

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Tratamento Distribuído de Efluentes usando o Diagrama de Fontes de Efluentes

AUTORES:

Vanessa Pimentel Lages e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). 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. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

TRATAMENTO DISTRIBUÍDO DE EFLUENTES USANDO O DIAGRAMA DE FONTES DE EFLUENTES

Abstract

Many methodologies were proposed aiming to minimize wastewater generation. In this work the heuristic algorithmic procedure Wastewater Sources Diagram (WSD) was applied for targeting the minimum process wastewater generation in a oil refinery in cases involving the presence of multiple contaminants in wastewater streams.

Considering six contaminants (ammonia, sulfide, chloride, oil and grease, cyanide and phenol) as controlled parameters, a new mass exchange network was proposed with a reduction in wastewater generation from 4.016,10 t/h to 1.378,57 t/h, which represents a reduction of 65,7%. An economic analysis was carried out. It was found a cost reduction of 43,7 % or US\$ 1.250,64/h. This shows the applicability of WSD methodology in real cases.

Introdução

Há alguns anos, os problemas ambientais têm despertado grande preocupação na humanidade e, como consequência, inúmeros setores da sociedade têm se interessado pelo assunto, tornando este de fundamental importância em todas as áreas, seja ela jurídica, social, econômica ou tecnológica. Dentro da enorme gama de problemas ambientais enfrentados atualmente, está a problemática dos recursos hídricos.

Dessa forma, é de extrema importância que as refinarias implantem um sistema de gestão da água, incluindo a sua racionalização com modificação de processos, de forma a utilizar o método mais eficiente.

Vários pesquisadores estudaram esse assunto, buscando propor metodologias capazes de identificar alternativas para a minimização do consumo de água, da geração de efluentes líquidos e do tratamento dos mesmos. Uma das metodologias propostas é o método algoritmo do Diagrama de Fontes de Efluentes (DFE), que foi aplicado neste trabalho.

O tratamento distribuído caracteriza-se pela seleção das correntes adequadas de efluentes que devem ser misturadas para tratamento e aquelas que devem ser tratadas separadamente. O objetivo principal do tratamento distribuído é tratar a maior carga mássica de contaminante e gerar a menor vazão de efluente tratado. O procedimento DFE tem como objetivo minimizar a vazão total de efluente tratada no Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes.

Metodologia

O procedimento é baseado na metodologia proposta por HUNGARO (2005), cujo objetivo é minimizar a vazão total de efluente tratada no Sistema de Tratamento de Efluentes.

A seguir é apresentado o algoritmo, que é descrito por passos e, em seguida, é apresentado um estudo de caso para aplicação do algoritmo proposto.

- **Passo 1:** Obtenção dos dados para aplicação do DFE

Inicialmente, devem-se selecionar as correntes aquosas que precisam ser tratadas, identificando os valores das concentrações dos contaminantes nela presentes.

- **Passo 2:** Pesquisa das concentrações de descarte dos contaminantes

Procurar na legislação a concentração máxima para descarte dos contaminantes em corpos d'água.

- **Passo 3:** Calcular a quantidade de massa que deve ser removida

A quantidade de massa do contaminante n que deve ser removida em cada corrente k (Δm_{jk}) pode ser calculada pela fórmula:

$$\Delta m_{jk} = f_k \cdot (C_{jk} - C_{desc,j})$$

Onde:

C_{jk} = concentração de saída do processo do contaminante j na corrente k, em ppm.

$C_{desc,j}$ = concentração para descarte do contaminante j, em ppm.

f_k = vazão mássica da corrente de efluente k, em t/h

A quantidade de massa total a ser removida de cada contaminante é dada pela soma dos respectivos valores em cada corrente, conforme equação abaixo.

$$\Delta m_{j,total} = \sum \Delta m_{jk}$$

- **Passo 4:** Escolha do contaminante de referência

A escolha do contaminante de referência é inicialmente baseada na análise da concentração máxima de entrada de todos os contaminantes do processo e, em seguida, baseada no critério de monotonicidade.

A regra de monotonicidade, conforme apresentada no trabalho de Savelski e Bagajewicz (2003), é definida pela equação:

$$G_{j,kref} = (\Delta m_{j,k} / C_{j,k})_{max}.$$

- **Passo 5:** Selecionar a unidade de tratamento que será utilizada e obter sua razão de remoção.

Com o conhecimento dos contaminantes presentes nos efluentes, as unidades de tratamento disponíveis para cada um deles deverão ser pesquisadas na literatura para a obtenção da Razão de Remoção (RR) e, quando possível, dos custos de cada uma delas, para que possam ser utilizadas na avaliação econômica.

- **Passo 6:** Cálculo da concentração do contaminante após o tratamento

Calcular a concentração do contaminante de referência no efluente após o tratamento, levando-se em consideração a eficiência de remoção do contaminante e considerando todas as técnicas de tratamentos viáveis até que $C_{jk} \leq C_{desc,j}$.

A concentração de contaminante na corrente tratada é obtida conforme equação abaixo:

$$C_{kt}^e = C_{jk} \cdot (1 - RR_j)$$

Onde:

RR_j = razão que remoção do contaminante j.

C_{jk} = concentração final do contaminante j na corrente de efluente k.

C_{kt}^e = concentração do contaminante após o tratamento.

- **Passo 7:** Definição dos intervalos de concentração para construção do DFE

Os intervalos de concentração (limites) dos efluentes são dados por:

$$C' = C'_{ea} \cup C'_{ia}$$

Onde:

C'_{ia} = valores de concentração de todas as correntes de efluentes da planta

C'_{ea} = valores de concentração de todos os efluentes após tratamento, inclusive a concentração de descarte.

- **Passo 8:** Montar a estrutura do DFE

Esta consiste em retas verticais, correspondendo aos intervalos de concentração dos efluentes e setas, que representam as correntes de efluentes. A origem das setas é uma caixa de identificação da corrente, posicionada na concentração de descarte do contaminante e o destino corresponde a concentração de saída do efluente na planta. As vazões das correntes de efluentes são colocadas do lado esquerdo do diagrama.

- **Passo 9:** Calcular a quantidade de massa do contaminante de referência que será removida em cada corrente k e intervalo i

Este cálculo pode ser feito pela fórmula:

$$\Delta m_{ki} = f_k \cdot (C_{fi} - C_{ii})$$

Onde:

C_{fi} = concentração final no intervalo i,

C_{ii} = concentração inicial no intervalo i,

F_k = vazão mássica da corrente de efluente k, $k = 1, \dots, N_{op}$ e $i = 1, \dots, N_{int}$.

Δm_{ki} = quantidade de massa do contaminante a ser removida na corrente k e intervalo i

Esta quantidade deve ser representada no DFE entre parênteses em cada intervalo de concentração.

- **Passo 10:** Calcular a vazão de efluente tratado em cada intervalo.

Para garantir que a mínima vazão de efluente tratado será gerada, o procedimento para construção da Rede de Tratamento Distribuído inicia-se no intervalo de menor concentração e deve seguir as regras abaixo:

Regra 1: realizar o cálculo da vazão de efluente a ser tratado através de tratamento externo somente quando não houver efluente interno com concentração menor do que a do efluente a ser tratado disponível para mistura. Na disponibilidade de efluente interno, usar preferencialmente o da mesma corrente.

Regra 2: para uma determinada corrente de efluente, a vazão de efluente a ser tratado deve remover a quantidade de massa para um determinado efluente em um certo intervalo de concentração.

Regra 3: quando houver mais de um tratamento externo disponível, utilizar prioritariamente aqueles que geram efluente tratado com a menor concentração, exceto para correntes com concentração de contaminantes acima da concentração máxima de entrada no tratamento. Isso garante obter a menor vazão de efluente tratado.

Regra 4: quando são usadas mais de uma técnica de tratamento, pelo menos uma delas precisa atingir concentração menor que a de descarte. Caso isso não ocorra, devem-se usar tratamentos em série.

- **Passo 11:** Síntese do fluxograma de tratamento distribuído de efluente

Desenhar o fluxograma do sistema de tratamento distribuído de efluentes para o contaminante de referência utilizado para calcular as vazões no DFE.

- **Passo 12:** Inserção dos demais contaminante e eliminação das violações

Conferir se todas as restrições quanto à limites de concentração de contaminante nos efluentes nos tratamento e para descarte são satisfeitas, através da realização dos balanços de massa nas operações, misturadores e divisores de corrente.

Caso não satisfaça, deve-se ajustar a vazão do efluente tratado. Se a concentração obtida for inferior à concentração limite de descarte, pode-se reduzir a vazão de efluente a ser tratado. Caso seja superior, deve-se aumentar a vazão de efluente a ser tratado ou incluir mais um tratamento no fluxograma.

A adoção de tratamentos em série permite que a concentração do efluente tratado seja menor ou igual a do descarte. A concentração de efluente a ser tratado para tratamentos em série é calculada várias vezes em relação à concentração do contaminante após o tratamento até que este atinja concentração inferior ao limite para descarte.

Após a eliminação das violações, incluir as concentrações de todos os contaminantes no fluxograma.

- **Passo 13:** Calcular o custo do sistema de tratamento distribuído de efluentes proposto.

Para avaliação econômica do fluxograma do Sistema de tratamento distribuído de efluentes gerado será considerado que o custo do tratamento é proporcional a vazão de efluente tratado vezes o custo operacional da unidade de tratamento.

$$C_{\text{total}} = \sum f_i * C_i$$

Onde:

f_i = vazão de efluente tratado na unidade de tratamento i

C_i = custo operacional da unidade de tratamento i

C_{total} = custo total do fluxograma proposto

Resultados e Discussão

Foi feito um estudo de caso para aplicação do DFE, onde foram utilizados os dados levantados para o balanço hídrico instantâneo na Refinaria de Paulínia (REPLAN), do trabalho de Pessoa et al. (2012) para geração do Sistema de Tratamento Distribuído de Efluentes.

A seguir, são apresentados os valores de concentração dos contaminantes nas correntes, a vazão e a carga mássica que deverá ser removida, que foi calculada conforme descrito no passo 3 da metodologia.

De acordo com a regra estabelecida no passo 4 da metodologia, o contaminante de referência será aquele com maior valor do parâmetro G, visto que não há nenhum contaminante com $C_{in} = 0$ ppm. Dessa forma, o sulfeto será o contaminante de referência para aplicação do DFE ($G = 49.741,45$).

Será utilizada a oxidação química para tratamento das correntes de efluente, que, segundo MET CALF & EDDY (1991), possui uma eficiência de remoção de 80% e um custo de operação de 1,347 \$/h. A Tabela 2 calcula as concentrações de efluentes tratados que serão inseridas no DFE para definir os intervalos de concentração, unindo-se à concentração de descarte e às originais das saídas das operações. As concentrações de descarte foram retiradas da resolução nº 430/2011 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente).

Unidade	Corrente	OP.	Vazão	Contaminante	Cout (ppm)	Cmáx (ppm)	Δm	G
Destilação	Efl 2 Dest	1	297,39	cálcio	16,96			
				sílica	36,75			
				amônia	219,67	20,00	59.379,86	2.968,99
				sulfeto	262,04	1,00	77.630,69	77.630,69
				cloreto	134,04	250,00	-34.485,34	-137,94
				óleo e graxa	1.024,07	20,00	298.600,38	14.930,02
				cianeto	3,23	1,00	663,18	663,18
				fenol	84,13	0,50	24.870,73	49.741,45
Coqueamento Retardado	Efl 2 CR	2	41,4	cálcio	2,71			
				sílica	2,97			
				amônia	0,91	20,00	-790,33	-39,52
				sulfeto	0,51	1,00	-20,29	-20,29
				cloreto	1,15	250,00	-10.302,39	-41,21
				óleo e graxa	1,88	20,00	-750,17	-37,51
				cianeto	0,03	1,00	-40,16	-40,16
				fenol	36,58	0,50	1.493,71	2.987,42
CAC	CAC	3	330,56	cálcio	37,73			
				sílica	44,19			
				amônia	8,38	20,00	-3.841,11	-192,06
				sulfeto	0,49	1,00	-168,59	-168,59
				cloreto	580,20	250,00	109.150,91	436,60
				óleo e graxa	1.203,16	20,00	391.105,37	19.555,27
				cianeto	0,00	1,00	-330,56	-330,56
				fenol	0,05	0,5	-148,75	-297,50

Tabela 1: Dados de entrada para aplicação do DFE com 4 correntes (cenário 2).

Operação	C (ppm)	RR	Cr1e (ppm)	Cr2e (ppm)	Cr3e (ppm)	Cr4e (ppm)
1	84,13	80%	16,83	3,36	0,67	0,13
2	36,58	80%	7,32	1,46	0,29	-

Tabela 2: Determinação das concentrações de efluente tratado de cada operação

Os intervalos de concentração do DFE são:

$$C_{ia} = \{0,5; 36,58; 84,13\}; C_{ea} = \{0,13; 0,29; 0,67; 1,46; 3,36; 7,32; 16,83\}$$

$$C = C_{ea} \cup C_{ia} \rightarrow C = \{0,13; 0,29; 0,5; 0,67; 1,46; 3,36; 7,32; 16,83; 36,58; 84,13\}$$

Após calcular a quantidade de massa de fenol que deve ser removida em cada corrente k e intervalo i, de acordo com o passo 9 da metodologia e calcular as vazões de efluente tratados, seguindo as regras estabelecidas no passo 10, foi possível construir o DFE, que encontra-se na Figura 1.

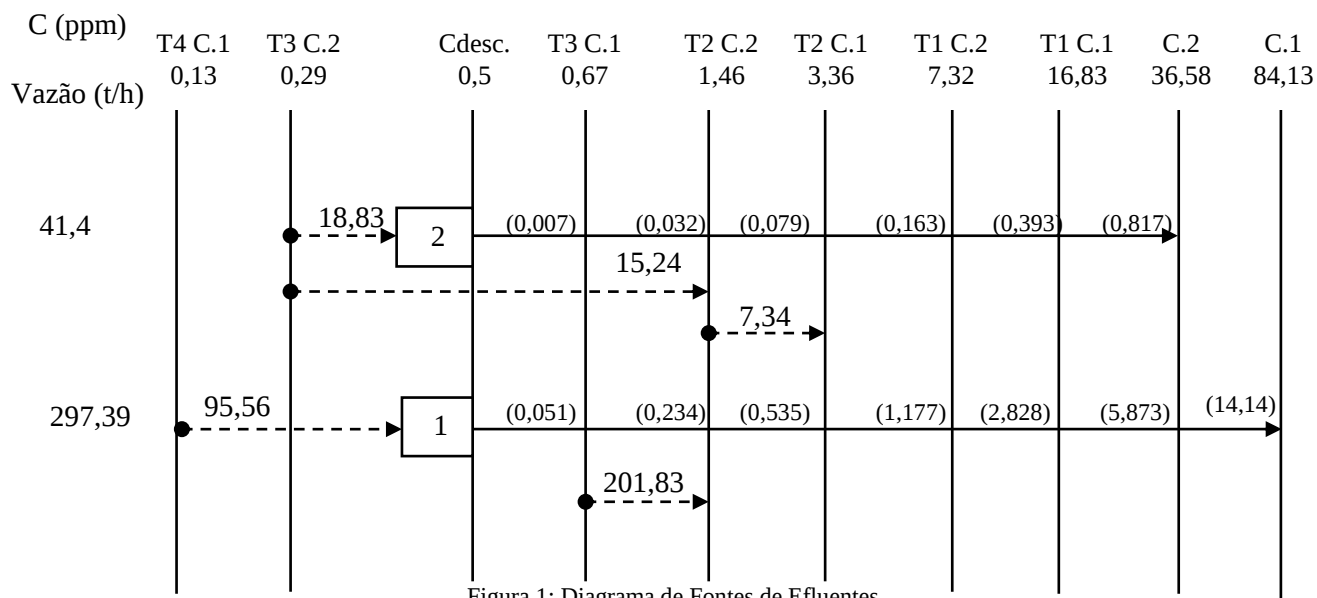


Figura 1: Diagrama de Fontes de Efluentes

A síntese do fluxograma inicia-se sempre pelo último intervalo de cada operação. Com isto, na operação $k = 1$ (efluente da Destilação), 201,83 t/h a 84,13 ppm passam por três unidades de oxidação química, saindo a 0,67 ppm, que serão misturados à 95,56 t/h a 0,13 ppm que passaram por quatro unidades de tratamento, para que o efluente final seja de 297,39 t/h a 0,5 ppm do contaminante de referência (fenol).

Na operação $k = 2$ (efluente do Coqueamento Retardado), 7,43 t/h a 36,58 ppm passam por duas unidades de oxidação química, saindo a 1,46 ppm e são misturados à 34,06 t/h a 0,29 ppm que passaram por três unidades de tratamento. Com isso, o efluente final possui uma vazão de 41,4 t/h e 0,5 ppm de fenol.

Após a mistura das correntes, verificou-se que os contaminantes cloreto e óleos e graxas violam as concentrações máximas para descarte de acordo com o estabelecido pelo CONAMA. O principal motivo para que isso tenha ocorrido é que esses contaminantes não são removidos pela oxidação química.

Para que as violações fossem eliminadas utilizou-se a alternativa de inclusão de novos tratamentos. Assim, inseriu-se uma unidade de troca iônica, que possui eficiência de remoção de 90%, e calculou-se, através do balanço de massa, a vazão mínima necessária para que a concentração de cloreto fosse reduzida até 250 ppm.

Em seguida, para reduzir a concentração de óleos e graxas, introduziu-se uma unidade de tratamento biológico, que possui eficiência de remoção de 90%, e calculou-se a vazão mínima necessária para que a concentração de contaminante no efluente final fosse 20 ppm.

Os balanços de massa estão apresentados abaixo.

- Para o cloreto: $250 \cdot 669,35 = 34,62 \cdot F_{\text{mín}} + 346,16 \cdot (669,35 - F_{\text{mín}}) \rightarrow F_{\text{mín}} = 206,59 \text{ t/h}$
- Para óleos e graxas: $20 \cdot 669,35 = 104,93 \cdot F_{\text{mín}} + 10,49 \cdot (669,35 - F_{\text{mín}}) \rightarrow F_{\text{mín}} = 67,38 \text{ t/h}$

O fluxograma final de tratamento distribuído de efluentes, com todos os contaminantes dentro dos padrões de descartes estabelecidos pelo CONAMA, encontra-se na Figura 2.

A vazão total de efluente tratado pelo tratamento distribuído proposto na Figura 2 é de 1.378,57 t/h, apresentando um custo de 1.612,67 \$/h. Se fosse usado o tratamento centralizado, a vazão de efluente tratado seria de 4.016,1 t/h, com 2.863,61 \$/h de custo operacional.

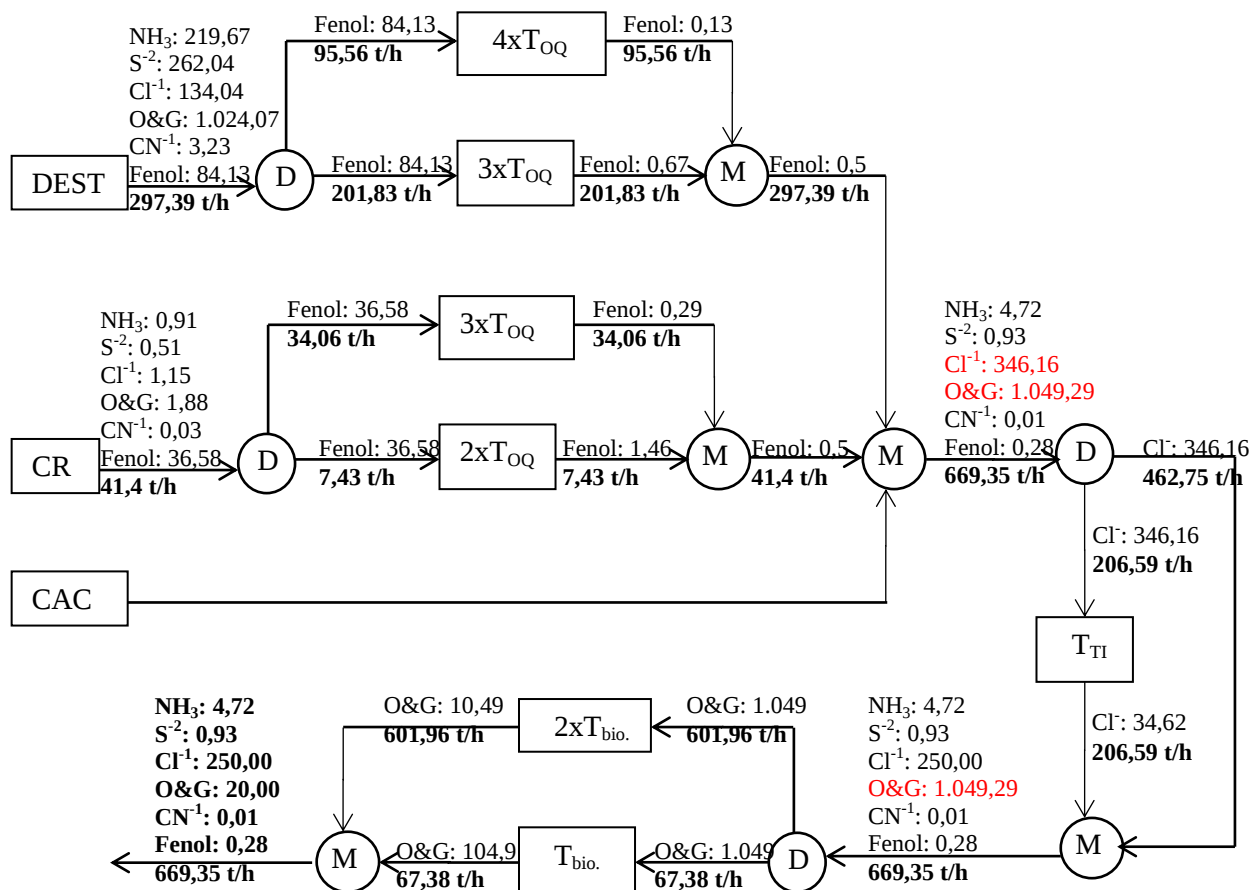


Figura 2: Fluxograma do tratamento distribuído de efluentes proposto

Conclusões

O diagrama de fontes de efluentes é um método heurístico que busca obter a menor vazão de efluente tratado em um processo. Neste trabalho, foi utilizado o DFE como ferramenta para geração de cenários de tratamento distribuídos de efluentes. O resultado foi satisfatório, apresentando uma redução de 65,7% da vazão de efluente tratado e de 43,7% no custo operacional, ao se optar pelo tratamento distribuído. O uso do DFE no estudo deste trabalho mostrou a versatilidade, agilidade e simplicidade desta ferramenta, que pode contribuir para a análise de redes de água existentes ou em seu projeto, visando obter sistemas de tratamento de efluentes mais eficientes e com menores custos.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Petrobras, da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Referências Bibliográficas

HUNGARO, L. M. (2005). *Procedimento para avaliação de tratamentos distribuídos para efluentes líquidos*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro: Tese.

METCALF, L.; EDDY, H.P.; TCHOBANOGLOUS, G. (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse*. Nova Iorque, McGraw-Hill.

Site do MMA. (2012). Acesso em 24 de Julho de 2015, disponível em Site do MMA: <http://www.mma.gov.br/sitio/index.php>