

Emissão de óxidos de enxofre (SO_x) na combustão industrial

Sulphur oxides emission (SO_x) in industrial combustion

Renato Vergnhanini Filho^{a*}

^a Laboratório de Engenharia
Térmica, Centro de Tecnologia
Mecânica, Naval e Elétrica,
Instituto de Pesquisas
Tecnológicas do Estado de São
Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: vergnhan@ipt.br

Resumo

Os óxidos de enxofre (SO_2 e $SO_3 - SO_x$) são formados nas indústrias pela queima de combustíveis fósseis que têm enxofre em sua composição (óleo combustível, carvão mineral). Eles são considerados poluentes atmosféricos, pela sua ação no meio ambiente e o SO_3 tem, ainda, o agravante de reagir com a água dos gases de combustão e formar ácido sulfúrico (H_2SO_4), que pode se condensar e provocar corrosão no interior dos equipamentos. A emissão de SO_x pode ser reduzida atuando-se diretamente no combustível ou instalando-se sistemas de dessulfuração nas chaminés dos equipamentos. Nos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento, e de prestação de serviços à indústria realizados pelo LET, as emissões de SO_x são calculadas, utilizando-se aplicativo desenvolvido pelo Laboratório ou são medidas, empregando-se instrumentação prescrita em normas.

Palavras-chave:

óxido de enxofre (SO_x);
combustão industrial; poluição
atmosférica.

Keywords:

*sulfur oxides (SO_x); industrial
combustion;; air pollution.*

Abstract

In Industries, sulfur oxides (SO_2 and $SO_3 - SO_x$) are formed by burning of fossil fuels (oil, mineral coal) which have sulfur in their composition. These oxides are considered air pollutants due to their action on the environment. SO_3 also has the aggravating factor of reacting with water from the combustion gases to form sulfuric acid (H_2SO_4) which can condense and cause corrosion inside the equipment. The emission of SO_x can be reduced by acting directly on the fuel or by installing desulfurization systems in the equipment chimneys. In research and development, and in rendering services to industry carried out by LET, SO_x emissions are calculated using an application developed by the Laboratory or are measured using instrumentation prescribed in standards.

1 Introdução

Na queima dos combustíveis fósseis utilizados pela indústria, o enxofre presente na sua composição é, em sua maioria, oxidado a dióxido de enxofre - SO_2 e a trióxido de enxofre - SO_3 . Denominam-se óxidos de enxofre - SO_x , a soma SO_2 mais SO_3 .

O SO_x lançado na atmosfera causa problemas ambientais e o SO_3 , reagindo com a água dos gases de combustão leva à formação de ácido sulfúrico - H_2SO_4 , que tem forte ação corrosiva no interior dos equipamentos de combustão.

2 Enxofre no combustível

O carvão mineral e, sobretudo, os óleos derivados do petróleo ("óleos combustíveis") são os combustíveis fósseis mais utilizados pela indústria no Brasil. A Agência Ambiental dos Estados Unidos (EPA) considera que, na queima de óleo em processos convencionais de combustão, a conversão do enxofre do combustível a SO_2 seja superior a 95 % - o restante do enxofre é oxidado a SO_3 (1 % a 5 %) ou forma sulfatos (1 % a 3 %) pela sua reação com as cinzas do óleo (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997). A EPA considera que na queima de carvão, a formação do SO_2 também seja preponderante.

Os óleos combustíveis nacionais são classificados pela Agência Nacional de Petróleo (1999) de acordo com o teor de enxofre (tipo A, a partir de 1,0 % até 2,5 % e tipo B, até 1 %) e viscosidade (Tabela 1).

2 Óxidos de enxofre na atmosfera

Quando se está preocupado unicamente com a poluição ambiental é usual considerar que todo o enxofre do combustível é lançado na atmosfera unicamente como SO_2 sendo, muitas vezes, " SO_x " e " SO_2 " tratados como "sinônimos" (CETESB, 2019).

Os óxidos de enxofre são classificados como poluentes primários, que são aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão. No homem, causam irritações no sistema respiratório e na pele, e podem levar ao desenvolvimento de doenças cardiovasculares. Os principais sintomas aparentes ao ser exposto a esses gases é tosse, irritação nos olhos, náuseas, vômitos e dificuldades na respiração.

O SO_x também está associado à formação de chuva ácida devido à sua tendência a reagir com a H_2O presente no ar e formar ácido sulfúrico, que é classificado como poluente secundário, que faz parte daqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes e/ou constituintes naturais presentes na atmosfera. O H_2SO_4 é um dos responsáveis pela chuva ácida, que afeta as plantas, reduzindo a taxa de fotossíntese, eleva a acidez do solo, rios e lagos, causando a morte de espécies e corrói a estrutura de monumentos e edificações.

Tabela 1 - Especificação dos óleos combustíveis nacionais.

Característica	Unidade	Tipo A1	Tipo A2	Tipo B1	Tipo B2
Viscosidade cinemática a 60 oC, máx.	mm ² /s (cSt)	620	960	620	960
Viscosidade SSF a 50 °C, máx.	s	600	900	600	900
Enxofre, máx.	% em massa	2,5	2,5	1,0	1,0
Água e sedimentos, máx	% em volume	2,0			
Ponto de fulgor, mín.	°C	66			
Vanádio, máx.	mg/kg	200			
Ponto de fluidez superior, máx.	°C	entre 15 e 27, dependendo do estado brasileiro e da época do ano			

Fonte: Agência Nacional de Petróleo (1999)

4 Legislação ambiental nacional (VERGNHANINI, 1986)

A legislação nacional vigente, em concordância com a tendência internacional, estabelece como prioritário o controle da poluição atmosférica pelos padrões de emissão de poluentes, reservando o uso de padrões de qualidade do ar como ação complementar de controle (VERGNHANINI, 1986).

Os padrões nacionais de emissão ("determinam a quantidade máxima permissível do poluente que pode ser emitida por uma determinada fonte poluidora") para o SO_x, como SO₂, foram estabelecidos nas resoluções CONAMA nº 382 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2006) e nº 436 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011). Por exemplo, os padrões de emissão referentes a equipamentos industriais de combustão operando com óleo combustível e em que não há contato direto dos produtos da combustão com o material ou produto processado (caldeiras, aquecedores de fluido térmico e fornos petroquímicos, por exemplo) são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Padrões nacionais de emissão para o SO_x, como SO₂, na queima de óleo combustível

Potência térmica nominal (MW) *	SO _x , como SO ₂ (mg/Nm ³ , base seca, referido a 3,0 % de O ₂)
Menor que 10	2700
Entre 10 e 70	2700
Maior que 70	1800

* Obtida pela multiplicação da quantidade de combustível queimado por unidade de tempo (vazão) pelo poder calorífico inferior (PCI) do combustível.

Fonte: Ministério do Meio Ambiente (2006 e 2011)

As legislações CONAMA nºs 382 e 436 não incluem o carvão mineral. As fontes de combustão que operam a carvão devem obedecer a uma legislação CONAMA mais antiga, a de nº 8 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 1990) que fixa os padrões de emissão para o SO_x mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Padrões nacionais de emissão para o SO_x, como SO₂, na queima de carvão mineral

Potência térmica nominal (MW) *	SO _x , como SO ₂ (10 ⁶ g/kcal)
(1) Áreas de preservação, lazer e turismo:	
Menor ou igual a 70	2000
Maior que 70	fontes não permitidas
(2) Demais áreas:	
Menor ou igual a 70	5000
Maior que 70	2000

* Obtida pela multiplicação da quantidade de combustível queimado por unidade de tempo (vazão) pelo poder calorífico superior (PCS) do combustível.

Fonte: Ministério do Meio Ambiente (2006 e 2011)

Os padrões nacionais de qualidade do ar ("determinam o valor limite legal para a concentração do poluente no meio ambiente") para o SO_x , como SO_2 , estabelecidos na resolução CONAMA nº 491 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018) são mostrados na Tabela 4. Na Região Metropolitana de São

Tabela 4 - Padrões nacionais de qualidade do ar para o SO_x , como SO_2 .

Tempo de amostragem	SO_x , como SO_2 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)			
	PI 1 *	PI 2 *	PI 3 *	PF **
24 horas	125	50	30	20
Média aritmética anual	40	30	20	-

* PI: padrões de qualidade do ar intermediários; padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas.

** PF: padrão de qualidade do ar final; valores guia definidos pela Organização Mundial da Saúde - OMS em 2005.

Fonte: Ministério do Meio Ambiente (2018)

Paulo - RMSP, os níveis de óxidos de enxofre na atmosfera vêm sendo reduzidos lentamente ao longo dos anos como resultado, principalmente, da redução do teor de enxofre dos combustíveis, tanto industrial como automotivo e do controle exercido sobre as fontes fixas (indústrias), consideradas como as principais responsáveis pelas emissões.

5 Corrosão em processos industriais de combustão devida ao SO_3 (USHIMA, 1986)

Quando a preocupação é com a integridade do equipamento de combustão, a fração do enxofre do combustível que é convertida a SO_3 passa a ser importante, pois ele pode causar sua corrosão. Diversos trabalhos têm mostrado que essa fração convertida, tipicamente entre 1 % a 5 %, conforme comentado anteriormente, numa caldeira, será tanto menor quanto menores forem a carga e o excesso de ar (USHIMA, 1986).

Em equipamentos de combustão, podem ocorrer dois tipos básicos de corrosão relacionados à presença de enxofre nos combustíveis: corrosão a alta temperatura, acima de 400 °C e a baixa temperatura, normalmente abaixo de 180 °C.

5.1 Corrosão a alta temperatura

Na queima de combustíveis contendo enxofre e metais, formam-se óxidos metálicos complexos de baixo ponto de fusão (~ 600 °C), principalmente de sódio e vanádio [$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$; $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$; $2\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$]. Os óxidos tendem a se depositar, por difusão ou por impacto, na forma fundida (*slagging*) ou sinterizada (*fouling*), sobre as superfícies metálicas internas do equipamento de combustão, permitindo a migração do SO_3 da camada limite gasosa para as superfícies, causando a sua corrosão. No caso de caldeiras, aquecedores de fluido térmico e fornos petroquímicos, os depósitos sólidos também provocam a redução nas trocas de calor dos gases com o fluido a ser aquecido.

Uma forma de reduzir a corrosão a alta temperatura é adicionar aditivo ao combustível, geralmente magnésio na forma de óxido ou de organometálico que leve à formação principal de óxidos, também complexos, porém de ponto de fusão acima de 1000 °C [$\text{MgO}\cdot\text{V}_2\text{O}_4$; $\text{Na}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$].

5.2 Corrosão a baixa temperatura

No interior do equipamento de combustão, em regiões abaixo de 400 °C, o SO_3 tende a reagir com a água geralmente presente nos gases de combustão e formar H_2SO_4 que, na fase líquida, provoca corrosão nas superfícies metálicas internas do equipamento propriamente e de periféricos em contato com os gases como trocadores de calor, ventiladores, sistemas de limpeza de gases e chaminé. Ocorre a reação: $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$

A temperatura na qual as primeiras gotas de soluções aquosas de H_2SO_4 se formam é chamada, embora indevidamente, de "ponto ou temperatura de orvalho de ácido sulfúrico" (Quadro 1). O nome é indevido porque essa definição somente se aplica a substâncias puras e não a soluções.

Quadro 1 - Ponto ou temperatura de orvalho de ácido sulfúrico

Ponto ou temperatura de orvalho de ácido sulfúrico
"Temperatura na qual ocorre a formação da primeira gota de uma solução de ácido sulfúrico com água, em equilíbrio com o gás, a uma dada temperatura e pressão"

Fonte: elaborado pelo autor

A temperatura de orvalho de ácido sulfúrico pode ser determinada pela expressão (OKKES, 1987):

$$T = 203,25 + 27,6 * \log_{10}C_{\text{H}_2\text{O}} + 10,83 * \log_{10}C_{\text{SO}_3} + 1,06 * (\log_{10}C_{\text{SO}_3} + 8)2,19$$

Onde:

T = temperatura de orvalho de ácido sulfúrico (°C)

$C_{\text{H}_2\text{O}}$ = concentração de água dos gases (em volume)

C_{SO_3} = concentração de SO_3 dos gases (em volu

Evita-se a corrosão a baixa temperatura, mantendo-se as superfícies metálicas internas do equipamento de combustão em contato com os gases a temperaturas acima do ponto de orvalho de ácido sulfúrico ou utilizando-se materiais resistentes à corrosão por H_2SO_4 como aço inoxidável AISI 316, Hastelloy™ e materiais cerâmicos como vidro boro-silicato.

6 Técnicas de controle das emissões de óxidos de enxofre

As técnicas de controle das emissões de SO_x em processos de combustão industrial dividem-se em três grupos: as aplicadas ao combustível, as aplicadas ao processo e as aplicadas aos gases de combustão. As primeiras consistem na redução do teor de enxofre do combustível, nem sempre tecnicamente possíveis e nem sempre economicamente viáveis.

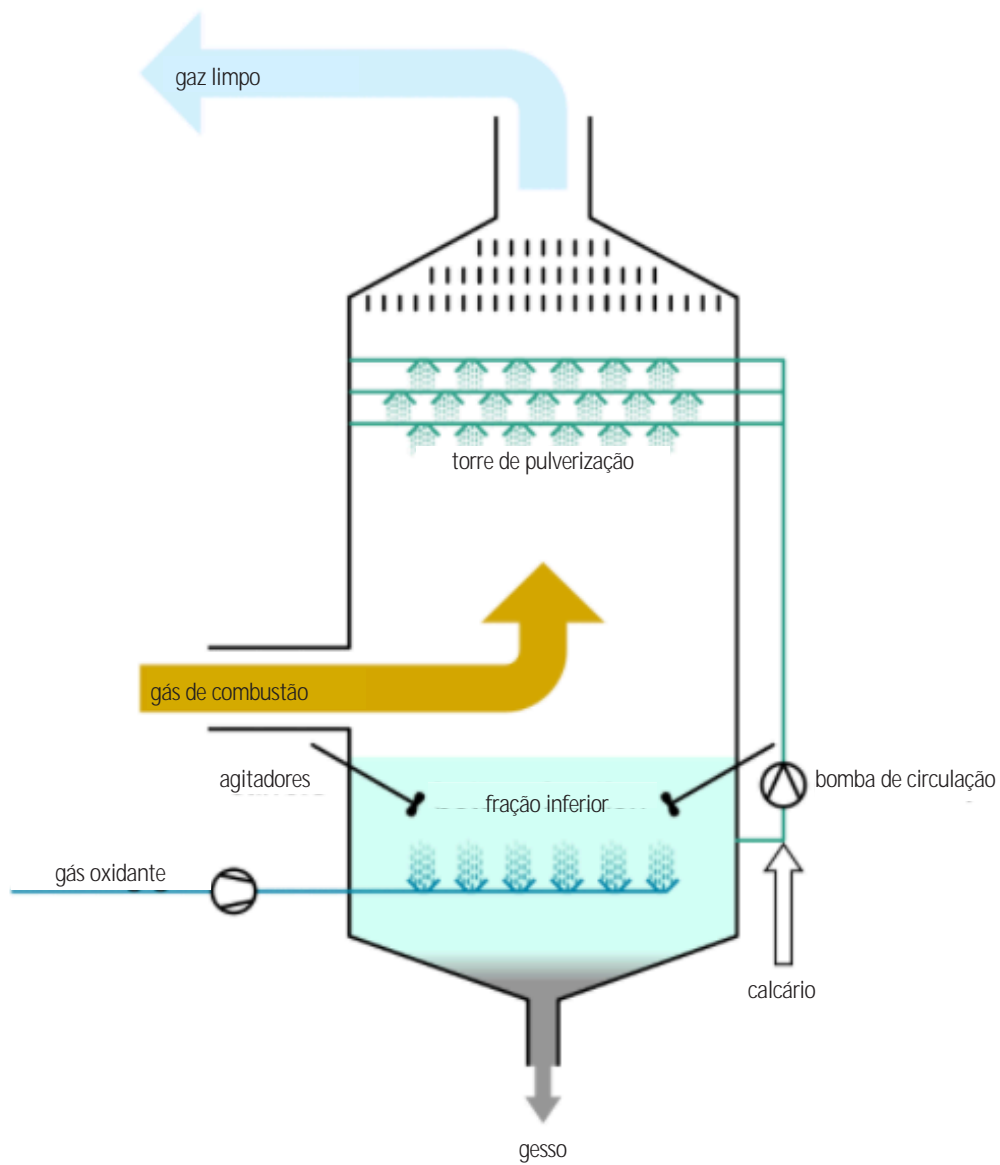
As técnicas aplicadas ao processo se restringem aos de leito fluidizado e consistem na mistura de dolomita ao combustível (carbonato de cálcio ou magnésio) com o objetivo de, na fornalha, reagir com os óxidos de enxofre, formando sulfatos, de fácil remoção do leito.

As técnicas aplicadas aos gases de combustão são chamadas de dessulfuração ou dessulfurização, sendo comum o emprego da sigla *FGD - Flue Gas Desulfurization*. Os processos de dessulfuração se dividem em: secos, semi-secos e úmidos. Esses últimos, mundialmente mais empregados, são denominados de acordo com o reagente utilizado e os mais conhecidos são os processos:

- Soda: $Na(OH) + SO_x \rightarrow Na_2SO_4$
- Amônia: $NH_3 + SO_x \rightarrow NH_4SO_4$
- Cálcio: $CaCO_3 / Ca(OH)_2 + SO_x \rightarrow CaSO_4$ (gesso)

Pela elevada eficiência de remoção do SO_x (superior a 90 %), disponibilidade e custo do reagente, e obtenção de um produto de maior valor agregado (gesso), o processo cálcio vem sendo utilizado com maior frequência (Figura 1).

Figura 1 - Processo cálcio de dessulfuração.



Fonte: SDREPORTS (2018)

7 Métodos de determinação do teor de óxidos de enxofre dos gases de combustão

A concentração de SO_2 dos gases pode ser determinada por estequiometria, tendo-se a composição do combustível e o excesso de ar de combustão (ou o teor de O_2 dos gases de combustão), na hipótese de que todo o enxofre do combustível seja convertido unicamente a SO_2 .

Alternativamente, a concentração de SO_2 dos gases pode ser medida, utilizando-se metodologias prescritas pela EPA. São prescritos os métodos nº 6 (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997), descontínuo e em via úmida e o método nº 6C (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997), contínuo e em via seca. Esse último, estabelece o uso de analisadores contínuos que operam, geralmente, pelo princípio da absorção da radiação infravermelha não dispersiva.

Há, também, o método EPA nº 8, descontínuo e em via úmida (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019), que permite a medição das concentrações de SO_2 e de $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ dos gases.

8 Atuação do IPT

8.1 Determinação do teor de óxidos de enxofre dos gases gerados na combustão

Nos trabalhos realizados pelo LET, seja de pesquisa e desenvolvimento, seja de prestação de serviços à indústria é necessário, algumas vezes, conhecer a concentração de óxidos de enxofre dos gases de combustão gerados num determinado equipamento. Para essas circunstâncias, o LET desenvolveu um aplicativo que realiza cálculos estequiométricos, denominado "AComb" (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1995) e adquiriu instrumentos para a aplicação dos métodos EPA de determinação de óxidos de enxofre em gases.

Por exemplo, utilizando o "AComb", a queima de um óleo combustível do tipo 1B (Tabela 1) com teor de enxofre de 1 % irá gerar gases com cerca de 690 ppm (1971 mg/Nm^3) de SO_2 , em volume, base seca e referido à condição estequiométrica (0 % de O_2 nos gases). No caso de um óleo com teor máximo de enxofre (2,5 %; Tabela 1), a concentração de SO_2 dos gases será de 1737 ppm (4963 mg/Nm_3) de SO_2 , em volume, base seca e referido à condição estequiométrica.

O IPT possui instrumentos para a medição contínua da concentração de SO_x dos gases. A Figura 2 mostra fotos de um desses instrumentos, que realiza a análise de SO_2 e de outros constituintes mais comuns dos gases de combustão, e da Van ("Laboratório Móvel") onde instrumentos como este são instalados para trabalhos na indústria.

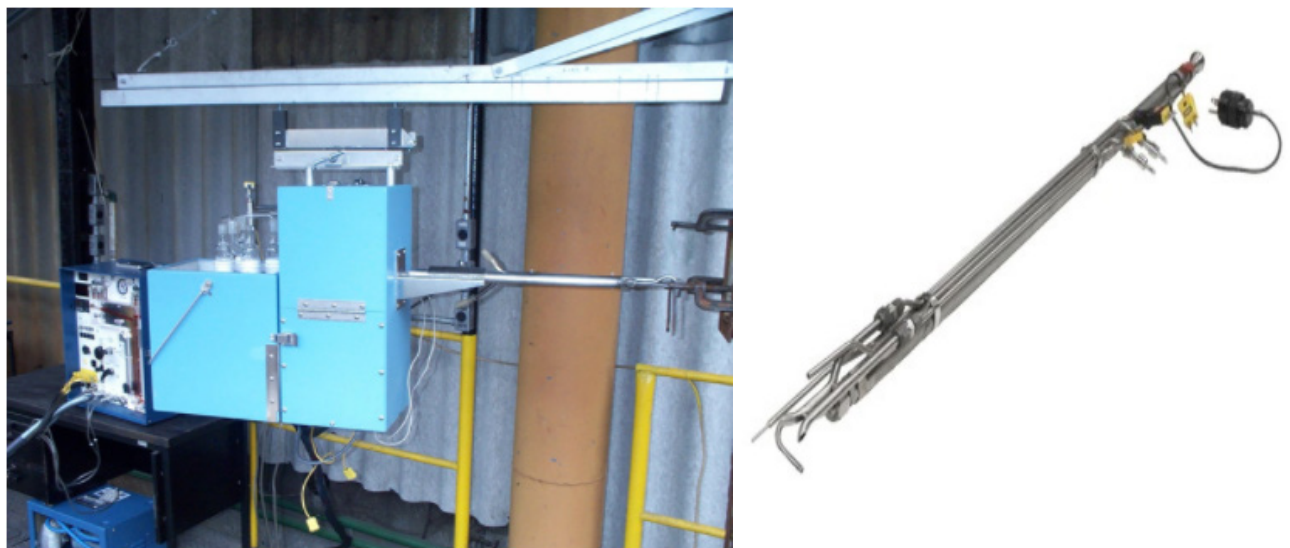
O IPT possui, também, instrumentos para a medição descontínua da concentração de SO_x dos gases utilizando os métodos da EPA. A Figura 3 mostra um desses instrumentos, que utiliza o método EPA no 8.

Figura 2 - Analisador de gases e Laboratório Móvel do IPT na indústria



Fonte: acervo do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Figura 3 - Instrumento de medição pelo método EPA no 8 e detalhe da sonda de amostragem

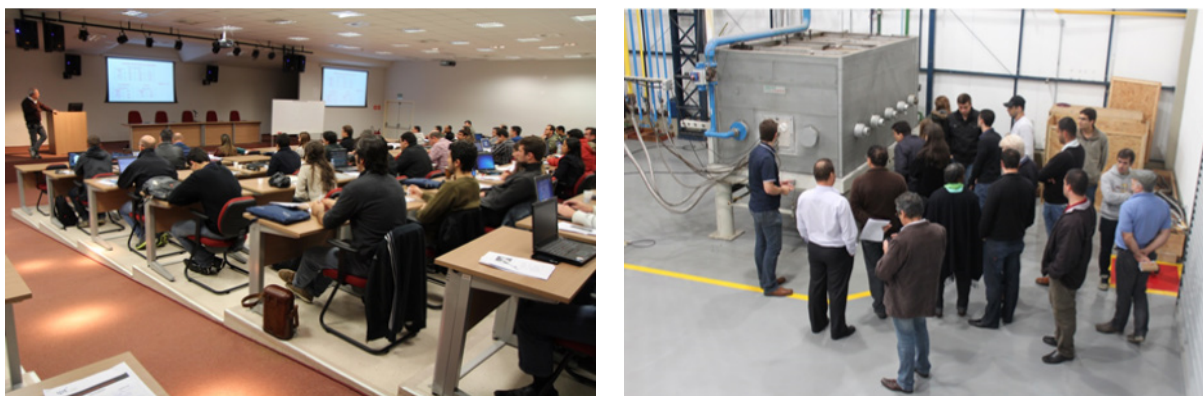


Fonte: acervo do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

8.2 Disseminação de conhecimento

A difusão do conhecimento referente aos óxidos de enxofre que vem sendo adquirido pela equipe do LET tem sido feita por meio da publicação de artigos, da participação em eventos e, principalmente, da apresentação do tema nos cursos "Combustão industrial", ministrado anualmente pelo IPT desde 1986 nas modalidades aberta (Figura 4) e *in-company*, e "Análise de gases de combustão na indústria", ministrado também anualmente desde 2017.

Figura 4 - Aulas teórica e prática do curso de "Combustão industrial" ministrado no IPT



Fonte: acervo do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

9 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Portaria no 80, 30 de abril de 1999. Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 003/99, anexo a esta Portaria, que especifica os óleos combustíveis de origem nacional ou importados a serem comercializados em todo o território nacional. *Diário Oficial da União*, Brasília, 3 maio 1999.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Qualidade do ar no Estado de São Paulo 2018*. São Paulo: CETESB, 2019. (Série Relatórios).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S.A. *AComb - análise de combustíveis industriais*. Aplicativo de autoria de Clayton Dimas Ribeiro Fernandes com registro no INPI em 14.06.1995 sob no 01127, em nome do IPT.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 8, de 6 de dezembro de 1990. Dispõe sobre o estabelecimento de limites máximos de emissão de poluentes no ar para processos de combustão externa de fontes fixas de poluição. *Diário Oficial da União*, Brasília, 28 dez. 1990. p. 25539.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 382, de 26 de dezembro de 2006. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2 jan. 2007. p. 131.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 436, de 22 de dezembro de 2011. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. **Diário Oficial da União**, Brasília, 26 dez. 2011.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial da União**, Brasília, 21 nov. 2018. p. 155.

OKKES, A. G. Get acid dew point of flue gases. **Hydrocarbon Processing**, v.66(7), , n.7, p.53-55, 1987.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. External combustion sources. volume 1: stationary point and area sources. In: AP-42, **Compilation of air pollutant emission factors**. 5th ed. Washington: EPA, 1997. v. 1, cap. 1.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 6C: Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources (instrumental analyser procedure). **Air Emission Measurement Center (EMC)**, 02 aug. 2017

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 6: Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources. **Air Emission Measurement Center (EMC)**, 03 aug. 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 8: Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources. **Air Emission Measurement Center (EMC)**, 08 jan. 2019.

USHIMA, A. H. **Formação de poluentes em processos industriais de combustão: compostos de enxofre (SO_x)**. São Paulo: IPT, 1986, 38 p. (Apostila do Curso Combustão Industrial).

VERGNHANINI FILHO, R. **Formação de poluentes em processos industriais de combustão: introdução**. São Paulo: IPT, 1986, 9 p. (Apostila do Curso Combustão Industrial).

DOI 10.34033/2526-5830-v4n14-5

