

## **ESTUDO SOBRE OS PROBLEMAS AMBIENTAIS DAS INDÚSTRIAS DE ÁCIDO SULFÚRICO E A SUA INFLUÊNCIA NA SAÚDE DO TRABALHADOR**

**(\*) Elio Lopes dos Santos**

**Resumo:** A cadeia produtiva do Ácido Sulfúrico apresenta um elevado potencial poluidor, representando um risco ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores. As emissões dessas unidades são constituídas primordialmente por gases e névoas ácidas, efluentes líquidos ácidos, resíduos sólidos perigosos (catalisadores exaustos de metais pesados) e pressão sonora. Nesse contexto, a poluição do ar, a pressão sonora e os resíduos sólidos gerados na fase de manutenção, são as que mais afetam o meio ambiente e à saúde dos trabalhadores. Entre as principais fontes emissoras de poluentes destacam-se os poços e filtros de enxofre, reator e torre de absorção final, torre de refrigeração e sopradores de ar (blowers).

**Palavras Chave:** sulfúrico, fontes de poluição, poluentes, poluição, meio ambiente, metais pesados e saúde do trabalhador.

## 1 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO

### 1.1 - Sistema de gás

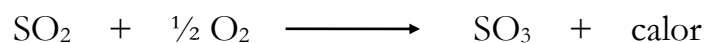
De acordo com o fluxograma de processo produtivo (Pág 6), o enxofre elementar a 138°C, depois de ser fundido e filtrado, é atomizado em um forno, onde é queimado na presença de ar seco a uma temperatura de aproximadamente 1020 °C, dando origem ao dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), segundo a seguinte reação de oxidação térmica:



O ar seco necessário para combustão é obtido pela passagem do ar atmosférico em contracorrente com o ácido sulfúrico concentrado em uma torre de secagem, sendo após essa etapa, impulsionado por um soprador em direção ao forno.

Pelo fato da reação de combustão de enxofre, liberar intensa quantidade de calor, os gases efluentes do forno, com cerca de 10.5% em SO<sub>2</sub> e a uma temperatura entre 1000 e 1020 °C, passam através de uma caldeira de recuperação, onde são resfriados até cerca de 420 / 430 °C, faixa de temperatura considerada ideal para entrada no conversor.

Na caldeira o calor sensível removido dos gases é empregado na geração de vapor saturado (50 kg/cm<sup>2</sup>). No conversor o dióxido de enxofre é transformado em trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), por reação com o oxigênio contido na massa gasosa, ao atravessar os quatro leitos de catalisador de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

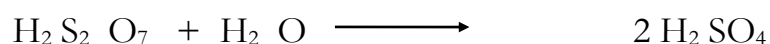
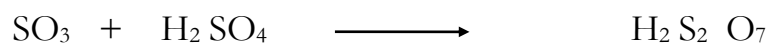


Cada leito catalítico constitui um estágio independente de conversão, exigindo cuidadoso controle de temperatura de alimentação. Como a oxidação do SO<sub>2</sub> é uma reação e exotérmica, é necessário remover o calor gerado no processo, após a passagem dos gases em cada leito do conversor para permitir o prosseguimento da reação no leito seguinte.

Desta forma o gás após sair da primeira massa catalítica à cerca de 620°C é resfriado em trocador de calor intermediário (trocador n° 1) até 425°C, reaquecendo parte do gás vindo da absorção intermediária, enquanto a corrente de saída da segunda massa, a 507°C reaquece outra parcela em outro trocador (trocador n° 2).

Depois dessa primeira etapa de resfriamento, o gás do segundo leito sofre uma redução adicional de temperatura em um economizador, pré-aquecendo água de alimentação de caldeira e, em seguida, dirige-se para a torre de absorção intermediária.

Nesta torre o SO<sub>3</sub> formado nos dois primeiros estágios é então absorvido por uma corrente de ácido sulfúrico concentrado (98 a 98.5% em peso) que escoar em contra fluxo. O ácido formado inicialmente é o sulfúrico fumegante que posteriormente é diluído a ácido sulfúrico 98%, conforme as seguintes reações:



Deixando a torre, o gás ácido isento de SO<sub>3</sub>, mas contendo ainda SO<sub>2</sub> residual, divide-se em duas correntes reaquecidas individualmente nos trocadores intermediários como já mencionado, e retorna ao conversor para o terceiro estágio.

Saindo do terceiro leito o gás é resfriado por injeção do ar seco e entra na última massa catalítica, onde se atinge uma conversão de cerca de 99.8% do SO<sub>2</sub>. Esse elevado nível de conversão torna-se possível pela remoção do SO<sub>3</sub> na torre de absorção intermediária.

O gás SO<sub>3</sub> formado nos dois últimos leitos catalíticos do conversor é absorvido em ácido sulfúrico concentrado e os gases residuais, primordialmente SO<sub>2</sub> são lançados na atmosfera.

## 1.2 – Sistema de Ácido

As correntes de ácido sulfúrico saem pelo fundo de duas torres absorvedoras e escoam independentemente para um tanque de circulação. Devido ao aumento na concentração de ácido, provocado pela absorção de  $\text{SO}_3$  nas torres absorvedoras, torna-se necessário adicionar água de diluição para ajustar a concentração do ácido circulante, de modo a garantir que as alimentações da torre se situem sempre na faixa ideal de 96 a 98% em peso. A adição da água é feita no fundo da torre de secagem.

Para assegurar um rendimento eficiente nas operações de secagem de ar e de absorção do trióxido de enxofre, o calor liberado nessas operações, que é transferido para o ácido em circulação nas torres deve ser removido.

A remoção dessa energia térmica é efetuada bombeando as correntes circulantes de ácido, correspondente a cada uma das torres, através de permutadores de calor independente tipo serpentinas modulares, resfriadas à água. Nas bombas o ácido é enviado de volta para a torre de secagem, passando através de um trocador, onde é resfriado até cerca de  $550^\circ\text{C}$ .

De maneira semelhante, outras bombas enviam ácido para as torres de absorção intermediária e de absorção final respectivamente, através de trocadores, onde a temperatura de ambas as correntes é reduzida de  $93^\circ\text{C}$  até  $82^\circ\text{C}$ .

A parcela de ácido correspondente à produção é retirada do sistema, através do circuito da torre de secagem, e depois de resfriada até  $45^\circ\text{C}$  no resfriador de ácido produto é enviado para estocagem.

## 1.3 – Sistema de vapor

Conforme ocorre normalmente em unidades de ácido sulfúrico que utilizam enxofre elementar como matéria prima, o calor removido nos diversos pontos do processo, dentro de determinados limites é empregada para geração e superaquecimento de vapor d'água.

O sistema de vapor, composto de equipamentos devidamente interligados e, paralelamente desempenhando importantes funções dentro do esquema de processamento global, pode ser descrito da seguinte forma:

Água de alimentação de caldeira, vinda dos limites da bateria da unidade, a uma temperatura mínima de 104°C, alimenta dois economizadores, operando em paralelo. A parcela admitida em um deles é aquecida pela corrente de saída do segundo leito do conversor, após a mesma ter sido resfriada em trocador intermediário, enquanto a outra parte resfria a corrente de saída do quarto leito.

Saindo dos economizadores parcialmente vaporizadas, as duas correntes de água voltam a se reunir e alimentam o tambor de vapor de uma caldeira de recuperação de calor. Nesta caldeira, através do resfriamento dos gases de saída do forno do enxofre, é gerado vapor saturado a aproximadamente 250 °C e 50kg/cm<sup>2</sup>.

O vapor produzido na caldeira, depois de passar pelo tambor de separação, onde são removidas gotículas de líquidos eventualmente arrastados, são então encaminhadas para o conjunto de serpentinas localizado na parte superior da caldeira, onde o vapor saturado é superaquecido até 310 °C, temperatura ideal para acionamento da turbina do soprador de ar.

Como a área disponível para superaquecimento não é suficiente para elevar a temperatura toda do vapor gerado até 310 °C, uma parte continua no superaquecedor, através do comando de um controlador de temperatura situado na linha de alimentação da turbina.

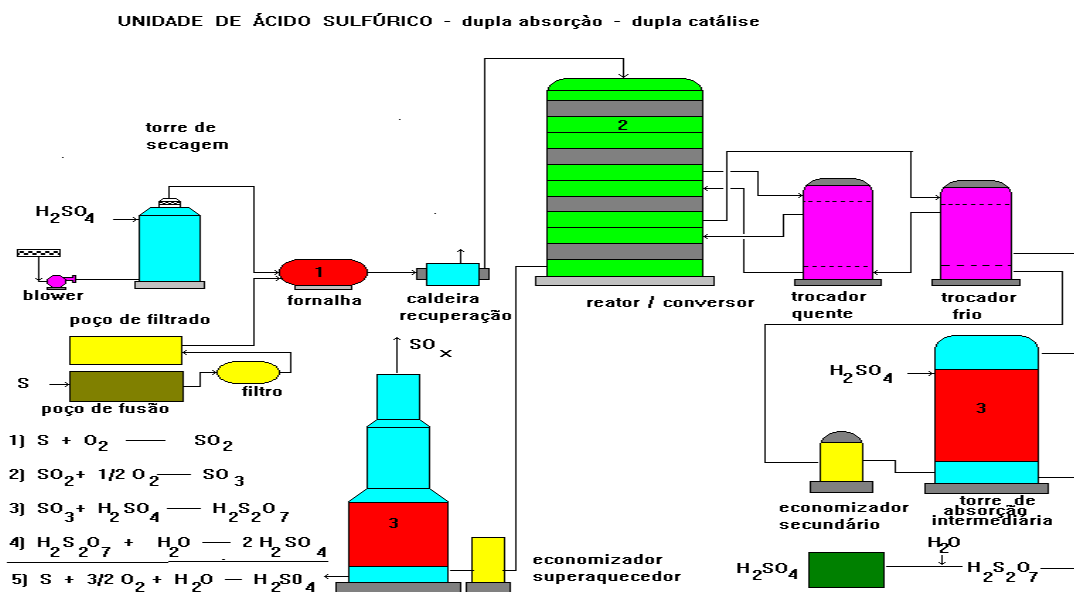
A turbina, do tipo contra pressão, possui uma extração intermediária que alimenta o sistema de vapor de média (5.25kg/cm<sup>2</sup>) para fusão do enxofre.

A saída principal do vapor exausto, a 3.5kg/cm<sup>2</sup>, supre o sistema de vapor de alta pressão.

Uma pequena parcela deste vapor é utilizada para aquecimento das linhas de enxofre e da camisa do filtro, resfriamento dos maçaricos, aquecimento do duto de saída da torre absorvedora, etc.

O vapor de alta pressão, não consumida na turbina do soprador, é retirado do meio por meio de uma válvula controladora de pressão, abandonando a unidade a 37kg/cm<sup>2</sup> para ser usado em outras unidades.

## 2 – FLUXOGRAMA DE PROCESSO



### 3 - RISCOS FÍSICOS QUÍMICOS

Os principais riscos físicos químicos gerados pela unidade de ácido sulfúrico são:

- 1 - ruído
- 2 - temperatura
- 3 - material particulado (estocagem de enxofre)
- 4 - gases/ particulados (limpeza dos filtros prensa)
- 5 - efluente gerado na lavagem da torre de absorção
- 6 - troca de inventário de catalisador
- 7 - expedição de ácido sulfúrico
- 8 - emissão de SO<sub>2</sub> para a atmosfera
- 9 - emissão de névoa ácida para a atmosfera
- 10 - Vazamento de H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, da estocagem e expedição.
- 11 - Drenagem da torre de refrigeração (vazamento em serpentina).

### 3 - PRINCIPAIS FONTES DE POLUIÇÃO E RESPECTIVOS POLUENTES

Primordialmente as emissões crônicas das plantas do processo de contato se devem ao gás de sobra da torre de absorção final. Este gás contém principalmente, nitrogênio, oxigênio, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> e névoa de ácido sulfúrico.

Quando esses gases e vapores penetram na atmosfera, absorvem a água e formam névoa ácida. Emissões menores de SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> podem ocorrer no instante do armazenamento, nos concentradores de ácido e outros equipamentos.

#### 3.1 - Emissões de SO<sub>2</sub>

O gás SO<sub>2</sub> é o principal poluente emitido em uma planta por contato e procede da conversão incompleta do SO<sub>2</sub> à SO<sub>3</sub>, durante a catálise, devido ao rendimento da planta na prática, não apresentar 100% de eficiência.

### 3.2 - Emissões de SO<sub>3</sub>

A emissão de SO<sub>3</sub> ocorre devido a não absorção pelo ácido sulfúrico de todo SO<sub>3</sub> resultante da catálise. O gás SO<sub>3</sub> pode entrar em contato com a umidade da atmosfera e se hidratar a ácido sulfúrico, formando uma pluma branca densa, facilmente visível (névoa ácida).

### 3.3 - Emissões de névoas ácidas

Estas névoas são provenientes do arraste de ácido pelos gases na saída do absorvedor.

## 4 - ESTIMATIVA DE EMISSÃO

### 4.1 - Emissão de SO<sub>2</sub>

Conversão de SO <sub>2</sub> - SO <sub>3</sub> (%)	Fator de Emissão (Kg/t) de Ácido Sulfúrico 100% produzido
93	48.0
94	41.0
95	35.0
96	27.0
97	20.5
98	13.0
99	7.0
99.5	3.5
99.7	2.0
100	0.0



## 4.2 - Emissões de névoa ácidas

ECP's Equipamentos de Controle de Poluentes	Tamanho da Partícula Eficiência de Coleta (%)		Emissão de Névoas (Kg/t) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Produzida
	>3m	< 3m	
Precipitador Eletrostático	90	100	-
Eliminadores de Névoas Ácidas tipo <b>Tubular</b>	100	95 – 99	0,01
Eliminadores de Névoas Ácidas tipo <b>Painel</b>	100	90 – 98	0,05
Eliminadores de Névoas Ácidas tipo <b>Dual Pad</b>	100	93 - 99	0,055

## 5 - PADRÕES DE EMISSÃO

Os Estados Unidos possui **padrões de emissões** para as **novas fábricas de ácido sulfúrico**, sendo que as emissões de dióxido de enxofre estão limitadas a **1.8kg** e as **névoas ácidas a 0.07 kg por tonelada de ácido fabricada**.

Na ausência de padrão o órgão Ambiental no Estado de São Paulo exige cumprimento ao artigo 41 da lei 997/76 aprovada pelo decreto 8468/76, o qual contempla a seguinte exigência técnica: “As fontes de poluição, para quais não foram estabelecidos padrões de emissão, adotarão sistemas de controle de poluição do ar baseados na melhor tecnologia prática disponível”.

## 6 - ALTERNATIVAS DE CONTROLE

### 6.1 – Mudanças no processo produtivo

No controle da poluição existem algumas etapas a serem vencidas. O órgão Ambiental aceita as seguintes alternativas: substituição da matéria prima e/ou insumos básicos, alteração ou mudança no processo produtivo e implantação de equipamentos de controle de poluentes (filtros). O método de controle (alteração do processo produtivo) mais comumente utilizado, para controle das emissões de óxido de enxofre nos processos de contato de simples absorção, é a implantação de dupla absorção, a qual apresenta eficiências razoáveis com vantagem de retorno financeiro. Também se costuma implantar uma conversão adicional, para aumentar o rendimento da passagem do  $\text{SO}_2$  para  $\text{SO}_3$ , transformando a planta em dupla catálise. Um bom procedimento para aumentar a conversão, consiste também na troca periódica de catalisador a fim de se alcançar o limite máximo de conversão de  $\text{SO}_2$  para  $\text{SO}_3$ . Outro procedimento para controle de névoas ácidas consiste no emprego de deminster ou chaminés altas e de grandes diâmetros, de modo a diminuir a velocidade de saída dos gases. Resultados obtidos em vários ensaios realizados em uma planta norte americana, verificou-se que na chaminé de 75 metros de altura, houve uma redução de 91% em peso total da névoa ácida originada no processo.

Em estudos teóricos realizados sobre a distribuição e poluição por difusão, observou-se que a concentração dos contaminantes nos arredores variava em razão inversa do quadrado da altura da chaminé. Isto quer dizer, se a altura da chaminé dobra, a emissão se reduz à quarta parte em peso.

## 6.2 – Tecnologia utilizada no controle de poluentes.

TECNOLOGIA DE CONTROLE	SUB – PRODUTOS
Lavagem com águas alcalinas	Nenhum
Lavagem com águas em regime turbulento	nenhum
Injeção de dolomita e lavagem a úmido	nenhum
Absorção de SO <sub>2</sub> com MnO <sub>2</sub>	Sulfato de amônia
Lavagem com amoníaco	Sulfato de amônia
Absorção de alumínio alcalinizado	Enxofre elementar
Absorção de cinzas de lignina	SO <sub>2</sub> para planta
Catálise húmida sobre carvão ativo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( 15 – 25%)
Absorção sobre leito de carvão ativo	SO <sub>2</sub> para as plantas de ácido
Absorção de carbonatos alcalinos fundidos	Enxofre elementar
Absorção com amônia e decomposição com ácido nítrico	SO <sub>2</sub> e nitrato de amônia para planta de fertilizantes
Oxidação catalítica com V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 80%

## **7 - EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS**

Principais fontes emissoras de poluentes

- Filtro de enxofre (operação de limpeza)
- Torre de resfriamento (drenagem)
- Plataforma de carregamento (vazamentos)

## **8 - SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS**

- Contenção
- Neutralização
- Remoção de metais pesados

## **9 – RESÍDUOS SÓLIDOS**

Principais fontes geradoras

- Filtro de enxofre (borra contendo cinzas e metais pesados)
- Reator (catalisador exausto de pentóxido de vanádio)
- Torre de absorção (anéis de porcelana inservíveis)
- Isolantes térmicos (lã de vidro, asbestos)
- Torre de resfriamento (lama decantada)

## **10 – POLUIÇÃO SONORA**

As fontes de poluição sonoras mais significativas são as turbinas dos sopradores de ar da torre de secagem, bombas de circulação de ácido das torres de absorção e secagem, ventiladores da torre de refrigeração e a fornalha de queima de enxofre.

## 11 – PROBLEMAS OCUPACIONAIS

As emissões que afetam diretamente os trabalhadores das plantas de ácido sulfúrico são:

- Nível de pressão sonora – igual ou superior a 90 dB(a) - geradas pelas operações dos sopradores, turbinas e ventiladores.
- Materiais particulados finos, provenientes das operações de armazenamento de enxofre e alimentação do poço de fusão.
- Gases ácidos provenientes da operação de fusão de enxofre em poços abertos ou semi-abertos.
- Névoas ácidas provenientes da torre de absorção final. (devido à ausência ou má conservação dos sistemas de quebra névoa).
- Aerossóis da torre de resfriamento. (Em determinadas situações podem conter acidez elevada devido à contaminação da água de resfriamento por ácido sulfúrico vazado dos tubos dos trocadores de calor).
- Eventuais vazamentos de gás  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  provenientes dos equipamentos e tubulações da unidade.
- Metais pesados (particulados finos), provenientes da substituição e/ou reposição do inventário de catalisador do reator.

## 12 – BIBLIOGRAFIA

BUONICORE, A.J. & DAVIS, W.T. - Air Pollution Engineering Manual – Air & Waste Management Association - Edited by Copyright - 1992 by Van Nostrand Reinhold;

BRAGA, B. et al – Introdução à Engenharia Ambiental - Escola Politécnica da USP – São Paulo 2002. ISBN 85 -87918-05-2.

CETESB - CIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – Legislação Ambiental no Estado de São Paulo – Série Documentos, São Paulo, 2004.

DAVIS, M.L. & CORNWELL, D.A. - Introduction to Environmental Engineering Third Edition — Environmental Engineering & Technology, Inc. – Mc Graw Hill International Editions - Chemical Engineering Series – 1998;

SORIA, F.L. & CHEVARRIA, J.M. - Técnicas de Defensa Del Medio Ambiente – Barcelona, 1978.

USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Compilation of air Pollutant Emission Factor - Volume I Stationary Point And Area Source - Office of Air Quality Planning And Standards Office Of Air And Radiation- U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park NC 27711 2000;

----- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency – [http:// www.epa.gov](http://www.epa.gov).  
Acesso em 21 de Junho de 2006.

(\*) Elio Lopes dos Santos é Mestre em Engenharia Urbana, Pós-Graduado em Engenharia de Controle de Poluição, Químico, Engenheiro Industrial e de Segurança do Trabalho, Ex-Gerente da CETESB em Cubatão, Assistente Técnico do Ministério Público Estadual - SP e Ministério Público Federal, Consultor Ambiental do Ministério da Saúde, Coordenador Técnico do Curso de Engenharia de Segurança do Trabalho da UNISANTA e Professor da Faculdade de Engenharia Química e do Curso de Pós-Graduação em Gestão Ambiental da UNISANTA - SP. (Referência Ano 2006).