

# REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE SO<sub>2</sub> NA CHAMINÉ 1 DA COQUERIA DA ARCELORMITTAL TUBARÃO<sup>1</sup>

Giulliany Nardoto Moraes<sup>2</sup>  
Ricardo José da Silva<sup>3</sup>  
Fernanda Passamani<sup>4</sup>  
Sérgio Henrique Nilo<sup>5</sup>

## Resumo

O presente trabalho apresentará, de maneira sucinta, o fluxograma de uma planta de tratamento de gás de coqueria, que em Novembro de 2010 recebeu uma nova unidade operacional chamado Sistema Claus, responsável pela dessulfuração dos vapores amoniacais provenientes das colunas de destilação de amônia. O objetivo principal do trabalho é mostrar a redução das emissões de SO<sub>2</sub> na chaminé 1 da coqueria da ArcelorMittal Tubarão após o *start-up* do sistema, através da comparação dos resultados obtidos no ano de 2010 e no primeiro trimestre de 2011.

**Palavras-chave:** Dessulfuração; Redução SO<sub>2</sub>.

## REDUCING SO<sub>2</sub> EMISSIONS AT ARCELORMITTAL TUBARÃO COKE PLANT CHIMNEY 1

## Abstract

This paper will present, briefly, the flow chart of a coke oven gas treatment plant, which in November 2010 received a new operating unit called Claus System, responsible for the ammonia vapors desulfurization from the ammonia distillation. The aim of this paper is to show the reduction of SO<sub>2</sub> emissions in the ArcelorMittal Tubarão coke plant stack 1 after start-up of the system by comparing the results obtained in 2010 and first quarter of 2011.

**Key words:** Dessulfurization; SO<sub>2</sub> Reduction.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 12º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12 a 26 de setembro de 2011, Vila Velha, ES.

<sup>2</sup> Engenheira de Produção em Metalurgia e Materiais – ArcelorMittal Tubarão.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista – ArcelorMittal Tubarão.

<sup>4</sup> Bacharel em Biologia – ArcelorMittal Tubarão.

<sup>5</sup> Operador do Tratamento de Gás – ArcelorMittal Tubarão.

## 1 INTRODUÇÃO

O gás de coqueria é obtido através da destilação de uma mistura de carvões, a destilação ocorre através do aquecimento indireto desta mistura a qual a ser aquecida libera matéria volátil presente no carvão, formando o coque.

O gás proveniente deste processo é composto por principalmente  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO$  que o torna um excelente combustível, mas em contra partida para sua utilização é necessário a redução da concentração de seus contaminantes como  $H_2S$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ , naftaleno, BTX, sólidos em suspensão e outros.

O gás produzido é succionado por exaustores e conduzido para a planta de tratamento de gás. Ao deixar o forno, o gás está a uma temperatura elevada ( $600^\circ C - 700^\circ C$ ), sofre um primeiro resfriamento pela aspersão com licor amoniacal, passando a uma temperatura entre  $79^\circ C$  e  $83^\circ C$ , condensando a maior parte do vapor de água e do alcatrão (cerca de 85%), que são arrastados pela corrente líquida ao longo do fundo da tubulação e levados ao tanque de decantação, onde se faz uma separação por gravidade, do alcatrão e do licor amoniacal.<sup>(1)</sup>

O gás, após passar pelo separador de líquido/gás segue em direção aos resfriadores primários, onde sua temperatura é reduzida para aproximadamente  $20^\circ C$ , em seguida o gás de coqueria segue para os precipitadores eletrostáticos, onde pela ação do campo eletrostático, são retidas 99,8% das partículas de alcatrão em suspensão no gás. Saindo dos precipitadores o gás de coqueria passa pelo absorvedor de amônia, onde a amônia é retida através da lavagem direta e contínua com água destilada. Durante a absorção da amônia pela água destilada, também é absorvido o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ). A próxima etapa de tratamento é o absorvedor de naftaleno, onde é lavado com óleo diesel, para que seja absorvido aproximadamente 80% do naftaleno contido no gás. Após o tratamento, o gás segue para os exaustores através do qual é encaminhado em parte para as baterias de fornos de coque e em parte para o gasômetro, de onde será enviado para consumo das outras unidades da usina.

A mistura água amoniacal e alcatrão passa pelos decantadores de alcatrão, onde ocorre a separação da água amoniacal, do alcatrão e da borra de alcatrão. A borra de alcatrão segue para a parte inferior do alcatrão por gravidade, sendo drenada para caçambas e enviada para o pátio de carvão, retornando para o processo. A separação da água amoniacal e do alcatrão é feita por densidade onde a água amoniacal que está no topo terá como destino o tanque de recebimento, denominado TK-0101, e o alcatrão, que se encontra no meio do decantador, terá como destino o tanque de recebimento, denominado TK-0102. Parte da água amoniacal dos decantadores retornará para os coletores das baterias. Do tanque intermediário TK-0102, o alcatrão é transferido através de bombas para os tanques de estocagem. Do tanque intermediário TK-0101, a água amoniacal é bombeada para o tanque de estocagem, denominando TK-0105, e posteriormente, será tratado na coluna de destilação de amônia denominada K-1701D. Depois ser tratado no processo de destilação, o licor amoniacal destilado segue para a planta de tratamento biológico para o enquadramento do efluente de acordo com o Conama.<sup>(2)</sup>

A água amoniacal utilizada na coluna de destilação, denominada K-1701C provém de um circuito fechado, isto é, ela entra no processo de destilação de amônia e após ser destilada, segue para o processo de absorção de amônia, onde fará a lavagem do COG. Após o processo de absorção, a água com uma concentração elevada de amônia livre será armazenada no tanque, denominado TK-1501, assim fechando o circuito.



quebra do  $H_2S$  em  $H_2$  e S líquido através de um processo termo-catalítico. Com esta tecnologia não seria necessário a utilização de nenhum insumo químico e nenhuma geração de resíduos. O enxofre produzido seria comercializado e o gás gerado na quebra da amônia seria recirculado e utilizado dentro da usina.

O controle das emissões de  $SO_2$  originadas na Coqueria da ArcelorMittal Tubarão foi fruto da negociação junto aos órgãos ambientais Estadual e Municipal, bem como da sociedade através da audiência pública quando da elaboração do EIA/RIMA da fase de expansão da produção para 7,5 Mt/ano, em 2003/2004.

O resultado dessa negociação foi o compromisso de instalação de um sistema de dessulfuração dos vapores amoniacais na Coqueria da ArcelorMittal Tubarão, através primeiramente, de uma condicionante presente na Licença de Instalação (LI n° 104/2004), sendo dado continuidade na condicionante presente na Licença de Operação (LO n° 282/2008).

Após uma série de visitas técnicas realizadas em diversas empresas do Grupo ArcelorMittal pelo mundo, foi escolhida, com anuência do Órgão Ambiental Estadual, a tecnologia mais adequada a Coqueria ArcelorMittal Tubarão.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Definição da Tecnologia

Antes da implantação do sistema Claus realizou-se um levantamento dos principais pontos a serem levantados para a definição da melhor tecnologia a ser implantada na ArcelorMittal Tubarão. Os pontos foram:

- tecnologia consolidada e já aplicada com sucesso em outras unidades;
- pouca ou nenhuma utilização de produtos químicos;
- pouca ou nenhuma geração de resíduos, efluentes ou emissões; e
- eficiência apropriada com as expectativas de redução de emissões.

Após o estudo, definiu-se que a tecnologia de quebra dos gases através do sistema Claus seria a melhor opção a ser implementada na ArcelorMittal Tubarão. Uma vez que optando por esta tecnologia, não seria necessário nenhum insumo para a operação da planta e nenhum resíduo, emissão ou efluente seria gerado.

O fornecedor da tecnologia escolhido foi a uma empresa alemã especialista em engenharia na área de coqueria. Para a redução dos custos de implementação do projeto e preservação no *know-how* do fornecedor, a contratação do projeto foi dividida nas seguintes partes: Engenharia básica, engenharia detalhada dos elementos de *know-how* e itens de *know-how* (queimador, analisadores de  $H_2S$  e  $SO_2$ , resfriador de gás do processo e catalisadores), sendo esse último item de fornecimento exclusivo da detentora da tecnologia. A parte de construção civil, montagem elétrica e mecânica e fornecimento de itens comuns (como vigas e tubulações) foram contratados no Brasil. Com isso foi possível preservar o conhecimento da tecnologia do fornecedor e ainda reduzir o custo de implementação utilizando os materiais e mão de obra disponível no Brasil.

O cronograma inicial planejado de implementação do projeto foi de 18 meses e o realizado foi de 20 meses.

O investimento final do projeto fechou dentro do planejado.

## 2.2 Inserção do Novo Processo

A planta de tratamento de gás de coqueria da ArcelorMittal Tubarão antes da implementação do sistema dessulfuração ser implementado (Figura 2), trabalhava com dois circuitos de licor amoniacal. Um circuito fechado de lavagem de gás e destilação da água para reaproveitamento e um circuito aberto para tratamento da água produzida no processo de produção do coque.

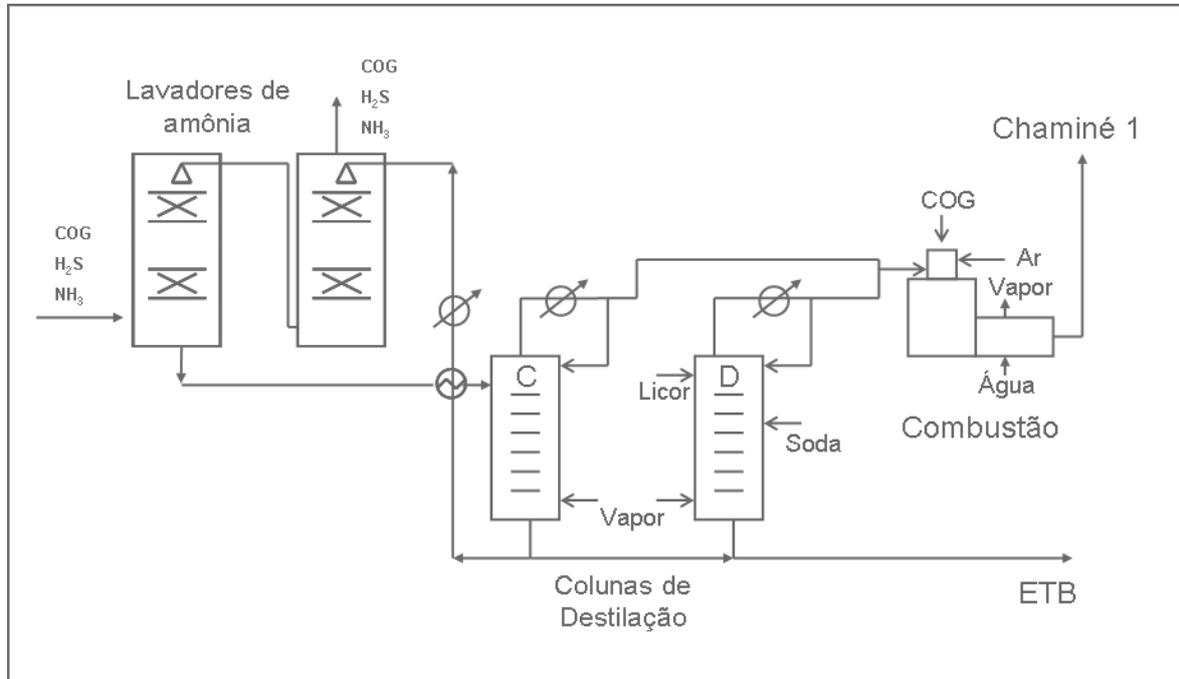


Figura 2. Fluxo do sistema de remoção de amônia do COG.

A água do processo de produção do coque é rica em amônia fixa e é destilada na Coluna de Destilação K1701D com a injeção de vapor e soda cáustica. A soda tem a função de liberar a amônia fixa. O teor de H<sub>2</sub>S na água de produção representa aproximadamente 20% do total de enxofre destilado nas duas colunas. Após a destilação, a água destilada é enviada para a planta de tratamento biológico para ser enquadrada dentro das legislações ambientais cabíveis antes de ser direcionada para o efluente da usina.

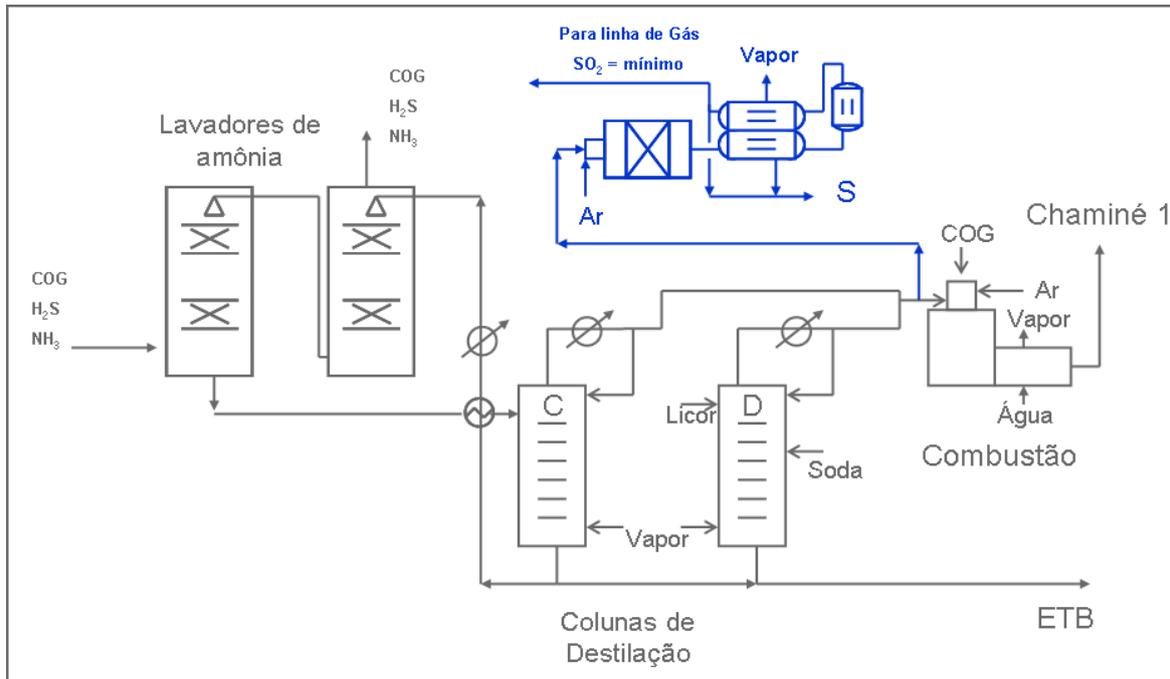
A água de lavagem do gás de coqueria é rica em amônia livre e é destilada na Coluna de Destilação K1701C. Durante a lavagem do gás com água, ocorre a absorção de amônia e também a absorção de H<sub>2</sub>S. O H<sub>2</sub>S absorvido na lavagem do gás de coqueria representa aproximadamente 80% do enxofre destilado nas colunas de destilação.

O vapor de amônia produzido nas duas colunas de destilação, até então era incinerado, na caldeira de amônia e o calor da queima aproveitado para geração de vapor. Como o vapor de amônia destilado também contém o H<sub>2</sub>S, o qual também é extraído da água pela destilação, o produto da combustão deste vapor também contém SO<sub>2</sub>.

Devido à chaminé 1 da coqueria ser fisicamente próxima a planta de combustão de amônia, os fumos do processo eram, até então, direcionados para esta chaminé. Desta maneira, a massa de SO<sub>2</sub> formada durante a queima do vapor de amônia era responsável por grande parte da emissão da Chaminé 1.

O processo de dessulfuração dos vapores amoniacais entrou em operação para a substituição do antigo processo de incineração. Com o novo sistema, uma parte do vapor de amônia é queimado para a produção da energia necessária no processo e o restante é quebrado, assim a amônia ( $\text{NH}_3$ ) passa a nitrogênio e hidrogênio e o  $\text{H}_2\text{S}$  produz hidrogênio e enxofre elementar. A fase gasosa contém poder calorífico e pode ser reaproveitado e o enxofre produzido pode ser comercializado.

A Figura 3 mostra o fluxo do sistema de remoção de amônia do COG após a inclusão do sistema de dessulfuração de vapores amoniacais.



**Figura 3.** Fluxo do sistema de remoção de amônia do COG após a inclusão do sistema de dessulfuração de vapores amoniacais. Fonte: ArcelorMittal Tubarão.

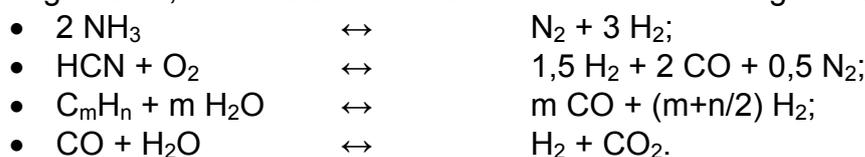
### 2.3 Descrição do Processo de Dessulfuração de Vapores Amoniacaís (Sistema Claus)

Os vapores de amônia (contendo  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$ , além de constituintes orgânicos como BTX, fenóis voláteis, etc.) são alimentados na Unidade Dessulfuração de Vapores Amoniacaís (Sistema Claus).

Antes de os vapores serem admitidos ao estágio catalítico do processo Claus (reator Claus), eles devem ser tratados em um estágio de pré-craqueamento de maneira que a formação de fuligem ou de sal no sistema de recuperação de enxofre seja evitada.

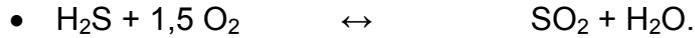
O estágio de pré-craqueamento está disposto horizontalmente no forno. O estágio de craqueamento trabalha de acordo com o princípio de uma reação catalítica auxiliada por água vaporizada, com componentes interferentes como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$  e hidrocarbonetos sendo convertidos com o auxílio de um catalisador (níquel).

Analogamente, a conversão ocorre de acordo com as seguintes equações principais:

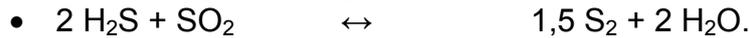


O sistema opera em uma faixa de temperatura de 1.000°C a 1250°C. O equilíbrio de calor é controlado por uma oxidação parcial com ar.

O estágio catalítico de craqueamento é seguido do estágio térmico do processo Claus, onde um terço do H<sub>2</sub>S é oxidado pela injeção de ar (secundário) ao SO<sub>2</sub>. Conforme a reação a seguir:



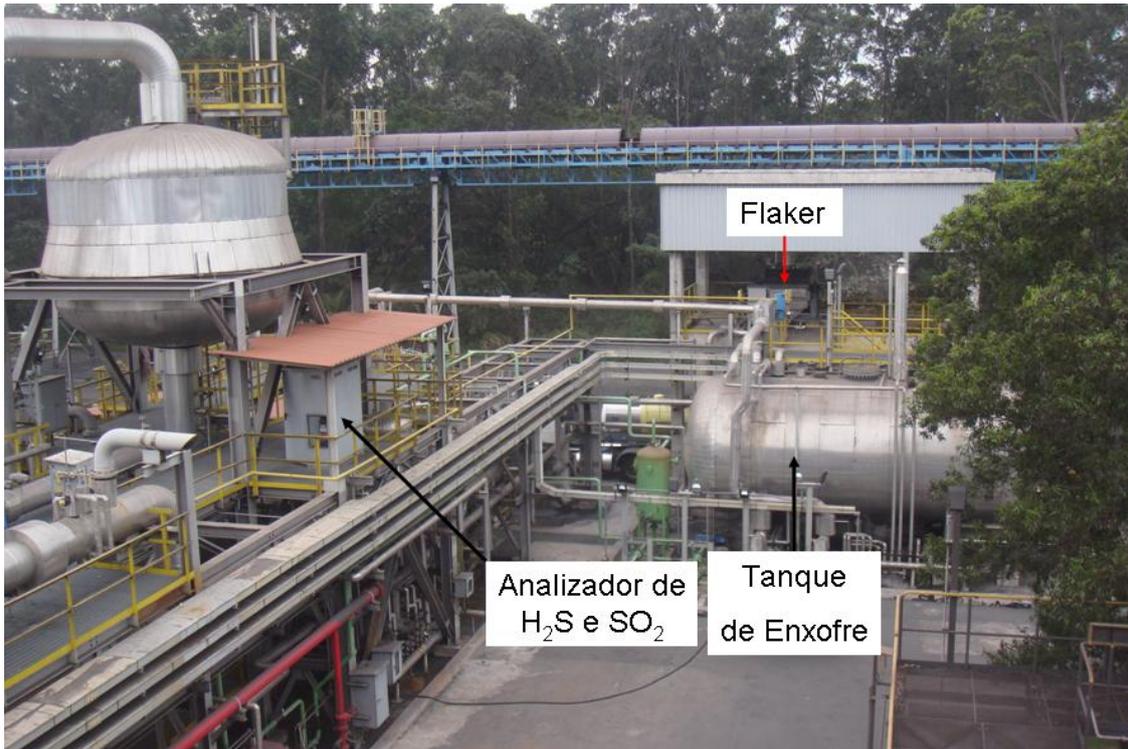
A adição de ar secundário é controlada via analisador de H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub>, instalado dentro da linha de gás de saída. A experiência prática tem mostrado que este controle resultará num consumo quase total do SO<sub>2</sub>, assim maximizando taxa de conversão. O SO<sub>2</sub> formado então reage com o restante de H<sub>2</sub>S, formando enxofre elementar de acordo com a seguinte reação:



Essas reações acontecem no forno Claus e no reator Claus situado posteriormente ao fluxo. As Figuras 4 e 5 mostram uma visam geral da planta de Dessulfuração dos Vapores Amoniacais.



**Figura 4.** Vista geral da Planta de Dessulfuração de Vapores Amoniacais.



**Figura 5.** Vista geral da Planta de Dessulfuração de Vapores Amoniacais lado do tanque de enxofre.

Na seqüência do fluxo, depois do estágio térmico do Claus, o gás é resfriado no resfriador de gás de processo passando por tubos refrigerados por água desmineralizada. Para condensar o enxofre que foi formado no estágio térmico, a temperatura do gás de processo nos tubos deve estar abaixo de 150°C. Dessa forma, vapor de baixa pressão (2,5 bar abs) é produzido.

Antes de o gás de processo deixar o resfriador, o enxofre condensado é separado do gás e alimentado ao tanque intermediário de enxofre, via Selo Pote de enxofre.

Uma temperatura de aproximadamente 200°C é exigida como temperatura de entrada no estágio catalítico do processo Claus. Essa temperatura é alcançada ao se misturar parte do fluxo quente que passa pelo “tubo central” do resfriador de gás de processo com o fluxo que sai do feixe de tubos de refrigeração. O controle do fluxo interno de gás quente necessário é realizado por um dispositivo estrangulador disposto na extremidade do “tubo central”.

O gás do processo Claus, que saiu do estágio catalítico, é resfriado até aproximadamente 145°C para condensar o enxofre. O condensador é integrado a porção superior do Resfriador de gás de processo.

O gás de saída ainda contém H<sub>2</sub>S e quantidades mínimas de SO<sub>2</sub> e enxofre elementar. O gás residual é adicionado ao gás de coqueria na linha principal de gás. Alternativamente, o enxofre líquido pode ser bombeado para a unidade floculadora para produzir enxofre sólido. A produção de enxofre da planta é de aproximadamente 3 toneladas por dia.

Todas as tubulações para enxofre líquido são encamisadas com vapor. Para manter a temperatura correta evitando a solidificação ou viscosidade muito alta do enxofre líquido.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como o sistema de Claus não produz nenhum tipo de emissão. Todo gás produzido é retornado para o processo para ser consumido como combustível e na geração de energia elétrica. Assim já era esperado que assim que a planta iniciasse a operação, a concentração de SO<sub>2</sub> na chaminé 1 reduziria drasticamente.

O gráfico da Figura 6 foi gerado no dia do start up da planta e mostra uma redução de aproximadamente 1.400 mg/Nm<sup>3</sup> para aproximadamente 300 mg/Nm<sup>3</sup> na emissão de SO<sub>2</sub> logo após o *start up*, ou seja, houve uma redução de 88% da emissão de SO<sub>2</sub> na chaminé 1 da coqueria.

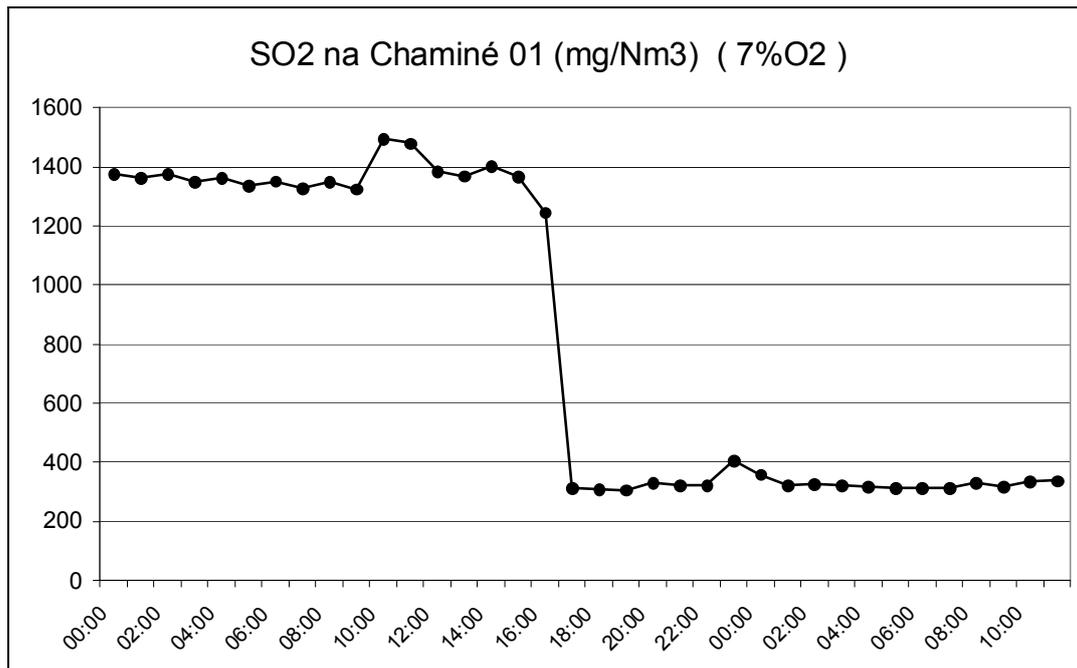
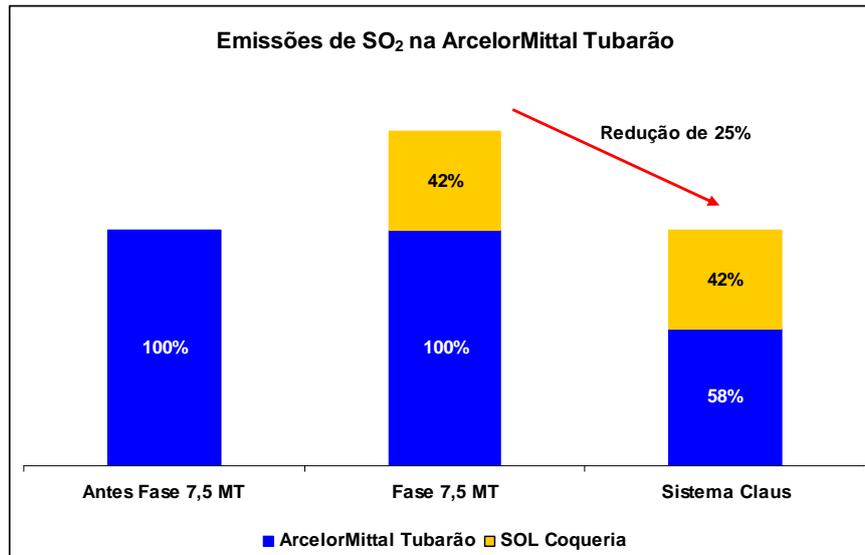


Figura 6. Gráfico de concentração de SO<sub>2</sub> na chaminé 1 da coqueria da ArcelorMittal Tubarão.

Avaliando a emissão de SO<sub>2</sub> na ArcelorMittal Tubarão como um todo, a redução foi da ordem de 25%. Para elevação capacidade de produção de aço de 5 para 7,5 Mt foi necessário a implantação de uma outra coqueria na ArcelorMittal Tubarão. Com esta implantação houve um aumento de 42% na emissão de SO<sub>2</sub> de toda a empresa. Após a implantação do Sistema Claus o aumento de 42% foi deduzido, ou seja, a emissão voltou a ser a como antes da implantação do projeto de aumento de capacidade de produção. A Figura 7 apresenta os dados de redução da emissão de SO<sub>2</sub> em toda a empresa.



**Figura 7.** Gráfico de SO<sub>2</sub> na ArcelorMittal Tubarão

Esses números significam o total enquadramento da chaminé 1 da Coqueria nos limites da legislação ambiental (< 800 mg/Nm<sup>3</sup>) e o cumprimento da condicionante da Licença de Operação (LO n° 282/2008).

#### 4 CONCLUSÃO

A implantação do sistema Claus na planta do tratamento de gás da ArcelorMittal Tubarão além de contribuir consideravelmente na redução da emissão de SO<sub>2</sub>, não gerou nenhum novo efluente ou emissão e trouxe para a empresa a geração de um novo co-produto, agregando mais um valor a etapa de produção de coque.

#### REFERÊNCIAS

- 1 ARAUJO, Luiz Antônio de. Manual de siderurgia. 2 Ed. São Paulo: Editora Arte e Ciência, 2005, v.1.
- 2 ROCHA, Rafael Rocha da. Estudo de caso sobre a redução do consumo de água industrial no processo da coqueria na ArcelorMittal Tubarão. 2008. 82 páginas. Monografia apresentada ao programa de graduação em Engenharia de Produção. UVV. Vila Velha: 2008.