

ESTUDO DE TRATABILIDADE DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE MINERAÇÃO DE CARVÃO COM UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS

- Nadja Zim Alexandre¹
- Eduardo Oliveira Nosse²
- Clair Maria Martinello³
- Roberto Romano Neto⁴
- Artur Cezar Bastos Neto⁵

RESUMO

Os efluentes líquidos da mineração de carvão no Sul catarinense, incluindo-se drenagens de minas desativadas e áreas de rejeitos, caracterizam-se pela elevada acidez e conteúdo em metais pesados. Nos casos de grandes vazões, os tratamentos conhecidos (neutralização convencional, adsorção em carvão ativado, wetland, etc.) são economicamente inviáveis. Isto ocorre no caso do efluente final da Unidade Mineira do Verdinho (UMV) (tab. 1). Neste trabalho, apresentam-se os resultados de ensaios de tratabilidade deste efluente com materiais alternativos (naturais e resíduos industriais) disponíveis na região com custos inferiores aos dos reagentes convencionais.

IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA

Os problemas ambientais da Carbonífera Criciúma estão relacionados à grande vazão de efluentes líquidos gerados na Unidade Mineira II - Verdinho.

Existem dois pontos de geração de efluentes líquidos; o primeiro é a drenagem de água do subsolo resultante da infiltração da água do aquífero

¹ Pesquisadora do NUPEA, Núcleo de Pesquisas Ambientais da FUCRI/UNESC e Técnica de Controle Ambiental - FATMA.

² Pesquisador do NUPEA, Núcleo de Pesquisas Ambientais da FUCRI/UNESC.

³ Auxiliar do NUPEA, Núcleo de Pesquisas Ambientais da FUCRI/UNESC.

⁴ Geólogo da Carbonífera Criciúma S.A.

⁵ Geólogo do DEMIPE/CPGq/CPGEO - Instituto de Geociências - UFRGS.

superficial que ocorreu nas zonas de ruptura do maciço causada por desmontes totais de pilares.

Ao final do ano de 1992, um volume total de 11.239 m³/dia era bombeado do subsolo através dos poços 1, 2 e plano inclinado, conforme balanço de materiais mostrado na figura 1.

O segundo ponto é resultante da infiltração de água que ocorre nas bacias de decantação do módulo "A".

De acordo com o monitoramento realizado pela empresa, 57% do efluente lançado nas bacias infiltram pelo fundo e laterais, apresentando características extremamente ácidas, que diminuem a qualidade do efluente final.

No presente, representa cerca de 78% de todo efluente gerado na UM II, como pode ser verificado no balanço hidrico, figura 2.

Para solucionar esse problema, a empresa instalou uma unidade de bombeamento para reciclar esse volume de efluente na bacia e no sistema de retorno às bacias equalizadoras, já implantado.

É difícil quantificar o volume de efluente da UM II, em função da imprevisibilidade das seguintes situações.

1. Atualmente, o volume de água bombeada através do poço 1, 1.305 m³/dia (fig. 2), não é representativo. Está prevista, para 1995, a inundação do setor SE da mina o que, conseqüentemente, aumentará o volume de água a ser bombeado para a superfície.
2. Analogamente, não é possível prever o incremento de água de infiltração do aquífero para o interior da mina através das falhas geológicas na região NW, com lavra em início de desenvolvimento.
3. Além disso, deve-se levar em conta a dinamicidade intrínseca à mineração de carvão, sujeita, principalmente, às oscilações de produção.

ETAPAS DESENVOLVIDAS

1. Diagnóstico da situação (monitoramento)

As tabelas 1 a 6 apresentam os valores obtidos.

2. Identificação da não-conformidade a com legislação ambiental
3. Estudos em escala laboratorial prevendo a correção do pH
 - 3.1. Neutralização convencional
 - 3.2. Neutralização com reagentes alternativos
 - 3.3. Neutralização em colunas
4. Identificação da não-conformidade do resultado obtido na neutralização em face da legislação em vigor
5. Estudos em escala laboratorial prevendo a remoção de metais do efluente
 - 5.1. Adsorção em materiais alternativos (turfa e coque)
 - 5.2. Neutralização a $\text{pH} \approx 9,00$
6. Avaliação dos resultados obtidos
7. Dimensionamento da E.T.E. em escala piloto (em andamento)

RESULTADOS OBTIDOS

Parâmetros de comparação foram obtidos com reagentes convencionais (cal hidratada comercial e cal virgem). Na neutralização em $6 < \text{pH} < 7$, o manganês foi o único metal a persistir com teores acima do permitido pela legislação. Nos ensaios de neutralização ($6 < \text{pH} < 7$), testaram-se os seguintes reagentes alternativos: cinzas de carvão mineral (de fomalha de leito fluidizado de cerâmica e de usina termoeletrica); resíduo da fabricação de artefatos de cimento-amianto (RCA), obtido em piscinas de clarificação de efluentes; cal extinta hidratada (CEH) de carbureto (resíduo da fabricação de acetileno); fosfogesso (resíduo do processo de obtenção de enxofre a partir da pirita); calcário calcítico moído (CCM), de concheiros naturais. Os melhores resultados foram obtidos com os reagentes alternativos CEH, RCA e CCM (fig. 3). Os dois tipos de cinza apresentaram consumos específicos da ordem de 180 gramas de neutralizante por grama de acidez consumida) para atingir-se $\text{pH} \approx 6$. Este consumo foi considerado excessivo para operacionalização como reagente neutralizante em planta de tratamento. A aplicação do fosfogesso como reagente neutralizante mostrou-se inviável, como fica evidenciado na fig. 3.

As conchas calcárias (em estado natural) foram testadas em coluna (altura: 110 cm; diâmetro: 50 mm). O resultado de um dos ensaios (altura do preenchimento: 96 cm; peso: 1.650 g; volume: 1.100 ml) é apresentado na tabela 7. A formação de película de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sobre as conchas da metade inferior da coluna impediu o fluxo de água após 4 horas. Como média de 4 ensaios obteve-se, para 1.643 g de conchas e uma vazão de 8,5 l/h, uma remoção de acidez total e Fe total de 88,6% e 93,9%, respectivamente. O material da metade superior da coluna é reaproveitável, o da parte inferior poderia sê-lo como reagente adicional após lavagem e moagem.

Com a neutralização do efluente com $6,0 < \text{pH} < 7,0$, os metais pesquisados encontram-se em conformidade com as legislações ambientais, com exceção do manganês, que possui seu pH de precipitação mais elevado (tab. 8). Desta forma, foi necessária a realização de testes visando à remoção deste metal do efluente após a neutralização.

Para remoção dos metais pesados por absorção foram realizados testes em coluna (altura: 130 cm; diâmetro: 100 mm) com turfas obtidas dos depósitos costeiros da região. Como média de 3 ensaios (considerando-se os intervalos de tempo em que o manganês no efluente da coluna permaneceu dentro do padrão ambiental) obteve-se, para 2.650 g de turfa e vazão de 8,2 l/h, uma eficiência de 95% na remoção deste metal. Os intervalos de tempo foram da ordem de 95 min. A tabela 9 apresenta resultados do ensaio 1, no qual o peso úmido e o volume de turfa foram de 3.400 g e 6,7 l, respectivamente. Os resultados são considerados satisfatórios, muito embora a problemática das altas vazões ainda deva ser investigada em escala-piloto. Procedimentos semelhantes foram adotados em ensaios de coluna com coque obtendo-se, neste caso, resultados insatisfatórios.

Visando, também, à remoção dos metais, investigou-se o comportamento do efluente elevando-se o pH até 9 utilizando-se o melhor dos reagentes alternativos (CEH). A tabela 10 (média de 3 ensaios) demonstra a eficiência atingida na remoção do manganês. O consumo específico foi de 0,98 gramas de neutralizante por grama de acidez consumida. Após 1 hora de sedimentação, o índice volumétrico obtido foi de 124 ml/l. Observou-se, no sobrenadante, um pequeno incremento na concentração de sólidos totais devido à maior dosagem de neutralizante, sem alteração, entretanto, da qualidade do efluente perante a legislação, que fixa limites apenas para os sólidos sedimentáveis. O sobrenadante é clarificável sem sólidos em suspensão (apenas os dissolvidos).



CONCLUSÕES

Os estudos preliminares demonstraram a possibilidade de utilização de materiais alternativos, obtidos a um custo inferior dos convencionais, aplicáveis no tratamento dos efluentes líquidos da mineração de carvão. Os parâmetros determinados fornecem os subsídios necessários para passar-se aos testes em escala-piloto, com materiais individuais ou combinados (em mistura ou série), conforme os casos. Na escolha dos materiais deverão ser respeitadas as relações de custo aquisitivo e transporte para as diferentes localidades mineiras interessadas. Destacaram-se, por suas efetividades, a turfa, os concheiros naturais (não confundir com os sambaquis) e a cal extinta hidratada. A cinza de carvão (ambos os tipos), por seu custo aquisitivo zero, não pode ser totalmente descartada, uma vez que a característica de agente neutralizador moderado, associada à ampla distribuição e abundância na região, e às suas propriedades físicas, permite prever importante aplicação nas fases finais dos processos de tratamento (diques e substratos de bacias de decantação).

BALANÇO DE MATERIAIS (MÉDIA - 1992)

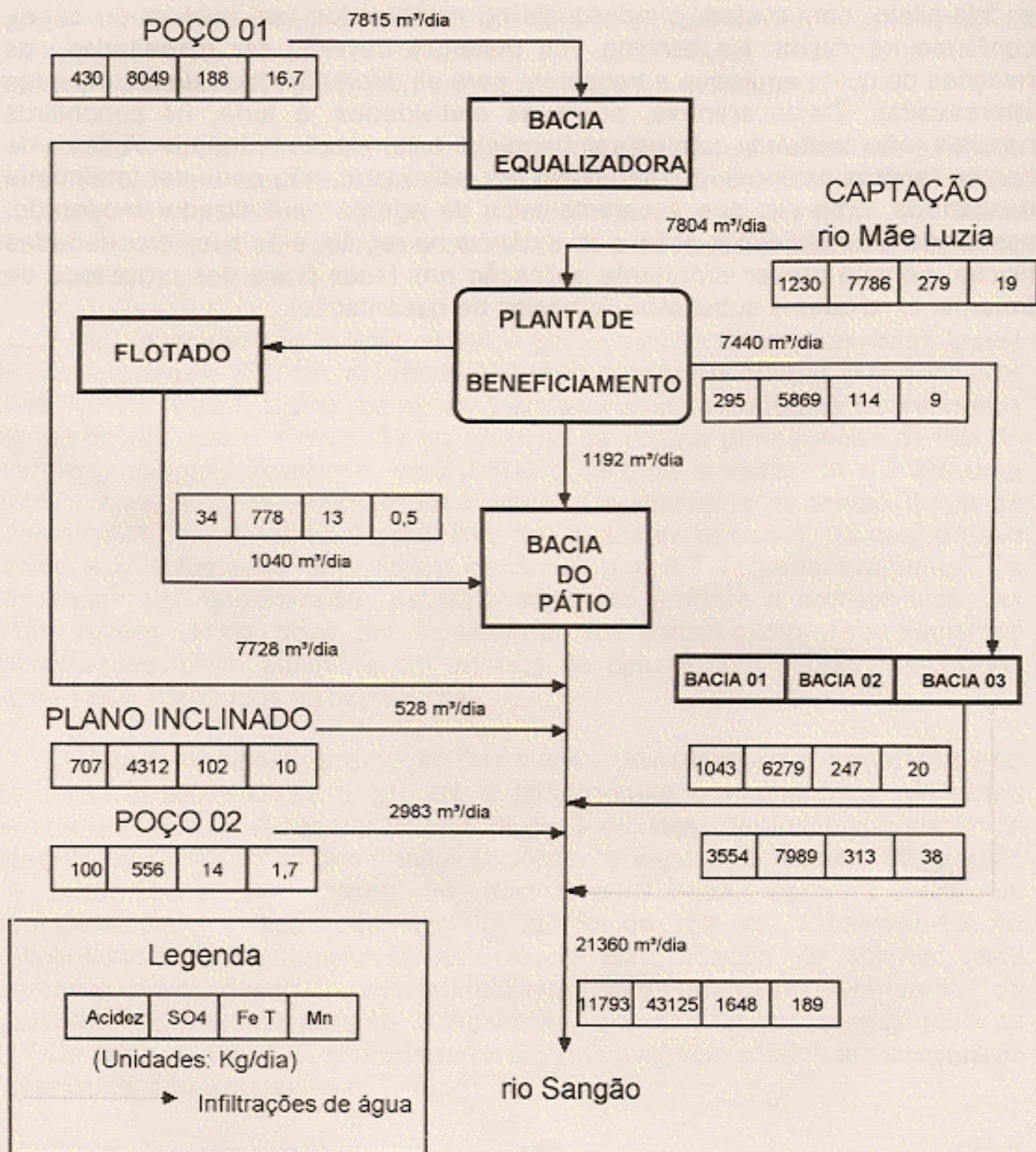


Figura 1

BALANÇO DE MATERIAIS (SITUAÇÃO ATUAL)

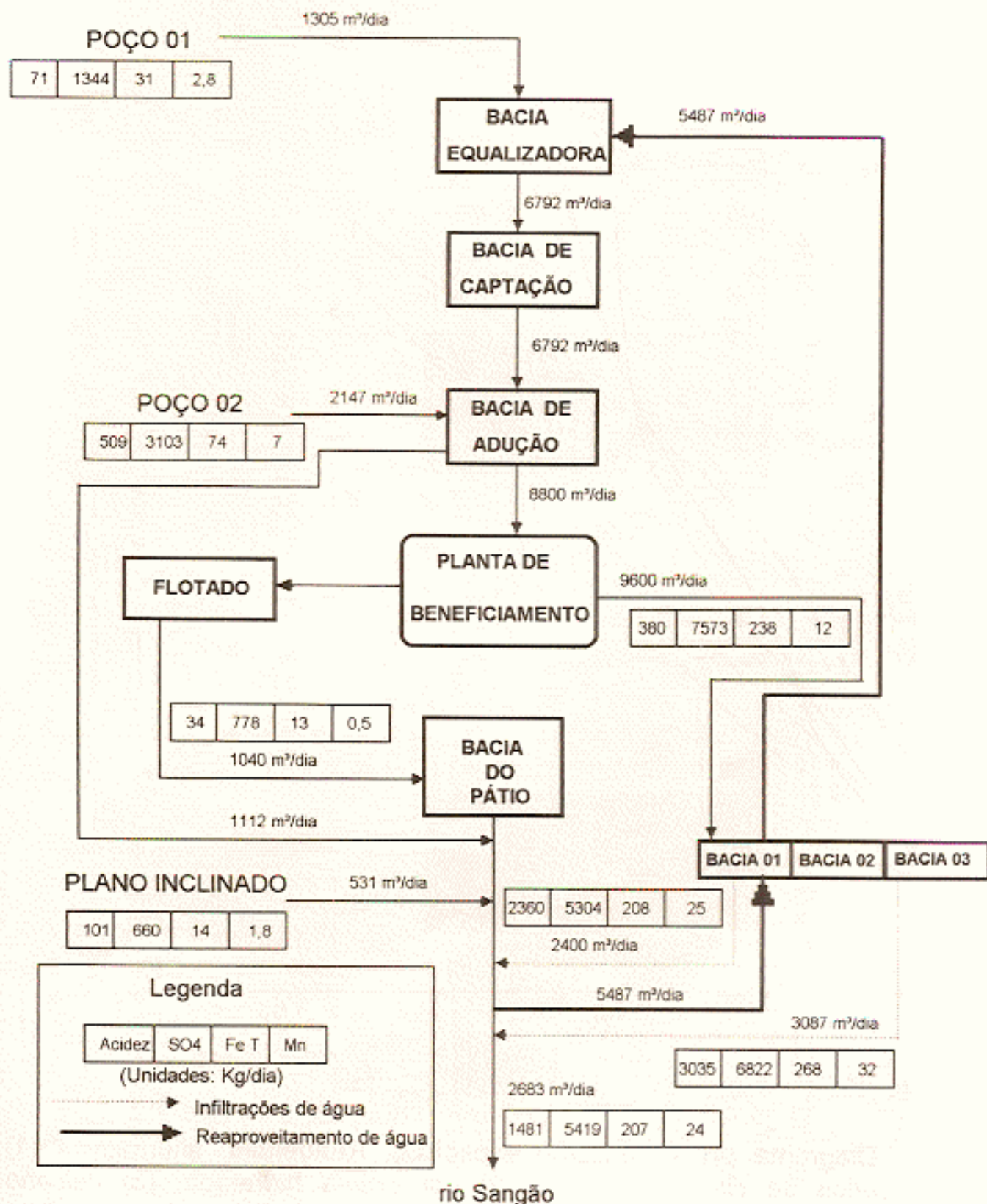


Figura 2

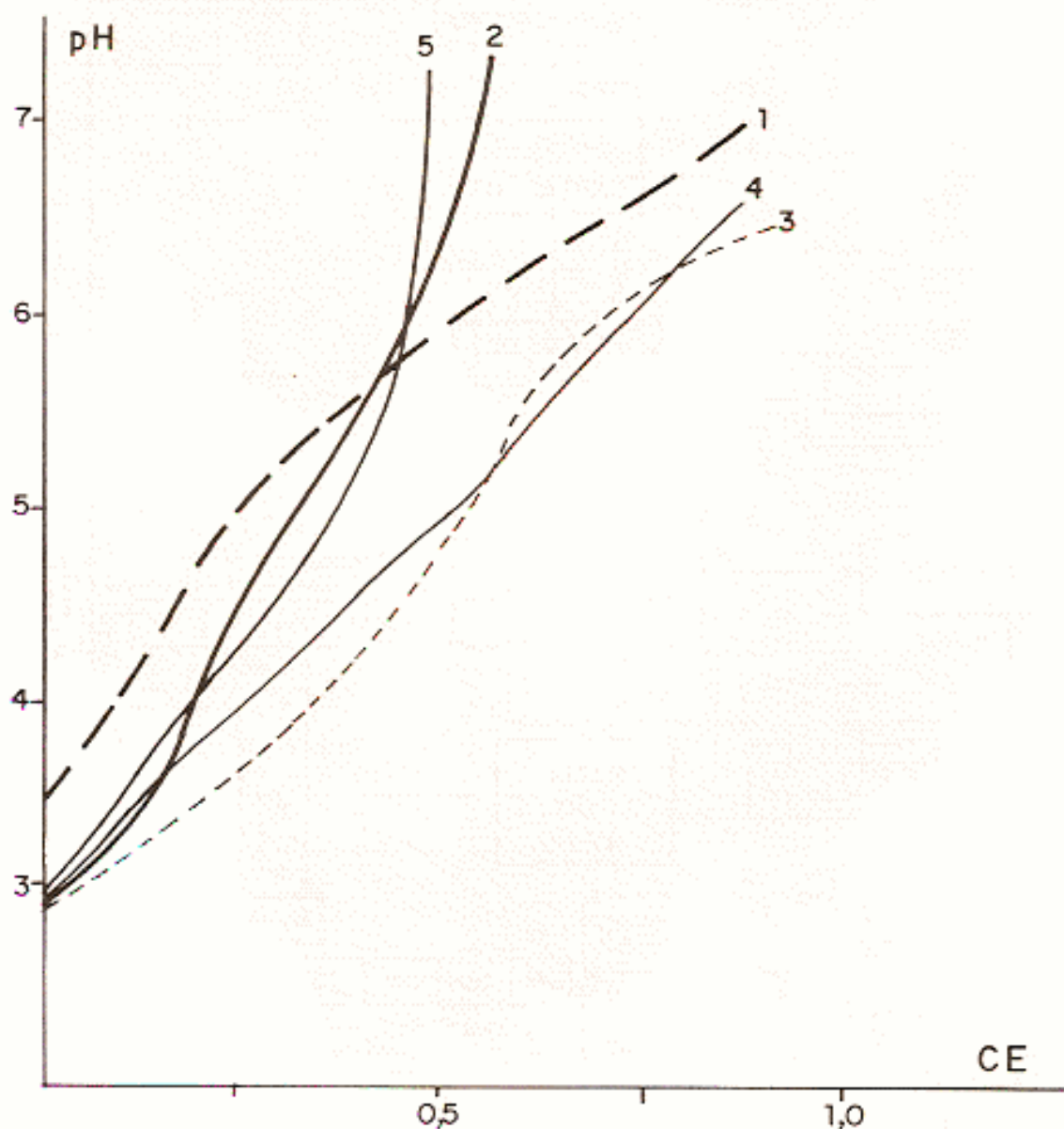


Figura 3: Diagrama pH x consumo específico. Reagentes: alternativos (1) resíduo fábrica de cimento-amianto, (2) cal extinta hidratada, (3) calcário conchífero calcítico; convencionais: (4) cal hidratada, (5) cal virgem.

Faixa de pH Resultante

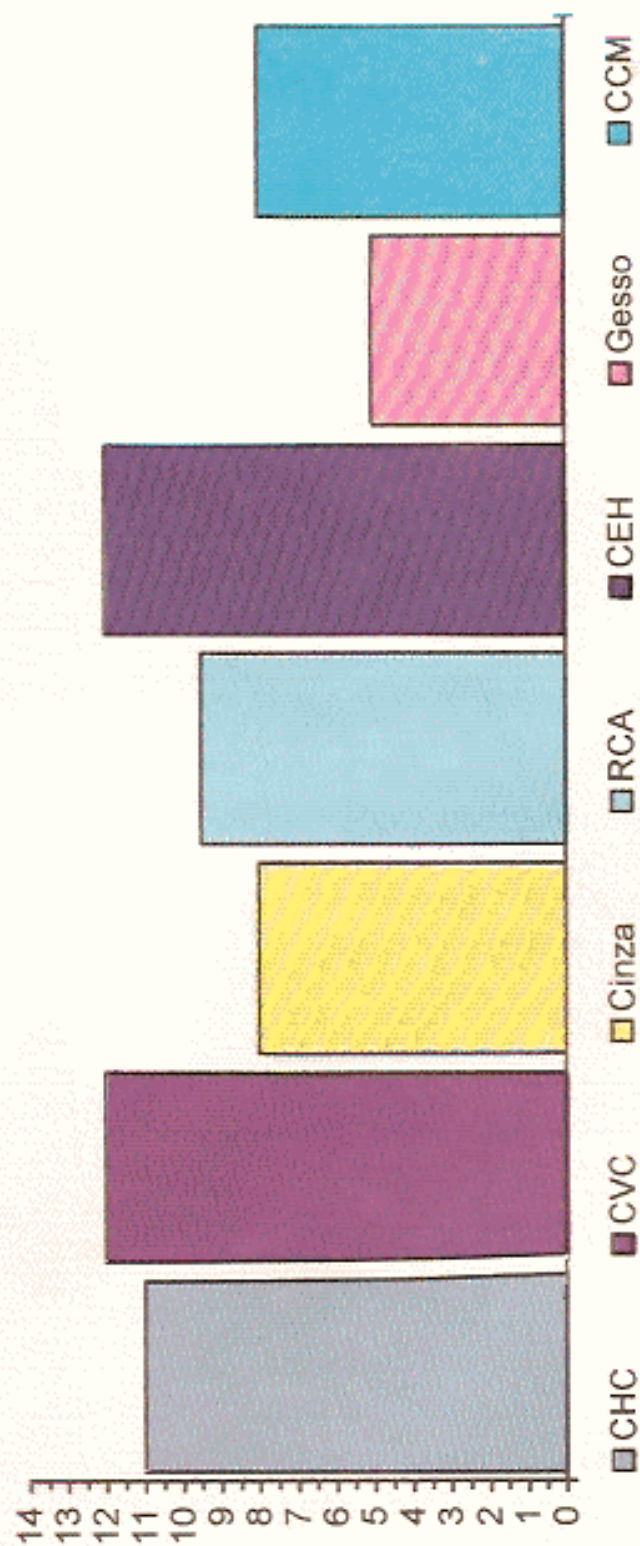


Figura 4: pH resultante da aplicação de 1 g de neutralizante em 1 litro de água deionizada (pH inicial \approx 7,0)

Tabela 1 - Características do efluente da drenagem do Poço 1 na Unidade Mineira II - Verdinho e padrões para emissões de efluentes líquidos da Legislação Ambiental (artigo 19 do Decreto n. 14.250/81 do Governo do Estado de Santa Catarina e artigo 21 da Resolução n. 20 do CONAMA) .

Parâmetro)	Média	Desvio padrão	Valor máximo	Valor mínimo	Leg. Est.	Leg. Fed.
Vazão	347,77	34,19	402,00	228,00		
pH			6,71	4,54	6 à 9	5 à 9
Acidez total	54,59	30,17	135,80	19,80		
Sulfatos	1029,60	417,23	2256,00	422,00		
Ferro total	24,10	4,85	34,66	14,28	15,00	
Ferro +2	9,08	2,43	14,60	4,84		15,00
Manganês	2,14	0,97	3,92	0,77	1,00	1,00
Cobre	0,94	0,64	2,66	0,24	0,50	1,00
Zinco	0,73	0,52	1,89	0,00	1,00	5,00
Chumbo	ND				0,50	0,50
Mercurio	ND				0,005	0,010

Obs.: Todos os parâmetros em mg/l exceto pH e vazão (m³/h). ND: Não detectado.

Tabela 2 - Características do efluente da drenagem do Poço 2 na Unidade Mineira II - Verdinho e padrões para emissões de efluentes líquidos da Legislação Ambiental (artigo 19 do Decreto n. 14.250/81 do Governo do Estado de Santa Catarina e artigo 21 da Resolução n. 20 do CONAMA) .

Parâmetro)	Média	Desvio padrão	Valor máximo	Valor mínimo	Leg. Est.	Leg. Fed.
Vazão	116,27	8,87	140,00	110,00		
pH			5,28	2,85	6 à 9	5 à 9
Acidez total	237,23	75,50	380,00	124,20		
Sulfatos	1445,46	432,54	2195,00	882,20		
Ferro total	34,34	4,93	38,99	23,12	15,00	
Ferro +2	15,33	3,55	20,28	9,53		15,00
Manganês	3,24	2,28	8,82	0,83	1,00	1,00
Cobre	1,42	1,09	4,30	0,38	0,50	1,00
Zinco	1,17	0,65	2,23	0,18	1,00	5,00
Chumbo	ND				0,50	0,50
Mercurio	ND				0,005	0,010

Obs.: Todos os parâmetros em mg/l exceto pH e vazão (m³/h). ND: Não detectado.

Tabela 3 - Características do efluente do plano inclinado na Unidade Mineira II - Verdinho e padrões para emissões de efluentes líquidos da Legislação Ambiental (artigo 19 do Decreto n. 14.250/81 do Governo do Estado de Santa Catarina e artigo 21 da Resolução n. 20 do CONAMA) .

Parâmetro	Média	Desvio padrão	Valor máximo	Valor mínimo	Leg. Est.	Leg. Fed.
Vazão	17,89	4,47	28,00	13,00		
pH			5,98	3,24	6 à 9	5 à 9
Acidez total	189,52	59,69	284,00	68,30		
Sulfatos	1242,54	444,23	2060,00	689,00		
Ferro total	26,08	6,04	34,66	15,28	15,00	
Ferro +2	11,64	3,19	16,86	6,89		15,00
Manganês	3,30	1,95	7,78	1,06	1,00	1,00
Cobre	1,12	0,64	2,25	0,40	0,50	1,00
Zinco	1,07	0,74	2,77	0,22	1,00	5,00
Chumbo	ND				0,50	0,50
Mercúrio	ND				0,005	0,010

Obs.: Todos os parâmetros em mg/l exceto pH e vazão (m³/h). ND: Não detectado.

Tabela 4 - Características do efluente do beneficiamento na Unidade Mineira II - Verdinho e padrões para emissões de efluentes líquidos da Legislação Ambiental (artigo 19 do Decreto n. 14.250/81 do Governo do Estado de Santa Catarina e artigo 21 da Resolução n. 20 do CONAMA) .

Parâmetro)	Média	Desvio padrão	Valor máximo	Valor mínimo	Leg. Est.	Leg. Fed.
Vazão						
pH			7,06	5,57	6 à 9	5 à 9
Acidez total	39,60	27,72	106,40	11,20		
Sulfatos	788,85	657,41	2746,00	139,90		
Ferro total	15,26	6,83	27,14	4,38	15,00	
Ferro +2	7,67	3,12	12,46	1,99		15,00
Manganês	1,21	0,47	2,06	0,35	1,00	1,00
Cobre	0,57	0,51	1,93	0,00	0,50	1,00
Zinco	0,33	0,43	1,26	0,00	1,00	5,00
Chumbo	ND				0,50	0,50
Mercúrio	ND				0,005	0,010

Obs.: Todos os parâmetros em mg/l exceto pH e vazão (m³/h). ND: Não detectado.

Tabela 5 - Características do efluente da infiltração da Bacia 1 do módulo A na Unidade Mineira II - Verdinho e padrões para emissões de efluentes líquidos da Legislação Ambiental (artigo 19 do Decreto n. 14.250/81 do Governo do Estado de Santa Catarina e artigo 21 da Resolução n. 20 do CONAMA) .

Parâmetro)	Média	Desvio padrão	Valor máximo	Valor mínimo	Leg. Est.	Leg. Fed.
Vazão	119,36	35,30	199,00	92,00		
pH			4,00	2,59	6 à 9	5 à 9
Acidez total	983,26	284,69	1496,80	550,00		
Sulfatos	2209,86	543,91	3179,00	1238,00		
Ferro total	86,71	14,48	119,00	62,87	15,00	
Ferro +2	37,79	10,06	56,91	18,76		15,00
Manganês	10,48	5,84	23,38	4,63	1,00	1,00
Cobre	4,10	1,53	7,89	0,69	0,50	1,00
Zinco	3,44	1,39	6,13	1,36	1,00	5,00
Chumbo	ND				0,50	0,50
Mercurio	ND				0,005	0,010

Obs.: Todos os parâmetros em mg/l exceto pH e vazão (m³/h). ND: Não detectado.

Tabela 6 - Características do efluente final na Unidade Mineira II - Verdinho e padrões para emissões de efluentes líquidos da Legislação Ambiental (artigo 19 do Decreto n. 14.250/81 do Governo do Estado de Santa Catarina e artigo 21 da Resolução n. 20 do CONAMA) .

Parâmetro)	Média	Desvio padrão	Valor máximo	Valor mínimo	Leg. Est.	Leg. Fed.
Vazão	846,98	253,45	996,00	92,00		
pH			3,50	2,69	6 à 9	5 à 9
Acidez total	552,11	221,80	1037,30	329,00		
Sulfatos	2019,27	682,02	3400,00	591,00		
Ferro total	77,17	13,26	105,30	61,20	15,00	
Ferro +2	36,32	8,11	51,86	19,38		15,00
Manganês	8,87	4,29	15,39	3,26	1,00	1,00
Cobre	2,60	1,56	6,86	0,35	0,50	1,00
Zinco	2,90	1,31	4,96	1,13	1,00	5,00
Chumbo	ND				0,50	0,50
Mercurio	ND				0,005	0,010

Obs.: Todos os parâmetros em mg/l exceto pH e vazão (m³/h). ND: Não detectado.

Tabela 7 - Resultado de ensaio em coluna com conchas calcárias.

Dados relativos ao ensaio

Altura da coluna: 110 cm

Altura efetiva da coluna: 96 cm

Diâmetro da coluna: 50 mm

Peso de calcário: 1.650 g

Volume de calcário: 1.100 ml

Caracterização da amostra bruta

pH: 2,45

Acidez total: 113,0 mg/l

Ferro total: 26,43 mg/l

Tempo (min)	Vazão (l/h)	pH	Acidez total (mg/l)	Ferro total (mg/l)
0	10,0	6,29	20,0	0,94
30	11,9	6,44	11,2	0,83
65	6,2	6,50	15,4	0,95
100	9,5	6,46	10,3	1,03
132	11,4	6,38	10,2	0,80
140	6,0	6,47	9,3	1,09
165	12,9	6,31	10,5	1,23
180	9,3	6,51	10,3	1,29 (*)
MÉDIA	9,6		12,2	1,02

(*) Neste ponto, há a formação de película de Fe(OH)_2 , recobrindo as conchas calcárias impedindo o fluxo de água e inativando o material.

Tabela 8: Valor mínimo de pH para precipitação de íons metálicos como hidróxidos

CÁTION	pH
Estanho (Sn^{+2})	4,2
Ferro (Fe^{+3})	4,3
Alumínio (Al^{+3})	5,2
Chumbo (Pb^{+2})	6,3
Cobre (Cu^{+2})	7,2
Zinco (Zn^{+2})	8,4
Níquel (Ni^{+2})	9,3
Ferro (Fe^{+2})	9,5
Cádmio (Cd^{+2})	9,7
Manganês (Mn^{+2})	10,6

Tabela 9: Resultado de ensaio de coluna para adsorção de metais em colunas de turfa.

Dados relativos ao ensaio

Altura da coluna: 130 cm

Altura efetiva da coluna: 115 cm

Diâmetro da coluna: 100 mm

Peso da turfa: 3.400 g (via úmida)

Volume de turfa: 6,7 litros

Característica da amostra bruta

pH: 3,75

Acidez total: 189,8 mg/l

Ferro total: 33,7 mg/l

Manganês: 6,36 mg/l

Característica da amostra neutralizada

pH: 6,85

Acidez total: 18,32 mg/l

Ferro total: 1,78 mg/l

Manganês: 4,79 mg/l

Tempo (min)	Vazão (l/h)	Manganês (mg/l)	pH	Ferro total (mg/l)	Acidez total (mg/l)
0	7,8	4,79	6,85	1,78	18,32
15	7,8	< 0,08	6,13	< 0,02	21,08
25	13,2	< 0,08	6,05	< 0,02	21,29
35	13,8	0,12	5,98	< 0,02	21,83
55	10,2	0,38	5,96	0,16	21,93
75	12,8	0,63	6,02	0,23	21,30
95	12,0	0,89	6,16	0,35	21,13
115	13,6	1,20	6,09	0,36	21,16
135	12,3	1,36	6,11	0,40	21,10 (*)
MÉDIA	11,6	0,36		0,13	21,40

(*) Neste ponto houve saturação da turfa, obtendo-se a partir deste ponto efluente fora dos padrões da Legislação Ambiental, para o manganês

Tabela 10: Comparação da remoção de metais a pH \approx 7 e pH \approx 9 (reag. não convencional utilizado: cal extinta hidratada)

Parâmetros (mg/l)	Amostra Bruta	Neutralização		Eficiência (%)	
		pH \approx 7	pH \approx 9	pH \approx 7	pH \approx 9
pH	2,8 a 3,0	6,3 a 6,7	8,6 a 8,7		
Acidez total	396,5	6,6	3,3	98	99
Ferro total	55,4	4,7	1,3	91	98
Manganês	6,10	4,56	0,25	25	96
Cobre	3,20	0,86	0,13	86	96
Zinco	2,10	0,42	ND	80	100