejam ortogonais entre si, sendo possível então determinar os efeitos principais e de interação que as variáveis independentes produzem nas respostas.

2.7 COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2)

Conforme o Portal FEAUSP, uma medida útil, anexa à reta de regressão, é o grau em que as previsões fundamentadas na equação de regressão extrapolam as previsões baseadas no valor médio de y. O coeficiente de determinação pode ser definido como o nível de ajuste da reta estimada ao conjunto de dados. Quão bem o modelo se ajusta ao conjunto de dados, apresentado pela figura 4.

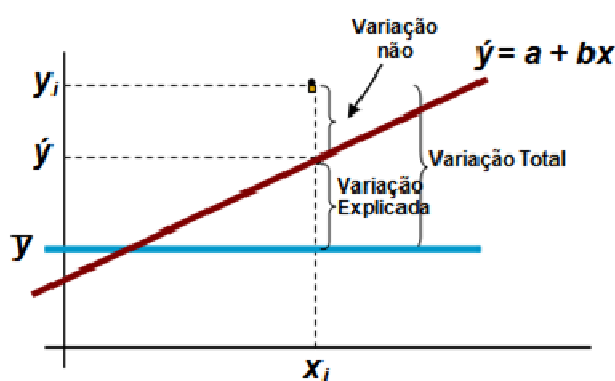


Figura 4: Conceito do coeficiente de determinação (R^2) (Portal FEAUSP)

Conclui-se, então que a variação total é resultado da soma entre variação explicada e variação não explicada, ou seja, a porcentagem de variação explicada, r^2 , é a razão da variação explicada sobre a variação total.

O coeficiente de determinação r^2 indica a proporção da variação total na variável dependente y que é explicada pela variação da variável independente x . Se r^2 é próximo de um, isso significa que a variação explicada responde por uma grande porcentagem da variação total. Se $r^2 = 0,81$, por exemplo, indica que aproximadamente 81% da variação em y está relacionada com a variação de x e que 19% não é explicado por x .

3. METODOLOGIA

O presente trabalho se trata de uma pesquisa quantitativa exploratória, que tem por finalidade esclarecer os cenários que influenciam as variáveis independentes na variável resposta (porcentagem de concentração no regenerado de ácido clorídrico).

Variáveis como vazão de ar, vazão de gás, relação ar / gás, vazão de água acidulada, temperatura do reator, pressão da caixa de ar e depressão do sistema serão estudadas, organizadas e modificadas visando obter-se um cenário ideal para geração da maior concentração possível de ácido regenerado e com a melhor frequência, conferindo estabilidade ao processo. Será utilizado técnicas estatísticas baseadas no planejamento de experimentos (DOE- Design of Experiments), com recursos do Minitab®, software para fins estatísticos.

4. RESULTADOS

Para análise dos resultados, é necessário primeiramente definir o nível de significância α e o intervalo de confiança, ou seja, a probabilidade de influência das variáveis estudadas quando comparadas ao resultado. Utilizou-se então $\alpha=0,05$ e intervalo de confiança de 95%.

A partir da figura 5, verifica-se os resultados de interação de cada variável no processo. Os valores de P (nível descritivo), a partir da escolha de 95% de confiabilidade, tem de ser menores que 0,05, no caso, somente a vazão de ar possui esse valor e o coeficiente de determinação que, quando superior a 75%, indica que os fatores no experimento explicam grande porcentagem da variação observada durante o estudo de caso.

Predictor	Coef	SE Coef	T	P	
Constant	-8,758	6,737	-1,30	0,250	
Vazão de Gás	0,001500	0,007553	0,20	0,850	
Vazão de Ar	0,0037500	0,0007553	4,96	0,004	← Efeito Significante
S = 0,534088 R-Sq = 83,2% R-Sq(adj) = 76,4%					← Coeficiente de determinação

Figura 5: Significância de efeitos principais

Na figura 6, o eixo Y do gráfico representa os limites superiores e inferiores das variáveis, percebe-se então que a variável A (vazão de ar), quando próxima do seu limite superior de trabalho, é a única que possui influência sobre a concentração do ácido regenerado, de acordo com a legenda do gráfico.

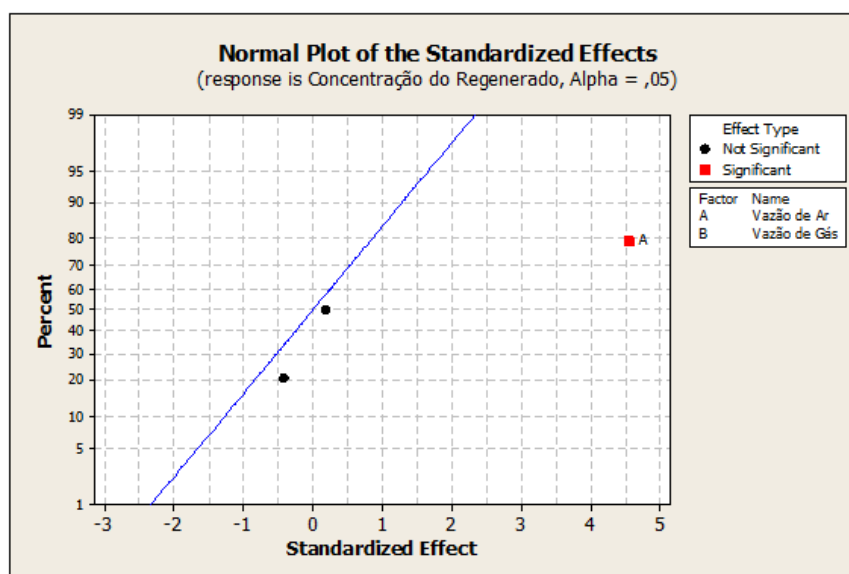


Figura 6: Significância das variáveis estudadas.

Atraves do Gráfico de Pareto, figura 7, apresenta-se em ordem decrescente, o grau de influência de cada fator, onde qualquer um que se estenda além da linha de referência é considerado significativo, ou seja, o Fator A novamente aparece como única variável influenciando os resultados.

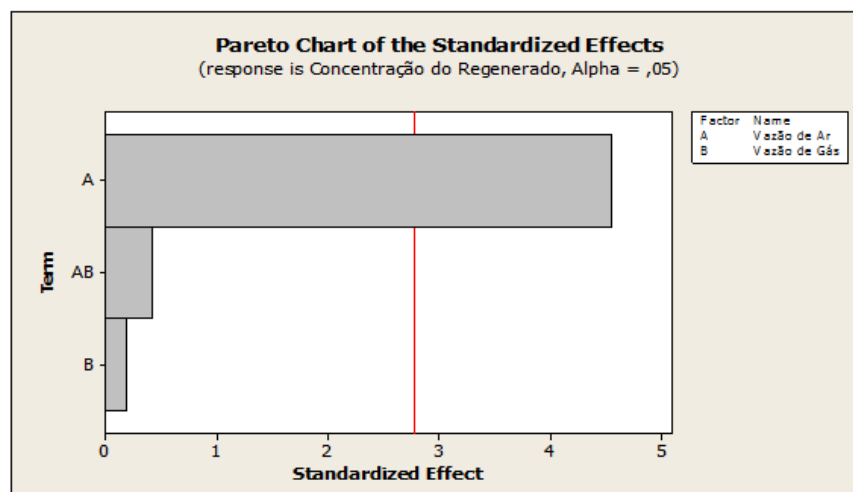


Figura 7: Gráfico de pareto dos efeitos padronizados.

A figura 8 evidencia em cada vértice, a combinação dos dois fatores, vazão de ar e vazão de gás em dois níveis e seus resultados, onde, o melhor resultado com 17,70% de concentração foi encontrado com a vazão de ar em 6800m³/h e vazão de gás em 580 m³/h.

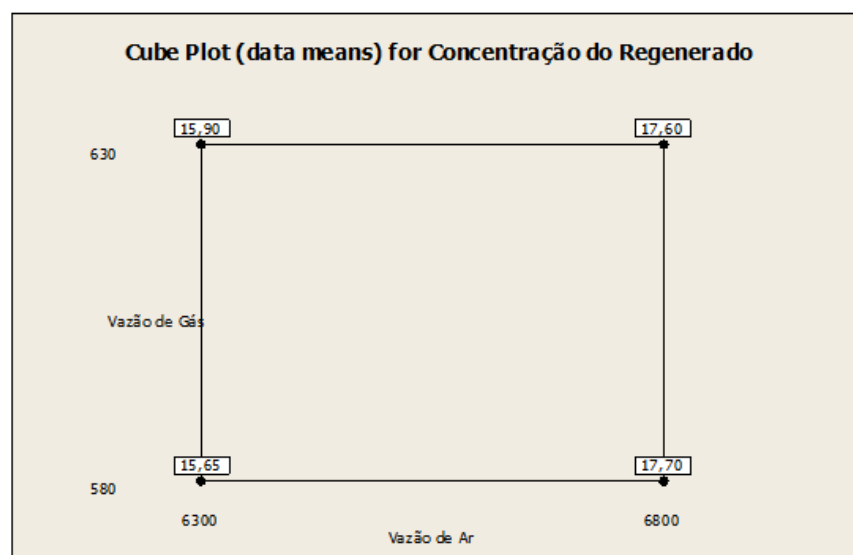


Figura 8: Gráfico de comparação de resultados

A figura 9 pode ser utilizado para aperfeiçoar a visualização e o entendimento dos resultados, onde os valores máximos obtidos de concentração representam de acordo com a legenda do gráfico, a faixa verde escuro, ou seja, para alcançarmos o melhor resultado deve-se trabalhar com vazão de ar próximo ao seu limite superior e vazão de gás entre aproximadamente 580 a 610 m³/h.

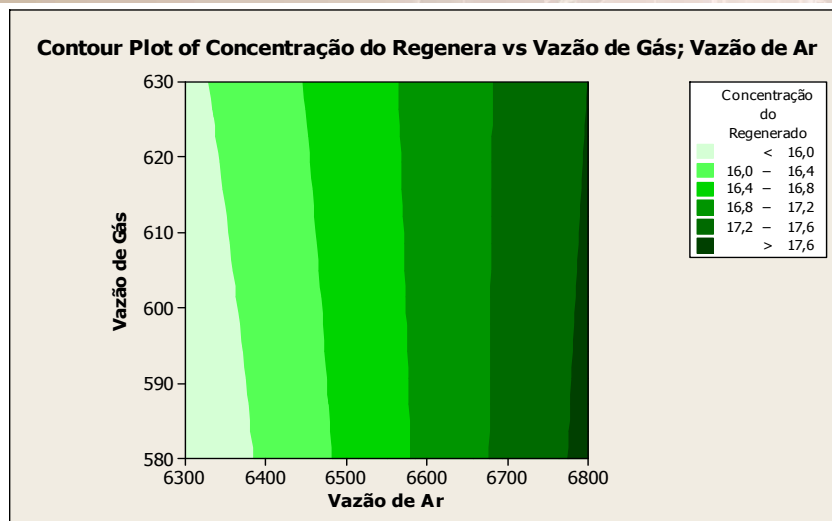


Figura 9: Gráfico de contorno entre o ácido clorídrico regenerado e os fatores A (vazão ar) e B (vazão gás).

4. CONCLUSÃO

A modificação da estrutura operacional dos equipamentos com o decorrer do tempo demonstrou a necessidade de utilizar-se ferramentas estatísticas ou metodologias específicas, mostrando aos envolvidos e interessados no processo, a aplicação de conhecimentos adquiridos durante o curso de Engenharia a uma situação prática industrial.

Aplicou-se a simulação metodológica denominada DOE para um processo de regeneração de ácido clorídrico por leito fluidizado, na CSN, com a finalidade de explanar os fatores mais influentes e obter o ajuste necessário para o aprimoramento dos resultados do processo e determinar um modelo matemático, com a ajuda do software Minitab® para conferir estabilidade ao processo, estabelecendo assim o cenário ideal para se alcançar resultados satisfatórios, indicando à empresa a aplicação prática do resultado teórico, tendo em vista a grande influência por parte da vazão de ar, enquanto a vazão de gás e a relação entre elas mostraram-se pouco significantes. Estima-se então a redução na vazão de gás natural utilizado no processo, por concluir que sua faixa de trabalho (entre limite inferior e limite superior) pode ser otimizada e as concentrações de HCl mantidas em 18%.

5. REFERÊNCIAS

- ARANDA, M. H. et al.** Determinação dos parâmetros operacionais de uma inovação tecnológica através da utilização do Design of Experiments – DOE. sd
- ARAÚJO, L. A.** Manual de siderurgia – Transformação – São Paulo, Arte Ciência, vol. 2. 1997.
- BUTTON, S. T.** Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. Monografia de pós graduação-Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, São Paulo, 2005.
- DEVOR, R.E.; CHANG, T.; SUTHERLAND, J.W.** Statistical quality design and control – Contemporary concepts and methods. New Jersey, Prentice Hall, Inc. 1992.
- INSTITUTO AÇO BRASIL.** Disponível em: < www.acobrasil.org.br >. Acesso em: 17 mai. 2013.
- JURAN, J.M.; GRZYNA JR., F.M.; BINGHAN JR., R.S.** Quality Control handbook. 3.ed New York, McGraw-Hill. Cap 27. 1951
- MONTGOMERY, D.C.** Design and Analysis of Experiments, 3ª edição, John Wiley and Sons, 1991.

OLIVEIRA, M. L.; SILVA, R. A. Análise das variáveis que influenciam na sobrelargura das tiras de aço. 2011. 60 f. Monografia (Bacharel em Engenharia de produção). – Centro Universitário de Barra Mansa. Unidade Cicuta Volta Redonda, Rio de Janeiro, 2011.

PORTAL FEAUSP - REGRESSÃO LINEAR SIMPLES – PARTE 2. Disponível em: <<http://www.erudito.fea.usp.br/PortalFEA>> Acesso em: 09/12/2013

RIZZO, E. M. S. Processo Siderúrgico de Laminação dos Aços: uma introdução, São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.

SLACK, N. et al. Administração da Produção. 3 ed. SP: Atlas, 2009.