

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Contribuição ao Estudo Experimental do Processo de Tratamento dos Efluentes de Fenol com Uso do Método DiCTT

AUTORES:

Jailson Rolim Teodosio; Yana Batista Brandão; Idayana da Costa Marinho;

César Jiménez Palazuelos; Pedro Anselmo Filho; Mohand Benachour.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco

O Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelos autores. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. Os autores têm conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Contribuição ao Estudo Experimental do Processo de Tratamento dos Efluentes de Fenol com Uso do Método DiCTT

ABSTRACT

In this work, the usage of a novel technique for toxic effluents treatment – named Direct Contact Thermal Treatment (DiCTT) – was investigated. The Chemical Engineering Department at Federal University of Pernambuco – UFPE, has been commissioned the world's second a pilot plant able to employ this thermochemical process for abatement of hazardous organic compounds that are present in waste waters from petrochemical plants, oil refineries and platforms. The DiCTT process is based on the direct contact of the effluent and the combustion radicals present in the product gases from the reaction of natural gas and air, i.g. HO^* , H^* , CH_3^* and CHO^* . The reactor enables the direct contact of the two streams in a vertical manner, where the liquid outlines a helical trajectory along its walls, while a non-confined diffuse flame burns downwards. The degradation rate of phenol and its compounds was compared for a broad range of different operational conditions, i.e. exhaust gas recirculation, fuel and combustion air volumetric flow rates. The analyses of phenol degradation and the formation of its intermediaries were performed by High Precision Liquid Chromatography (HPLC) with help of the Total Organic Carbon (TOC) quantification. The acidity of the effluent was evaluated through the quantification of hydrogen potential (pH) from the collected samples. The pH analyses have shown that acids are formed at some point through the operation. The obtained results from the experiments demonstrated that phenol degradation and TOC conversion were higher for exhaust gases recirculation when the recirculation valve was opened more than 50% of the total course. It was observed that higher phenol degradation and TOC conversion occurs at operational conditions with excess air in the order of 40% with a natural gas flow rate equal to $4 \text{ m}^3/\text{h}$, when compared with excess air of 10%. These results are in agreement with the results obtained by BENALI et al. (2000; 2007).. In further experiments, it will be studied the effects of other operational variables of the process, such as: initial phenol concentration, molar fraction of phenol to hydrogen peroxide, volumetric flow rate of the liquid effluent, and mixture composition of other common pollutants, i.g. phenol-toluene, phenol-isopropanol, and phenol-toluene-isopropanol (sinergetic effect).

Keywords: free radicals, natural gas, advanced wet oxidation, DiCTT, HPLC, TOC

Target area: Natural Gas

1 – INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo tem uma importância fundamental no desenvolvimento mundial, porém, a grande quantidade de efluentes que ela produz gera impactos significativos na poluição do meio ambiente. Substâncias orgânicas perigosas como o fenol, benzeno, tolueno, cloro ou nitro-benzeno, metanol, xileno, estireno e outros componentes orgânicos halogenados ou voláteis freqüentemente contaminam as correntes de efluentes industriais (Harmankaya e Gündüz, 1998). O tratamento e remoção dessas substâncias vêm sendo feito com uso de várias tecnologias, muitas das quais não são eficientes ou apenas transforma essas substâncias em outras menos agressivas e que não resolvem definitivamente problema.

Os vários processos empregados no tratamento de efluentes líquidos industriais podem ser divididos em três grupos principais: biológico, químico e físico. Uma combinação desses processos é geralmente usada. Dentre os processos existentes um vem se destacando por caracterizar-se como um processo de despoluição eficiente sem possuir, entanto, as desvantagens dos processos convencionalmente usados no tratamento de efluentes líquidos. Trata-se da tecnologia de tratamento térmico por contato direto (DiCTT - Direct Contact Thermal Treatment) (Benali et al., 2000). O princípio dessa tecnologia baseia-se no uso dos radicais livres HO^* produzidos durante a formação da chama na combustão do gás natural os quais através do contato direto com a corrente de líquido contaminado eliminam os poluentes orgânicos em fase aquosa pelo processo de oxidação química. A tecnologia DiCTT tem se mostrado uma alternativa promissora, tecnicamente viável e de baixo custo quando comparada a outras tecnologias para o tratamento de efluentes de compostos orgânicos tóxicos principalmente fenol (Benali et al., 2007).

O presente trabalho de pesquisa tem como objetivo a quantificação da degradação do fenol e da conversão do Carbono Orgânico Total de efluentes líquidos sintéticos num processo de tratamento adotando a técnica DiCTT em planta piloto, com análise do efeito do excesso de AR de combustão e a taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Tratamento Térmico de Contato Direto (DiCTT)

O princípio da tecnologia de Tratamento Térmico por Contato Direto “Direct Contact Thermal Treatment – “DiCTT” foi desenvolvida originalmente no Centre de la Technologie de L’Énergie de CANMET-Varennes (Canadá). O efluente líquido contaminado é injetado no reator através de um orifício tangencialmente orientado para produzir um fluxo helicoidal que permite um contato mais íntimo entre o efluente líquido e os radicais livres da chama, resultando na oxidação dos contaminantes orgânicos presentes na fase líquida, ao mesmo tempo evitando a incineração dos mesmos. O fluxo helicoidal aumenta também a superfície de contato entre o efluente e os radicais livres e o seu tempo de residência no reator.

2.2 – Descrição da planta piloto DiCTT

A instalação experimental em escala piloto está localizada nas dependências do Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE. (Figuras 1, 2) e consiste principalmente dos seguintes dispositivos:

- um reservatório de preparação da solução contendo fenol a ser degradada;

- um reservatório de estocagem da fase líquida para alimentação do reator;
- um reator vertical gás-líquido em aço inoxidável possuindo uma ranhura helicoidal em sua face interna por onde o fluido escoar;
- um sistema de combustão usando gás natural para produzir uma chama centralizada com o eixo geométrico do reator que proverá os radicais livres participantes da reação de oxidação química em fase aquosa;
- um separador gás-líquido para separar o líquido dos produtos gasosos da saída do reator;
- um computador com software de monitoramento e controle das variáveis do processo.

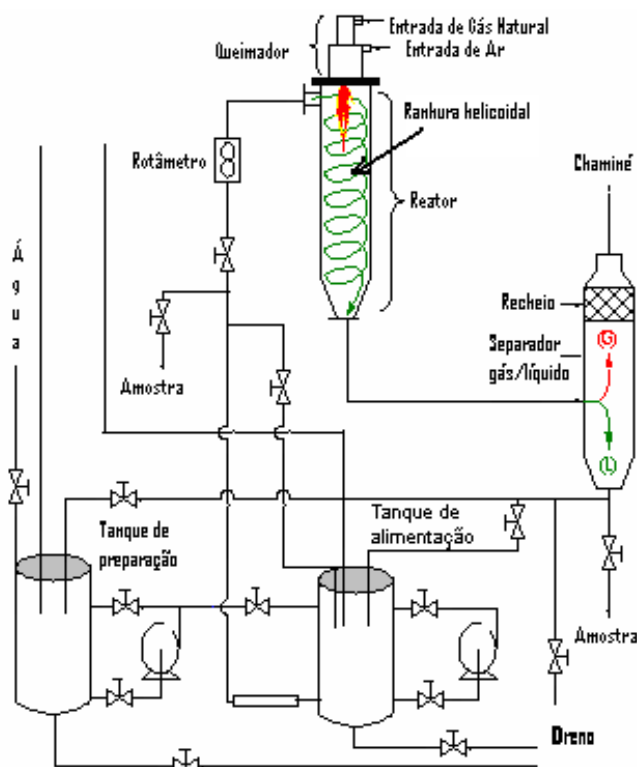


Figura 1: Esquema global do processo de Tratamento Térmico por Contato Direto - DiCTT.



Figura 2: Fotografia da instalação da unidade piloto DiCTT: Reator (R), Separador Gás-Líquido (S) e Condensador (C).

Para os estudos experimentais de análise do efeito das condições de combustão do gás natural sobre a eficiência de tratamento, foi preparado um efluente sintético contendo fenol, com concentração inicial de 500 ppm.

Em um tanque contendo 200L de água (tanque de preparação) é coletada uma amostra da água (branco) e feita a adição do fenol. A solução formada é homogeneizada com uso de um agitador durante 30 min. Após este tempo é coletada uma amostra e adicionado ao efluente líquido uma quantidade de peróxido de hidrogênio correspondente a 50% do valor estequiométrico. Novamente o sistema é agitado por 30 min, sendo agora também posto em recirculação através de uma bomba de recirculação. Após este período, o efluente é transferido para o tanque de alimentação e posto para recircular no sistema por 5 min a uma vazão de 170 L/h. Ao final deste tempo é coletada a 1ª amostra, considerado como o tempo inicial do processo ($t=0$), e logo em seguida é ligado o sistema de combustão.

Por meio de válvulas, ajustes de vazão do Gás Natural bem como excesso de AR para valores desejados são efetuados até a estabilização do sistema ou quando se faz necessário. Durante o processo as amostras são coletadas a cada 15 min para os 90 min iniciais e a cada 10 min para o restante do processo de uma duração total em torno de 4 h. Após estabilização do sistema é feito o acompanhamento das variáveis diretamente na tela do software bem como a anotação dos dados de temperatura do reator e temperatura do efluente nos mesmos intervalos de tempo de coleta das amostras. As amostras são coletadas em vasilhames plásticos e colocadas sob refrigeração. O sistema opera a pressão ambiente, sendo todo ele automatizado.

2.3 - Técnicas analíticas

As amostras a serem analisadas são previamente filtradas sendo analisadas pelas técnicas de:

- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para acompanhamento da concentração residual do fenol, e identificação dos intermediários formados durante a reação. As análises CLAE foram executadas utilizando-se um sistema modular Shimadzu-Prominence, modelo da bomba (LC-20AT), degaseificador (DGU-20As), módulo (CBM-20A), detector (SPD-20A/UV/VIS), forno (CTO-20A) com sistema integrado de aquisição de dados. A coluna empregada foi a CLC-ODS(M)/(C-18), para detecção dos compostos fenólicos e seus intermediários aromáticos instáveis. O modo de eluição usado foi o isocrático (composição da fase móvel constante durante toda análise), temperatura do forno (40°C), o volume de injeção (20µL), composição da fase móvel (80% acetonitrila UV/HPLC-marca DINÂMICA e 20% água Milli-Qui), vazão da fase móvel (1,0 mL/min) e comprimento de onda do detector UV (254 nm) para determinar para-benzoquinona e (270 nm) para identificar o fenol, catecol e hidroquinona;

- Analisador de Carbono Orgânico Total - TOC (Carbono ONLINE TOC-VCSH – Shimadzu) para acompanhamento da redução da carga orgânica contida na fase líquida. O carbono orgânico total (TOC) refere-se à quantidade de carbono orgânico encontrado em amostras de água ou efluentes, sendo a diferença entre o Carbono Total (TC) e o Carbono Inorgânico Total (TIC), embora não especifique o estado de oxidação da amostra. No analisador de TOC, ocorre a combustão da matéria orgânica até a sua mineralização em forma de CO₂ e H₂O e na determinação deste por absorção com KOH. A análise leva alguns minutos e emprega quantidades pequenas de amostra (10 a 50 µL).

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos na quantificação do efeito dos parâmetros operacionais seguintes: excesso do AR e taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos sobre as capacidades de tratamento dos efluentes fenólicos pelo processo DiCTT desenvolvido na planta piloto.

3.1 – Efeito do Excesso de AR

Nesta fase do trabalho de pesquisa foi avaliada a influência do excesso de AR (ou razão equivalente) sobre a taxa de oxidação do fenol, sendo as características operacionais do processo listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência do Excesso de AR de combustão.

Ensaio	Vazão de gás natural, Q_{GN} (m^3/h)	Excesso de Ar (%)	Vazão de efluente Q_L (L/h)	Concentração inicial de Fenol C_{ph} (ppm)	Razão molar estequiométrica [Fenol]/[Peróxido], R (%)	Abertura da válvula de reciclagem dos gases de combustão (%)
1	4	40	170	500	50	50
2	4	10	170	500	50	50

As Figuras 3 e 4 mostram a evolução da temperatura e pH do efluente líquido ao longo do processo, respectivamente, variando-se o excesso de AR. Nelas evidencia-se que a elevação do excesso de AR de 10 para 40% não exerceu influência significativa no aumento de temperatura da fase líquida, a qual ao final do processo ficou em torno de 75°C. Observa-se também que o referido perfil apresenta duas etapas, uma primeira em torno de 100 min, caracterizada por uma elevação rápida da temperatura e uma segunda após 100 min de operação, apresentando uma pequena taxa de aumento.

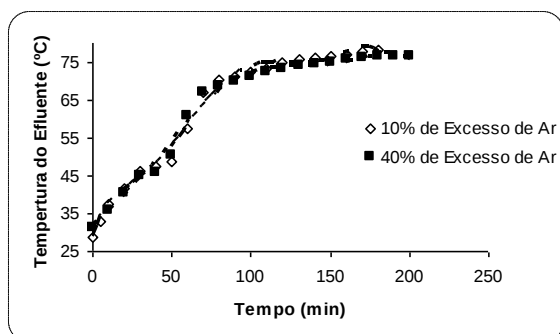


Figura 3: Evolução da temperatura do efluente em função do tempo de operação.

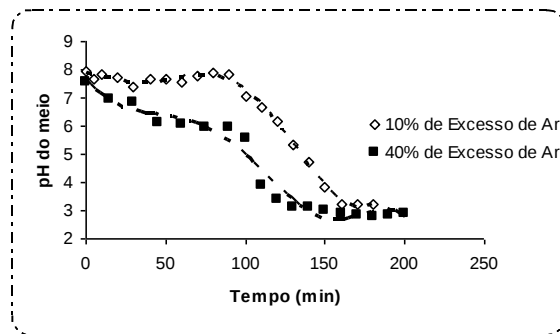


Figura 4: Evolução do pH do efluente em função do tempo de operação.

Na evolução do pH, identifica-se também as duas mesmas etapas, a primeira caracterizada por uma diminuição lenta do potencial hidrogeniônico em função do tempo, e a segunda mais rápida onde o perfil de decaimento temporal do pH é mais acentuado. Evidencia-se também que os valores de pH obtidos com excesso de AR de 40% são menores em comparação aos de 10%.

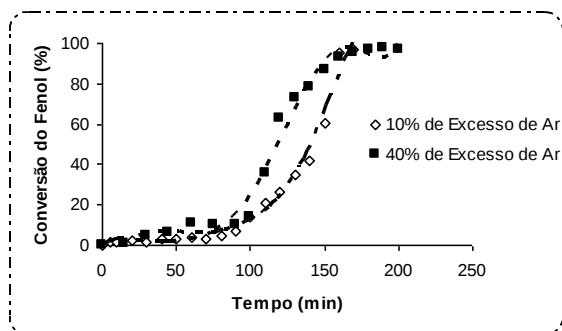


Figura 5: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação.

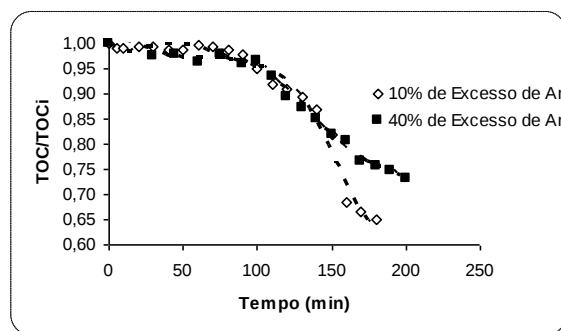


Figura 6: Evolução do teor de carbono orgânico em função do tempo de operação.

As Figuras 5 e 6 acima apresentam o perfil de degradação do fenol e da fração residual do TOC em função do tempo, respectivamente, para os dois excessos de AR (10 e 40%). A Figura 5 indica que o aumento do excesso do AR de 10 para 40% afetou o perfil de degradação do fenol, havendo uma elevação significativa da taxa de oxidação do fenol. Nesta condição a degradação de fenol após 150

min de operação teve aumento de 60 para 90% à medida que o excesso do AR aumenta de 10 para 40%. Contudo, vale ressaltar que independentemente do valor do excesso do AR (10 ou 40%) a degradação completa do fenol pode ser atingida, após 180 min. A Figura 6 mostra que a diminuição do excesso AR de 40 para 10% permite a obtenção de valores de fração residual do TOC menores. As Figuras 5 e 6 confirmam também a existência das duas etapas do processo previamente identificadas na observação dos perfis da temperatura e do pH apresentados nas Figuras 3 e 4.

A redução dos teores de TOC pela diminuição do excesso de AR de 40 para 10% (ver Figura 6) pode ser explicado pela quantidade de oxigênio transferida para a fase líquida e seu ataque preferencial dos compostos orgânicos. Para um excesso de AR de 10%, o fluxo de oxigênio transferido é menor em comparação com 40%, sendo assim, a tendência de oxigênio é de atacar os ácidos, mais fáceis de converter, compostos de fim da linha das reações de oxidação do fenol (Delvin; e Harris, 1984), com conseqüente mineralização, formação de CO_2 e H_2O , e aumento da conversão do TOC. Todavia, para excessos de AR grandes, 40%, a quantidade de oxigênio transferida para a fase líquida se torna elevada com possibilidade de ataque dos anéis dos compostos aromáticos (fenol, catecol, hidroquinona, orto e para-benzoquinona, principalmente) aumentando assim a taxa de degradação do fenol, porém sem preferência grande de converter os não aromáticos.

3.2 – Efeito da reciclagem dos resíduos gasosos térmicos

A reciclagem dos resíduos gasosos térmicos decorrentes da combustão do gás natural pode melhorar a capacidade de tratamento do processo DiCTT, visto que ela permite antecipar o aquecimento da fase líquida e aumentar a transferência de oxigênio gás/líquido. Neste estudo, avaliou-se o efeito da reciclagem dos gases de combustão por via da abertura/fechamento das válvulas denominadas de MV20 e MV23 que são interligadas. O controle da vazão de reciclagem dos resíduos gasosos da combustão é feito por meio da válvula MV20 a qual foi imposto várias aberturas; 0% (fechada, não há reciclagem dos gases) e 50% (metade da abertura). As características operacionais nesta etapa são listadas na Tabela 2.

Tabela 2: Características operacionais da unidade de tratamento de efluentes líquidos para o estudo da influência da reciclagem dos gases de combustão.

<i>Ensaio</i>	<i>Vazão de gás natural Q_{GN} (m^3/h)</i>	<i>Vazão de efluente Q_L (L/h)</i>	<i>Concentração inicial de Fenol C_{ph} (ppm)</i>	<i>Excesso de AR (%)</i>	<i>Razão molar estequiométrica [Fenol]/[Peróxido], R (%)</i>	<i>Abertura da válvula de reciclagem dos gases de combustão (%)</i>
1	4	170	500	40	50	50
3	4	170	500	40	50	0

A evolução da temperatura e pH do efluente líquido ao longo do processo estão apresentadas nas Figura 7 e 8, respectivamente. Nelas, evidencia-se que a abertura da válvula de 0 para 50% não teve uma influência significativa no aumento da temperatura da fase líquida. O índice de pH em função da abertura da válvula de recirculação, não apresentaram variações significativas, denotando a inexistência de uma tendência que possa indicar uma conclusão da influência desta sobre o pH durante o processo. As Figuras 9 e 10 apresentam o perfil de degradação do fenol e da fração residual do TOC em função do tempo, respectivamente, para diferentes aberturas da válvula de reciclagem dos resíduos térmicos gasosos. A Figura 9 mostra um perfil de degradação de fenol semelhante para as aberturas de 0 e 50%, atingindo valores de degradação do fenol iguais (98%) após um tempo de 200 min. Enquanto

a avaliação da conversão do TOC (Figura 10) mostra que este aumenta com a abertura da válvula, alcançando a mesma fração residual de 70% após 200 min, independentemente da taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos.

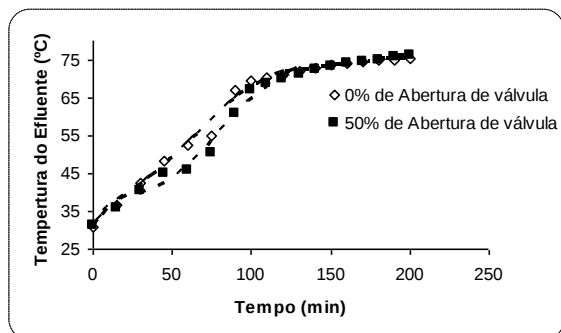


Figura 7: Evolução da temperatura do efluente em função do tempo de operação.

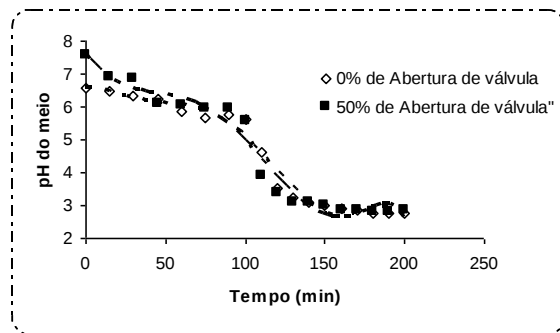


Figura 8: Evolução do pH do efluente em função do tempo de operação.

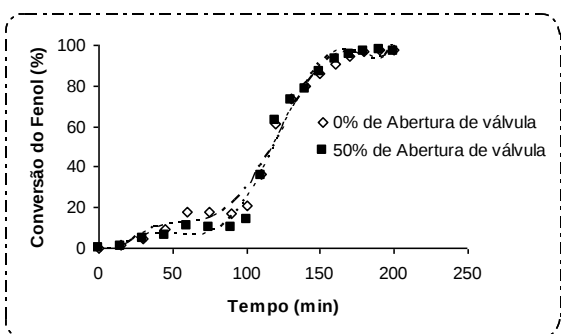


Figura 9: Evolução da degradação do fenol em função do tempo de operação.

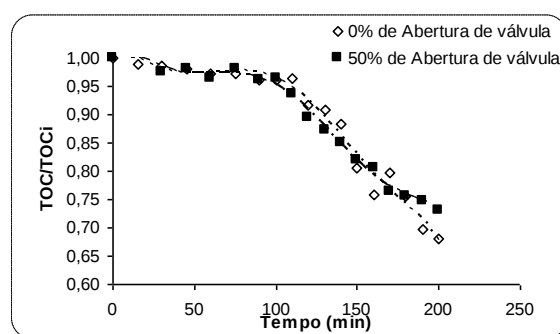


Figura 10: Evolução do teor de carbono orgânico em função do tempo de operação.

Os resultados obtidos através das análises do CLAE mostraram que durante a conversão do fenol houve a formação de alguns intermediários tais como o catecol, hidroquinona, benzoquinonas e a formação de ácidos como o ácido oxálico, fórmico entre outros.

A formação de ácidos é confirmada com o abaixamento dos valores do pH da solução com o decorrer do processo. Nota-se também que a conversão do fenol aumenta para valores de pH mais baixos (pH mais ácidos).

Nas próximas fases será investigado o efeito da concentração inicial do fenol, vazão de gás natural e concentração de H_2O_2 na conversão do fenol.

4 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos nesta etapa da pesquisa, é possível concluir que:

- A elevação do excesso de AR de 10 para 40%, para uma vazão de gás natural de $4m^3/h$, não influenciou significativamente o aumento de temperatura da fase líquida, a qual ficou em torno de 75 °C. Os valores de pH obtidos com excesso de AR de 40% são menores que obtidos a 10%;
- O aumento do excesso do AR de 10 para 40%, para uma vazão de gás natural de $4m^3/h$, afetou o perfil da degradação do fenol, havendo uma elevação significativa da taxa de oxidação do fenol. A degradação do fenol após 150 min de operação teve aumento de 60 à 90%. Tanto para o excesso do

AR 10 e 40%, a degradação completa do fenol foi atingida em torno de 180 min. A diminuição do excesso AR de 40 para 10%, obtêm-se valores da fração residual do TOC menores;

- A elevação da taxa de reciclagem dos gases de combustão (abertura da válvula de reciclagem de 0 para 50%), para uma vazão de gás natural de 4m³/h e excesso de AR de 40%, não apresentou uma influência significativa no aumento de temperatura da fase líquida e nem na variação do pH;
- A elaboração do perfil de degradação do fenol e da fração residual do TOC em função do tempo, para diferentes aberturas da válvula, para uma vazão de gás natural de 4m³/h e excesso de AR de 40%, mostra um perfil de degradação de fenol semelhante para as aberturas de 0 e 50%, atingindo valores de degradação do fenol iguais a 98%, após um tempo de 200 min. Enquanto a avaliação da conversão, este aumenta com a abertura da válvula, alcançando a mesma fração residual de 70% após 200 min, independentemente da taxa de reciclagem dos resíduos gasosos térmicos.

5 – AGRADECIMENTOS

A equipe de pesquisa “Processos Oxidativos Avançados com Uso de Gás Natural” do Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco agradece a FINEP e a PETROBRAS pelo apoio financeiro e material para a realização desse trabalho de pesquisa.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Benali, M., Hugron, I., Morin, M., Guy, C., A novel gas technology for treatment of hazardous aqueous waste streams, Symposium on Energy Engineering, 9-13, Hong Kong, China, 2000.

Benali, M., Guy, C., Thermochemical oxidation of phenolic – laden liquid effluent models, Published on the NRC Research Press Web site at jees.nrc.ca on 30 August 2007.

Delvin, H.R., Harris, I.J. 1984. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. Ind. Eng. Chem. Res. 23: 387-392.

Harmankaya, M.; Gündüz, G. Catalytic oxidation of phenol in aqueous solution. Tr. J. of Eng. and Env. Sciences, v. 22, p. 9-15, 1998.