

# INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ÁCIDO SULFÚRICO NO TEOR DE MATERIAL PARTICULADO EM GASES DE COMBUSTÃO DE FORNOS DE REAQUECIMENTO DE PLACAS<sup>1</sup>

*Ademar Hakuo Ushima<sup>2</sup>  
Leonardo Roger Silva Veloso<sup>3</sup>  
Marcio Jose Coutinho de Paiva<sup>4</sup>*

## **Resumo**

Nesse trabalho é apresentada uma avaliação da influência do ácido sulfúrico, formado a partir da combustão de combustíveis contendo enxofre, no teor de material particulado em chaminés determinado via Método 5 da EPA, em fornos de reaquecimento de placas da Usiminas.

**Palavras-chave:** Material particulado; Ácido sulfúrico; Método 5 EPA; Temperatura orvalho H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## **SULFURIC ACID INFLUENCE ON THE PARTICULATE MATTER CONTENT OF FLUE GASES OF REHEATING FURNACES**

## **Abstract**

Evaluation of influence of sulfuric acid, formed by the combustion of fuels containing sulfur, on the particulate matter content of flue gases using EPA 5 method, in Usiminas reheating furnaces

**Key words:** Particulate matter; Sulfuric acid; EPA 5 method; Sulfuric acid dew point.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *MSc, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. - IPT.*

<sup>3</sup> *Analista Ambiental, Usiminas*

<sup>4</sup> *Analista industrial Laminação a Quente. Usiminas*

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização do método de determinação do teor de material particulado em gases de combustão, EPA<sup>1</sup> n° 5, em equipamentos industriais queimando combustíveis com presença de enxofre, deve ser feita com muito cuidado pois pode contabilizar, junto ao material particulado sólido coletado, uma solução concentrada de ácido sulfúrico, elevando em muito esse teor, como foi constatado a partir de medições realizadas em 2008 pelo IPT<sup>2</sup> e pela Tasqa<sup>3</sup> em gases de combustão de dois fornos de reaquecimento de placas da Usiminas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os gases de combustão de dois fornos de reaquecimento de placas, um de tiras a quente (F5) e um de chapas grossas (F2) foram monitorados durante três dias cada, em agosto de 2008, queimando ora somente gás (COG e BFG ou COG e LDG), ora somente óleo combustível ou uma combinação de óleo combustível e gás. A composição dos gases de combustão dos fornos foi monitorada pelo IPT (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO e O<sub>2</sub>) através de analisadores contínuos e determinações dos teores de material particulado (MP) e umidade dos gases foram realizadas pela TASQA, através do método 5 da EPA. Além disso, a TASQA também mediu teores de SO<sub>3</sub> dos gases de combustão, através do método 8 da EPA<sup>4</sup>. Os pontos de amostragem dos gases de combustão utilizados pelo IPT se situaram na base das chaminés e os pontos da TASQA a cerca de 30 metros do piso. A temperatura dos gases de combustão nos pontos de amostragem permaneceu sempre acima de 350 °C durante todos os períodos de monitoramento.

## 3 RESULTADOS

As médias dos teores dos gases monitorados durante os períodos de coletas de MP e SO<sub>3</sub> medidos pelo IPT e pela TASQA são apresentadas na Tabela 1. Na segunda coluna estão indicados os combustíveis utilizados nos fornos durante as coletas. Valores ajustados para 7% de O<sub>2</sub> são apresentados na Tabela 2.

A partir dos dados apresentados nessas Tabelas, observa-se que os teores de MP obtidos, empregando somente gás combustível nos fornos, ficaram acima, ou da mesma ordem de grandeza, dos teores medidos nas condições em que se empregou somente óleo combustível ou uma mistura de óleo combustível e gás.

Considerando que os gases utilizados na Usina passam por processos de limpeza, era de se esperar que os teores de MP, nas condições de operação queimando 100% gás combustível, fossem menores do que os obtidos com a queima de óleo combustível.

Além disso, as condições de combustão em fornos de reaquecimento de placas da Usiminas (temperaturas e tempos de residência elevados, relação vapor de nebulização/óleo combustível adequada, teor de oxigênio no interior dos fornos ligeiramente acima do estequiométrico etc.) eram muito favoráveis para uma baixa emissão de material particulado, mesmo queimando óleo combustível.

---

<sup>1</sup> U.S. Environmental Protection Agency (EPA); Method 5: Determination of Particulate Emissions from Stationary Sources

<sup>2</sup> Instituto de Pesquisas tecnológicas do estado de São Paulo S. A. - IPT

<sup>3</sup> TASQA Serviços Analíticos Ltda

<sup>4</sup> Method 8 – Determination of sulfuric mist and sulfur dioxide emissions for stationary sources

Determinações pontuais de índice de fuligem com o instrumento *smoke test* nos gases de combustão dos dois fornos, queimando óleo ou gás, sempre ficaram entre 0 e 1, e os filtros de amostragem de MP apresentaram coloração clara, indicando que o MP coletado nas amostragens tinha um baixo teor de coque e fuligem.

**Tabela 1.** Média dos teores de gases e MP base seca medidos durante as coletas<sup>(1)</sup>

Forno	Combustível	Coleta	Médias IPT na base chaminé					Medidas Tasqa	
			O2	CO2	SO2	NO	CO	SO3	MP
			(% Vol.)	(% Vol.)	(mg/Nm3)	(mg/Nm3)	(ppmv)	(mg/Nm3)	(mg/Nm3)
2	Óleo 2A	1	9,4	8,5	825	185	2,1	56,0	243,8
		2	7,7	9,7	907	207	2,1	42,4	308,4
		3	7,8	9,6	873	199	1,7	50,5	210,8
		Média	<b>8,3</b>	<b>9,2</b>	<b>868</b>	<b>197</b>	<b>2,0</b>	<b>49,6</b>	<b>254,3</b>
2	Gás COG + BFG	1	9,0	7,2	1308	184	3,1	50,5	357,5
		2	9,3	7,2	1200	166	3,1	61,3	302,3
		3	9,7	6,9	1135	207	3,1	53,8	466,6
		Média	<b>9,3</b>	<b>7,1</b>	<b>1215</b>	<b>186</b>	<b>3,1</b>	<b>55,2</b>	<b>375,5</b>
5	Gás COG+LDG	1	11,7	10,3	551	152	1,6	43	115,3
		2	11,7	10,8	462	171	1,0	47,4	116,7
		3	12,8	10,0	329	156	0,0	54,9	155,0
		Média	<b>12,1</b>	<b>10,4</b>	<b>447</b>	<b>160</b>	<b>0,9</b>	<b>48,4</b>	<b>129,0</b>
5	Óleo 2A+COG+LDG	1	11,4	8,7	554	207	0,5	37,8	63,0
		2	10,5	9,3	625	190	0,1	66,3	124,6
		3	10,3	9,5	631	190	0,0	65,5	147,9
		Média	<b>10,7</b>	<b>9,2</b>	<b>603</b>	<b>196</b>	<b>0,2</b>	<b>56,5</b>	<b>111,8</b>

**Tabela 2.** Valores da Tabela 1 corrigidos a 7% de O<sub>2</sub><sup>(1)</sup>

Forno	Combustível	Coleta	Médias IPT na chaminé					TASQA	
			O2	CO2	SO2	NO	CO	SO3	MP
			(% Vol.)	(% Vol.)	(mg/Nm3)	(mg/Nm3)	(ppmv)	(mg/Nm3)	(mg/Nm3)
2	Óleo 2A	1	7,0	10,2	992	223	3	67	293
		2	7,0	10,2	957	219	2	45	326
		3	7,0	10,2	927	212	2	54	224
		Média	<b>7,0</b>	<b>10,2</b>	<b>959</b>	<b>218</b>	<b>2,2</b>	<b>55,2</b>	<b>280,9</b>
2	COG+BFG	1	7,0	8,4	1526	214	4	59	417
		2	7,0	8,7	1433	198	4	73	361
		3	7,0	8,5	1401	255	4	66	576
		Média	<b>7,0</b>	<b>8,5</b>	<b>1453</b>	<b>223</b>	<b>3,7</b>	<b>66,2</b>	<b>451,2</b>
5	COG+LDG	1	7,0	15,6	829	229	2	65	174
		2	7,0	16,4	699	259	2	72	176
		3	7,0	17,0	560	264	0	93	263
		Média	<b>7,0</b>	<b>16,3</b>	<b>696</b>	<b>251</b>	<b>1,3</b>	<b>76,6</b>	<b>204,5</b>
5	Óleo 2A + COG + LDG	1	7,0	12,7	806	301	1	55	92
		2	7,0	12,4	830	252	0	88	165
		3	7,0	12,5	828	249	0	86	194
		Média	<b>7,0</b>	<b>12,5</b>	<b>821</b>	<b>267</b>	<b>0,3</b>	<b>76,3</b>	<b>150,4</b>

## 4 DISCUSSÃO

A hipótese aventada pelo IPT para explicar os valores encontrados foi a de ter havido a condensação e deposição de uma solução concentrada de ácido sulfúrico em água nos filtros de coleta de MP. O ácido sulfúrico formado na combustão de gases combustíveis, principalmente COG, seria devido à presença de H<sub>2</sub>S neles, uma vez que o sistema de lavagem de gases de coqueria da Usiminas não remove esse gás. Os gases BFG e LDG apresentam teores muito baixos de H<sub>2</sub>S, o que deve levar a uma redução na formação de ácido sulfúrico quando são misturados ao COG. Para corroborar essa hipótese, análises dos condensados separados nas operações de limpeza dos gases de combustão enviados para os analisadores contínuos, indicaram que eles eram ácidos e havia presença de íons SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

A partir dos dados do teor de SO<sub>3</sub> e umidade dos gases de combustão, ambos medidos pela TASQA, pode-se calcular a temperatura de orvalho de ácido sulfúrico dos gases de combustão - temperatura na qual, ao se resfriar os gases de combustão contendo vapor d'água e SO<sub>3</sub>, forma-se a primeira gota de uma solução concentrada de ácido sulfúrico em água - empregando a correlação definida em Haase e Borgmann,<sup>(2)</sup> apresentada a seguir.

$$T = 255,0 + 27,6 \cdot \log P_{H_2O} + 18,7 \cdot \log P_{SO_3} \quad (1)$$

onde: T = temperatura de orvalho da solução (°C);

P<sub>i</sub> = pressão parcial nos gases de combustão do componente i (kgf/cm<sup>2</sup>).

Essa equação é válida nas faixas de pressão:

$$\begin{aligned} 7 \cdot 10^{-2} \text{ kgf/cm}^2 < P_{H_2O} < 1 \text{ kgf/cm}^2 \\ 10^{-6} \text{ kgf/cm}^2 < P_{SO_3} < 2 \cdot 10^{-4} \text{ kgf/cm}^2 \end{aligned}$$

nas quais, segundo os autores, a precisão é da ordem de  $\pm 2$  °C.

Pode-se calcular a pressão parcial de SO<sub>3</sub> em kgf/cm<sup>2</sup> multiplicando-se o teor medido em mg/Nm<sup>3</sup> por  $2,79853 \cdot 10^{-7}$ . Esse número leva em conta o peso molecular do SO<sub>3</sub> e o volume ocupado por um grama mol desse gas nas CNTP (22,4 l). A pressão parcial do vapor d'água foi medida pela Tasqa durante as determinações de MP.

Maiores detalhes sobre a determinação da temperatura de orvalho, mecanismos de formação e condensação de ácido sulfúrico no interior de equipamentos de combustão, bem como formas de minimizar ou eliminar a sua formação, podem ser obtidos em Ushima et al.<sup>(3)</sup>

As temperaturas de orvalho de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, calculadas a partir da equação (1), são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Temperaturas de orvalho de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> calculadas a partir da equação (1) e dos teores de SO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O medidos

Forno	Combustível	Dia	Coleta	Teor SO <sub>3</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	P. parcial SO <sub>3</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	Teor H <sub>2</sub> O (vol.)	P. parcial H <sub>2</sub> O (kgf/cm <sup>2</sup> )	T. orvalho H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (oC)	MP (mg/Nm <sup>3</sup> )
2	Óleo 2A	17/jun/08	1	56,0	1,5672E-05	6,5%	6,5100E-02	132	244
			2	42,4	1,1866E-05	7,9%	7,9000E-02	132	308
			3	50,5	1,4133E-05	5,0%	5,0000E-02	128	211
			Média	49,6	1,3690E-05	6,5%	6,4700E-02	131,1	254,3
2	COG+BFG	20/jun/08	1	50,5	1,4133E-05	12,2%	1,2200E-01	139	358
			2	61,3	1,7155E-05	8,9%	8,9000E-02	137	302
			3	63,8	1,7855E-05	11,5%	1,1500E-01	140	467
			Média	58,5	1,6381E-05	10,9%	1,0867E-01	138,8	375,5
5	COG+LDG	23/jun/08	1	43,0	1,2034E-05	10,8%	1,0780E-01	136	115
			2	47,4	1,3265E-05	11,3%	1,1290E-01	138	117
			3	54,9	1,5364E-05	7,0%	7,0100E-02	133	155
			Média	48,4	1,3554E-05	9,7%	9,6933E-02	135,7	129,0
5	Óleo 2A + COG + LDG	24/jun/08	1	37,8	1,0578E-05	3,4%	3,4000E-02	121	63
			2	66,3	1,8554E-05	10,7%	1,0700E-01	140	125
			3	65,5	1,8330E-05	9,8%	9,8000E-02	139	148
			Média	56,5	1,5821E-05	8,0%	7,9667E-02	133,2	111,8

No método 5 da EPA a filtragem dos gases é feita a temperaturas em torno de 120°C e, como pode ser observado na Tabela 3, todas as temperaturas de orvalho de ácido sulfúrico calculadas ficaram acima de 120°C. Dessa forma, se as temperaturas de orvalho calculadas estiverem corretas, em todas as amostragens de MP houve a deposição de gotículas de solução concentrada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nos filtros. Coincidentemente, a amostragem que apresentou a menor temperatura de orvalho (121°C) também apresentou o menor teor de MP.

Para confirmar a hipótese de deposição de ácido sulfúrico, a Usiminas contratou posteriormente a medição de MP nos dois fornos, queimando 100% gás, pelo método 17 da EPA, cujos resultados são apresentados na Tabela 4. Nesse método, a filtragem é feita na temperatura dos gases de combustão (o elemento filtrante e o suporte ficam imersos na corrente de gases) que, no caso dos fornos da Usiminas, ficaram em torno de 400°C, bem acima da temperatura de orvalho de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nessa condição, todo o material coletado no filtro foi somente particulado sólido.

**Tabela 4.** Teores de MP nos fornos 2 e 5 medidos via método 17 da EPA

Forno	Combustível	Dia	Coleta	MP (mg/Nm <sup>3</sup> )
2	Óleo 2A	23/out/09	1	16,7
2	Óleo 2A	23/out/09	2	38,8
5	Óleo 2A+COG+BFG	24/out/09	1	9,3

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pelo método 17<sup>1</sup> da EPA, apresentados na Tabela 4, confirmaram as hipóteses levantadas de deposição de uma solução concentrada de

<sup>1</sup> Method 17 – Determination of particulate emissions for stationary sources (in-stack filtration methods)

ácido sulfúrico em água nos filtros utilizados no método 5 da EPA e que o efeito é marcante nos fornos de reaquecimento de placas, uma vez que as novas medições realizadas levaram a uma redução de cerca de 90 % no teor de MP, nos dois fornos.

Dessa forma, a utilização do método 5 da EPA para a determinação de material particulado em equipamentos de combustão em geral, quando se utiliza combustíveis contendo compostos de enxofre, sejam eles gasoso, líquidos ou sólidos, pode levar a erros significativos, tanto em termos de legislação ambiental como de interpretação das suas causas. Por exemplo, uma das ações que se poderia tomar em função somente dos resultados iniciais obtidos, seria a instalação de um sistema de abatimento de MP, o que, como se demonstrou nesse caso, seria totalmente inadequado.

Os resultados obtidos também reforçam a necessidade e a importância de se definir previamente com os órgãos ambientais as metodologias mais adequadas para a determinação de MP, evitando penalizações indevidas.

### **Agradecimentos**

Agradecemos a todo o corpo técnico da Usiminas das áreas de tiras a quente e chapas grossas que colaborou intensivamente e de forma pró-ativa na programação e execução das monitorações, ao Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento da Usiminas que efetuou análises de gases combustíveis, óleo combustível, análises microscópicas do MP coletado e análise de condensados e ao pessoal de IGA, que coordenou e gerenciou o trabalho de monitoração.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 USHIMA, A. H.; "Investigação da emissão de poluentes atmosféricos nos fornos da área de laminação a quente da Usiminas"; Relatório técnico IPT N° 106106-205, agosto 2008
- 2 HAASE, V. R. e BORGMANN, H. W. "Präzisionsmessungen zur Ermittlung von Säure taupunkten"; Institut für physikalische Chemie der T. H. Aachen; Korrosion; 1961; vol. 15; p: 47-49.
- 3 USHIMA, A. H.; PIKMAN, B.; SZLAK, A. M.; PARDOS, A. J. L.; "H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Mecanismos de Formação e Condensação em Caldeiras"; Secretaria de Tecnologia Industrial do MIC; junho de 1986; 52 pg.