

CETESB	DUTOS E CHAMINÉS DE FONTES ESTACIONÁRIAS DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE REDUZIDO TOTAL (ERT) Método de ensaio	L9.227 MAR/93
--------	---	----------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Documentos complementares.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	2
5 Ensaio.....	3
6 Resultados.....	9
ANEXO Verificação da eficiência do equipamento.....	13

1 OBJETIVO

Esta Norma prescreve o método de determinação de enxofre reduzido total no fluxo gasoso de dutos e chaminés de fontes estacionárias provenientes de caldeiras de recuperação, fornos de cal e tanques de dissolução das fábricas de pasta Kraft.

2 DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- L9.221 - Determinação de pontos de amostragem em duto ou chaminé de fontes estacionárias - Procedimento
- L9.222 - Dutos e chaminés de -fontes estacionárias - Determinação da velocidade e vazão dos gases - Método de ensaio.
- L9.223 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso - Método de ensaio
- L9.224 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Determinação da umidade dos efluentes - Método de ensaio
- E16.030 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Calibração dos equipamentos utilizados na amostragem de efluentes Método de ensaio
- L9.233 - Dutos e chaminés de -fontes estacionárias - Determinação de sulfeto de hidrogênio - Método de ensaio

3 DEFINICOES

3.1 Para os efeitos desta Norma incluem-se dentre os compostos de Enxofre Reduzido:

- Sulfeto de hidrogênio (H_2S)r metil mercaptona (H_3C-S-H), dimetil sulfeto ($H_3C C-S-CH_3$), dimetil dissulfeto ($H_3C-S-S-CH_3$).

4 APARELHAGEM

4.1 Sonda provida de termopar e de sistema de aquecimento que evite a condensação de vapor durante a amostragem.

4.2 Porta filtro dotado de sistema de aquecimento capaz de manter a temperatura em $120 \pm 10^\circ\text{C}$ durante todo o período de amostragem.

4.3 Borbulhadores

4.3.1 Três borbulhadores, com capacidade volumétrica de 300 ml cada utilizados para pré-absorção de dióxido de enxofre (SO_2).

4.3.2 Três borbulhadores, com capacidade volumétrica de 50 ml cada, para absorção do dióxido de enxofre (SO_2) proveniente da oxidação térmica dos compostos de enxofre reduzido.

4.4 Tubo de combustão

Um tubo de quartzo com câmara de combustão com as seguintes dimensões aproximadas: diâmetro interno de 25 mm, comprimento de 300 mm, extremidades com 6 mm de diâmetro interno e 150 mm de comprimento com a finalidade de manter as conexões de teflon em temperatura ambiente.

4.5 Forno de combustão

O forno deve possuir uma câmara com dimensões suficientes para conter o tubo de combustão e um termostato para mantê-la a uma temperatura de $800 \pm 100^\circ\text{C}$.

4.6 Termômetro cuja menor divisão seja de 1°C .

4.7 Tubo com sílica gel, com indicador de umidade, com granulometria de 1,0 a 3,4 mm (aproximadamente 16 a 6 mesh).

4.8 Válvula de agulha para controle de fluxo.

4.9 Bomba de vácuo.

4.10 Rotâmetro (ou medidor equivalente) para vazões em torno de $2\ 000\ \text{cm}^3/\text{min}$.

4.11 Gasômetro seco provido de um termômetro na entrada e outro na saída cuja menor divisão seja de 1°C .

4.12 Barômetro com menor divisão de 266,6 Pa (2 mmHg).

4.13 Banho de gelo picado ou outro sistema de resfriamento equivalente.

4.14 Cronômetro.

4.15 Vacuômetro com fundo de escala de 101 325 Pa (760 mmHg).

4.16 Tanque homogeneizador.

4.17 Aparelhagem para preparação e análise da amostra

4.17.1 Proveta de 100 mL.

4.17.2 Pissetes.

4.17.3 Frascos de polietileno 250 mL para armazenar as amostras dos borbulhadores.

4.17.4 Pipetas volumétricas de 5 mL, 20 mL e 25 mL.

4.17.5 Balões volumétricos de 100 mL e 1 000 mL.

4.17.6 Buretas de 25 e 50 mL.

4.17.7 Erlenmeyers de 250 mL e 500 mL.

4.17.8 Frasco conta-gotas para adicionar o indicador.

Nota: Todo o material deve ser compatível com a corrosividade e temperatura do meio. Por exemplo teflon, para os itens 4.1, 4.2 e 4.3.1.

4.18 Tubo com carvão ativado.

5 ENSAIO

5.1 Representatividade da amostragem

É necessário que a amostragem seja representativa das condições de operação da fonte de emissão. Deve-se então efetuar pelo menos duas determinações de Compostos de Enxofre Reduzidos. A amostragem deve ser considerada representativa se os resultados obtidos em cada amostra não forem discrepantes entre si.

5.2 Sensibilidade e precisão do método

5.2.1 Sensibilidade

O limite inferior de detecção do método é de 0,1 ppm de SO₂ quando amostrado 2 L/min por 3 horas e 0,3 ppm quando amostrado 2 L/min por 1 hora.

O limite superior de detecção do método geralmente excede os níveis encontrados nas fontes amostradas.

5.2.2 Precisão

Desvios padrões de 2,0 e 2,6 % foram obtidos em amostragens respectivamente de 1 e 3 horas em caldeiras de recuperação.

5.3 Interferentes

Outros compostos de enxofre reduzido além dos regulamentados pelos padrões de emissão quando presentes podem ser determinados por este método. Portanto o COS (sulfeto de carbonila), que é parcialmente oxidado a SO₂ pode estar presente na saída da chaminé do forno de cal e neste caso poderá ser um interferente positivo.

Material particulado presente no gás da chaminé do forno de cal (principalmente carbonato de cálcio), pode causar um desvio negativo no resultado, caso ele alcance a solução tampão de citrato, o que provocará uma elevação no pH e o H₂S será absorvido antes da oxidação. Além disso, se o carbonato de cálcio alcançar os impinges de peróxido

de hidrogênio, o cálcio precipitará o íon sulfato. O uso apropriado do filtro de particulado eliminará este interferente.

5.4 Reagentes

Todos os reagentes deverão ser de grau P.A.

5.4.1 Água destilada desionizada.

5.4.2 Isopropanol.

5.4.3 Solução tampão de citrato - dissolva 300 g de citrato de potássio (ou 284,9 g de citrato de sódio) e 41 g de ácido cítrico anidro avolumando para 1 000 ml com água destilada desionizada. Ajustar o pH da solução entre 5,4 e 5,6 com citrato de potássio ou ácido cítrico.

5.4.4 Peróxido de hidrogênio a 3X em massa. Diluir de peróxido de hidrogênio a 30% para 1 000 ml com água desionizada.

Nota: Este reagente deve ser recém-preparado e protegido da luz e calor.

5.4.5 Indicador Torina [sal dissódico do ácido 1 - (o-arsenofelinazo)-2-naftol-3,6-dissulfônico] a 0,2% - dissolver 0,2g do sal em 100 ml de água destilada desionizada.

5.4.6 Ácido sulfúrico 0.01 N - padronizado.

Diluir 0,3 ml de H₂SO₄ concentrado em água destilada desionizada e completar o volume para 1 000 ml em balão volumétrico. Agitar. Padronizar com solução de carbonato de sódio ou hidróxido de sódio padronizado com ftalato de potássio (padrão primário).

5.4.7 Perclorato de bário 0,01 N.

Dissolver 1,95 g de perclorato de bário - Ba (ClO₄)₂ . 3H₂O em 200 mL de água destilada desionizada e diluir a 1 000 mL com isopropanol 100%. Como alternativa pode ser utilizado cloreto de bário, dissolvendo 1,22 g de cloreto de bário (BaCl₂ . 2H₂O) como descrito anteriormente. A solução deve ser padronizada como segue:

- pipetar 25 mL de H₂SO₄ 0,01 N padronizado para um Erlenmeyer de 250 mL
- adicionar 100 mL de isopropanol 100% e 2 a 4 gotas de solução de indicador torina
- titular com a solução de perclorato de bário 0,01 N até a mudança de coloração do indicador para rosa
- realizar uma prova em branco

5.4.8 Cilindros de H₂S.

5.5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.5.1 Preparação dos equipamentos para amostragem

5.5.1.1 Antes de iniciar a amostragem, verificar se a mesma foi calibrada conforme Norma Complementar E16.030 e Anexo.

5.5.1.2 Colocar 100 mL da solução tampão de citrato nos dois primeiros borbulhadores do sistema de pré-absorção de SO_2 e deixar o terceiro vazio. Localizar o sistema o mais próximo possível do porta-filtro.

5.5.1.3 Colocar 20 mL de Peróxido de Hidrogênio a 3% nos dois primeiros borbulhadores do sistema de absorção de SO_2 e deixar o terceiro vazio; colocar sílica gel no tubo secante.

5.5.1.4 Montar a aparelhagem como mostra a Figura 1.

5.5.1.5 Manter os dois sistemas, pré-absorção e absorção de SO_2 em banho de gelo.

5.6 Coleta da amostra

5.6.1 Antes de iniciar a coleta, purgar o sistema, conectando os lavadores de pré-absorção de SO_2 ao tubo secante de sílica gel (conforme mostra na Figura 2), com uma vazão de 2,0 L/min durante 10 minutos.

5.6.2 Ligar o forno de combustão, mantendo sua temperatura à $800 \text{ C} \pm 100^\circ\text{C}$.

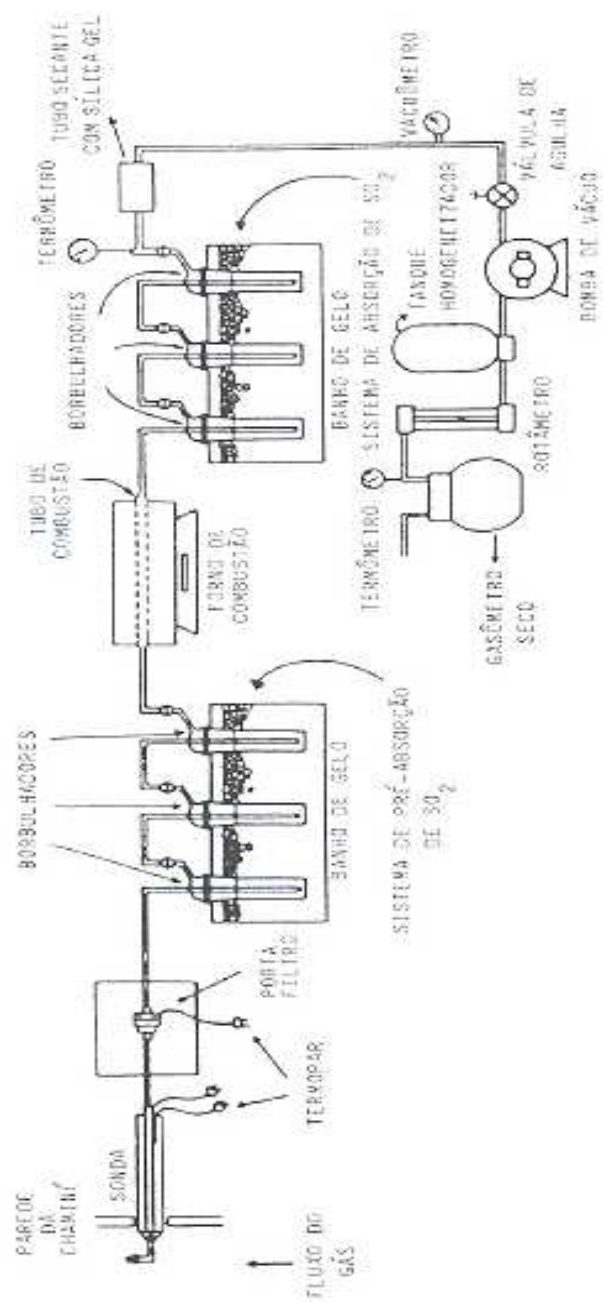


FIGURA 1 - Trem de amostragem

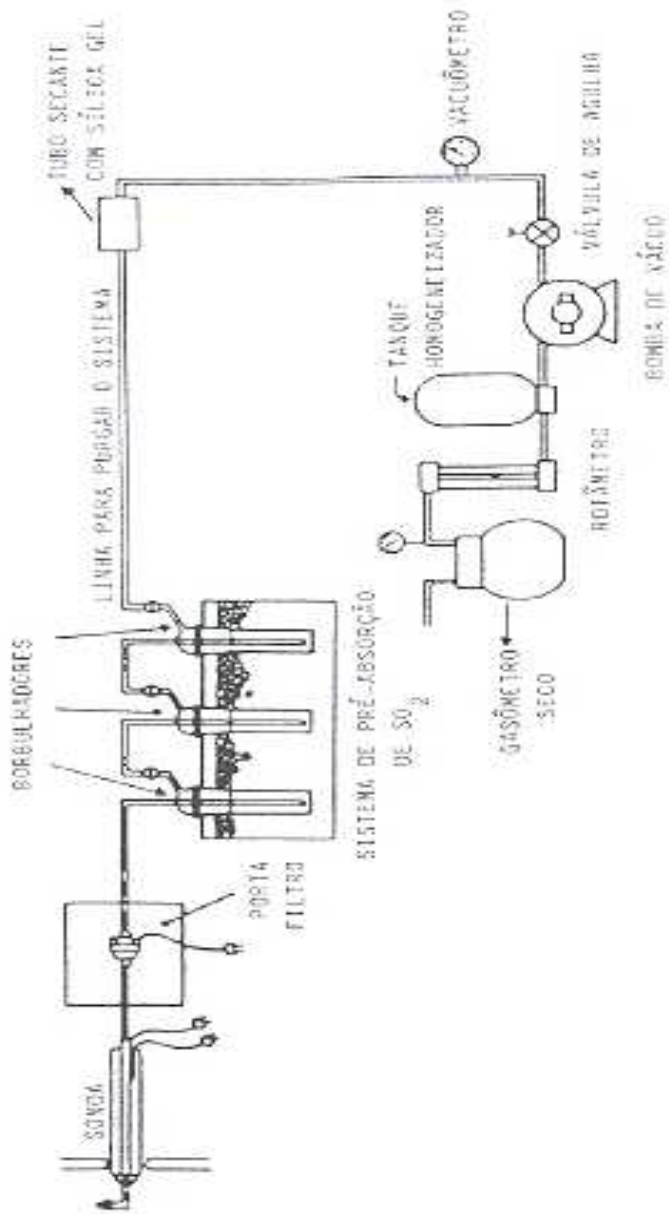


FIGURA 2 - Purga do sistema

5.6.3 Ligar o sistema de aquecimento da sonda e do porta-filtro, mantendo-o a uma temperatura que evite a condensação de água.

5.6.4 Teste de uma depressão fechar a entrada da sonda e produzir uma depressão de pelo menos 33.330 Pa (250 mmHg). A taxa de vazamento não deve exceder a 2% da vazão da coleta. Abrir cuidadosamente a entrada da sonda e desligar a bomba.

5.6.5 Anotar a leitura inicial do gasômetro seco e a pressão atmosférica.

5.6.6 Posicionar a sonda no centro da secção transversal da chaminé, ou a uma distância mínima de 1 metro da parede da chaminé.

5.6.7 Ligar a bomba e ajustar o fluxo da coleta a constante de $2,0 \pm 0,2$ L/min, manter nesta vazão no mínimo durante 60 minutos e no máximo 180 minutos.

5.6.8 A cada 5 minutos anotar o volume e a temperatura do no gasômetro seco, a temperatura do último borbulhador depressão indicada pelo vacuômetro.

5.6.9 Se necessário, adicionar mais gelo durante a maneira a manter a temperatura dos gases na saída do último borbulhador inferior ou igual à 20°C.

5.6.10 No final da coleta retirar a sonda da chaminé ou duto. Anotar a leitura final do gasômetro seco e efetuar o teste de vazamento conforme descrito no item 5.6.4; anotar a taxa de vazamento, caso isto ocorra. O teste de vazamento deve ser conduzido na depressão máxima registrada durante a coleta.

5.6.11 Se a taxa de vazamento for superior a 2% da vazão média de coleta, desprezar a amostragem.

5.7 Recuperação de amostra

5.7.1 Desconectar os três borbulhadores do sistema de absorção de SO₂

5.7.2 Transferir o conteúdo dos três borbulhadores para um frasco de polietileno, lavar as conexões, os borbulhadores e a linha entre o forno e o primeiro borbulhador, com água destilada e desionizada. Juntar o produto da lavagem ao frasco. Tampar, identificar o frasco e marcar o nível da solução

5.8 Análise da amostra.

5.8.1 Observar o nível de líquido no frasco e verificar se houve ou não perda de amostra durante o transporte; caso isto ocorra, desprezar a amostra ou adotar um método para efetuar a correção do resultado final, desde que seja aprovado pelo Orgão Oficial de Defesa do Meio Ambiente.

5.8.2 Transferir o conteúdo do frasco para um balão de 100 ml e avolumá-lo até a marca, com água destilada desionizada até a marca, com água desionizada.

5.8.3 Para amostragens superiores a 60 min, pipetar uma alíquota de 20 ml da solução para um Erlenmeyer de 250 ml, adicionar 80 ml de Isopropanol 100 % e de 2 a 4 gotas de indicador Torina. Titular com perclorato de bário 0,01 N até atingir o ponto de viragem de verde para rosa.

5.8.4 Para amostragens de 60 min, pipetar 40 ml da solução para um Erlenmeyer de 500 ml, adicionar 160 ml de Isopropanol 100% e proceder como no item 5.8.3.

5.8.5 Repetir a titulação para uma segunda alíquota.

5.8.6 Calcular a média das titulações.

Nota: A diferença dos volumes do titulante gasto nas titulações não deve ser mais que 1% ou 0,2 ml.

5.8.7 Fazer teste em branco para cada série de análises.

5.8.8 Determinar a vazão dos gases nos dutos da chaminé conforme Norma CETESB 19.222.

6 RESULTADOS

6.1 Usando nomenclatura de 6.6 proceder aos cálculos indicados em 6.2 a 6.5 (760 mmHg = 101 325 Pa).

6.2 Determinação do volume de gás medido nas condições normais base seca.

$$V_{gn} = y \frac{T_n \cdot V_g \cdot P_g}{P_n \cdot T_g}$$

6.3 Cálculo da massa de compostos de enxofre reduzido expresso como SO₂.

$$m_{ERT} = 32r03 \times \frac{N \times V_{sol} (V_t - V_{tb})}{V_a}$$

6.4 Cálculo da concentração

$$C_{ERT} = \frac{m_{ERT}}{V_{gn}}$$

6.5 Cálculo da taxa de emissão dos compostos de enxofre reduzido expresso como SO₂.

$$Te_{ERT} = 10^{-6} \cdot C_{ERT} \cdot Q_{nbs}$$

6.6 NOMENCLATURA

Segue abaixo a nomenclaturar com respectivas unidades utilizada nos cálculos de 6.2 a 6.5.

Vgn	Nm ³	Volume de gás medido nas condições normais, base seca
m _{ERT}	mg	Massa de compostos de enxofre reduzido expressa como SO ₂
Tn	°K	Temperatura absoluta normal 273°K
Y	adimensional	Fator de calibração do medidor
Vg	m ³	Volume do gás seco medido no gasômetro nas condições de ensaio
Pg	Pa	Média da pressão absoluta no gasômetro nas condições normais
Pn	Pa	Pressão absoluta normal 101325 Pa
Tg	°K	Média das temperaturas absolutas de gás no gasômetro
C _{ERT}	mg/Nm ³	Concentração dos compostos reduzidos de enxofre como SO ₂ corrigido para condições normais, base seca.
32,03	mg/meq	Equivalente do dióxido de enxofre
N	meq/ml	Normalidade do perclorato de bário
Vsol	mL	Volume total de solução da qual se tirou um alíquota em mL
Vt	mL	Volume do perclorato de bário gasto na titulação
Vtb	mL	Volume de perclorato de bário gasto na titulação na prova em branco
Va	mL	Volume da alíquota
Te _{ERT}	Kg/h	Taxa de emissão de compostos de enxofre reduzido expresso como SO ₂
10 ⁻⁶		Fator de conversão de miligrama para quilograma
Qnbs	Nm ³ /h	Vazão de efluente nas condições normais, base seca.

/ANEXO

ANEXO - Avaliação do equipamento de coleta

A avaliação do equipamento de amostragem é realizada para se determinar sua eficiência quanto à coleta de compostos de enxofre reduzido. Essa avaliação consiste em se coletar e analisar uma quantidade de gás sulfeto de hidrogênio (H₂S) de concentração gerada (conhecida) e compará-la com a concentração esperada.

É necessário que se determine a concentração do cilindro de gás (H₂S) antes do início de cada avaliação. O equipamento utilizado para essa determinação é mostrado na Figura 3 e o procedimento de coleta e análise é o mesmo utilizado na Norma L9.233.

Nota: As concentrações obtidas não devem diferir em mais de 5%, em pelo menos três coletas.

A concentração de H₂S desejada é obtida pela mistura do gás do cilindro com o gás de combustão, utilizando-se o equipamento mostrado na Figura 4. É necessário que se obtenha nessa mistura uma concentração próxima à que se espera encontrar na chaminé; e uma concentração de oxigênio maior que 1% da vazão total, que deverá ser no mínimo 2,5 L/min.

As vazões do ar de combustão bem como do cilindro de gás devem ser determinadas com o bolhômetro ou outro equipamento equivalente.

O gás de combustão poderá ser o ar ambiente, desde que antes de fazer a mistura este passe por um sistema de purificação conforme mostrado na Figura 4.

Nota: Caso haja, no gás de combustão compostos de enxofre reduzido e/ou hidrocarbonetos totais as concentrações não poderão ultrapassar a 50 p.p.b. e 10 p.p.m respectivamente.

São necessárias pelo menos 3 coletas de 30 minutos e o procedimento de análise é o mesmo utilizado quando das coletas realizadas na chaminé conforme descrito nos itens 5.7 e 5.8 desta Norma.

A concentração do gás gerado para a avaliação é calculada utilizando-se a equação:

$$C_{GG} = \frac{Q_{H_2S} \cdot C_{H_2S}}{Q_{H_2S} + Q_{GC}}$$

onde:

- C_{GG} = concentração do gás gerado, em p.p.m
- Q_{H₂S} = vazão do gás do cilindro (H₂S), em L/min.
- C_{H₂S} = concentração do gás do cilindro (H₂S), em p.p.m
- Q_{GC} = vazão do gás de combustão, em L/min.

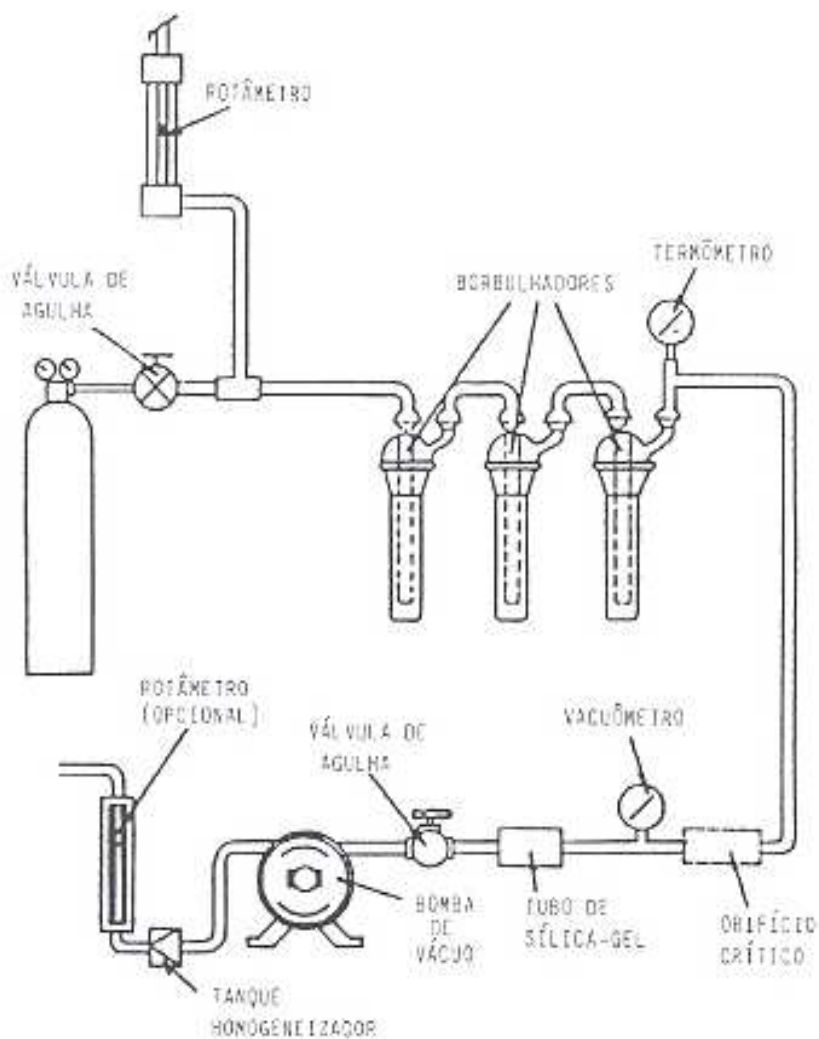


FIGURA 3 - Equipamento para determinação da concentração do cilindro de H_2S

Para que o rendimento do equipamento de coleta seja aceitável é preciso que a concentração medida após o forno não apresente uma discrepância maior que 20%, se comparada à concentração gerada.

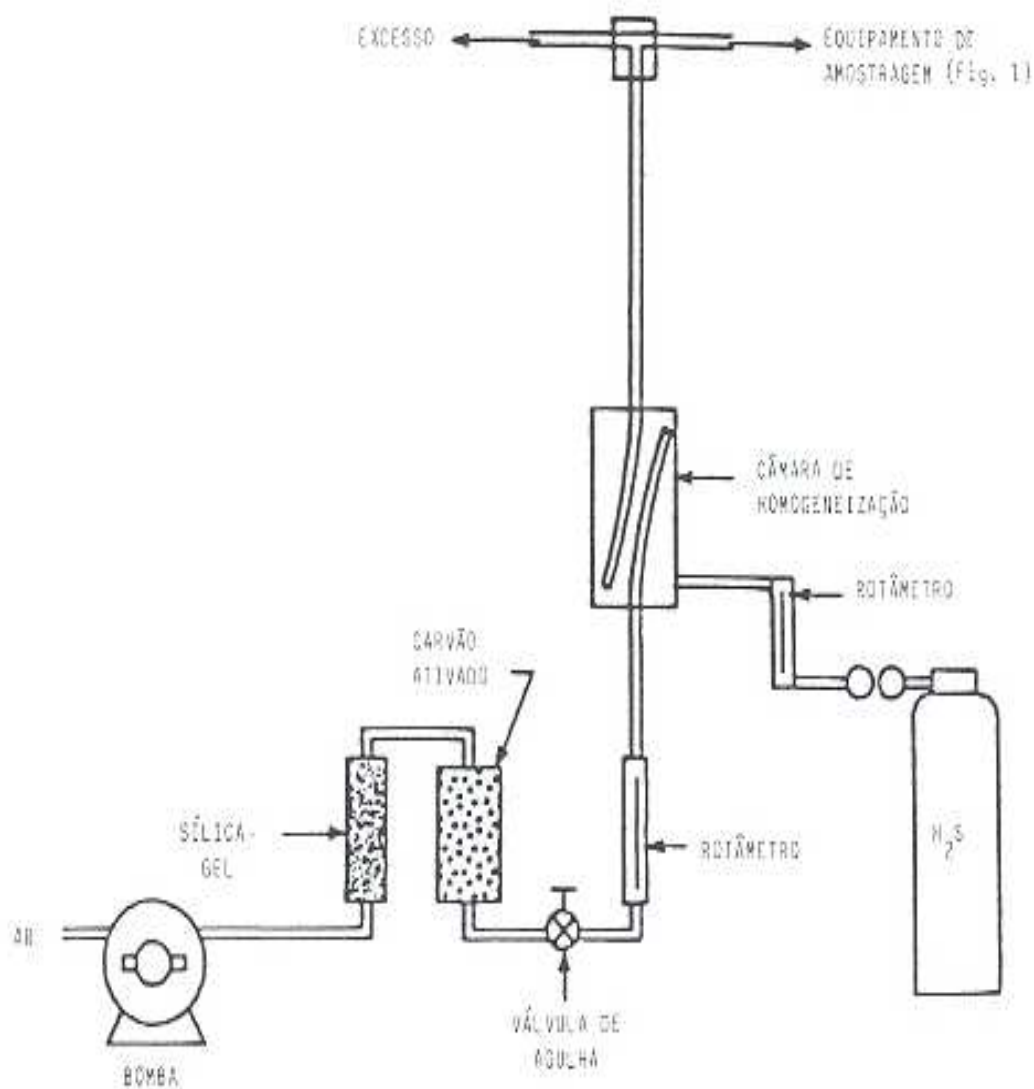


FIGURA 4 - Sistema de diluição do gás de recuperação

Para calcular a eficiência do equipamento, utilizar a equação:

$$E_{eq} = \frac{C_{ERT}}{C_{GG}}$$

onde:

E_{eq} = eficiência de equipamento
 C_{ERT} = concentração de enxofre reduzido total p.p.m.
 C_{GG} = concentração do gás gerado p.p.m.

No relatório apresentado deverá constar o porcentual obtido na avaliação do equipamento de coleta; contudo, este não poderá corrigir as concentrações encontradas nas coletas realizadas.

Nota: O órgão oficial de defesa do meio ambiente poderá aceitar uma discrepância maior, desde que as emissões encontradas, corrigidas para a discrepância encontrada, estejam dentro das exigências estabelecidas.

