



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
CAMPUS BAIXADA SANTISTA
INSTITUTO DO MAR

FELICIA CAPOZZOLI GASPARINI

**ESTUDO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA ÁCIDA DE REFINARIA
UTILIZANDO INJEÇÃO DE VAPOR E SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO**

Santos - SP

2023

FELICIA CAPOZZOLI GASPARINI

ESTUDO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA ÁCIDA DE REFINARIA
UTILIZANDO INJEÇÃO DE VAPOR E SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Universidade Federal de São Paulo como
requisito para obtenção do grau de Bacharel
em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Andrea Komesu

Santos - SP

2023

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G249ee Capozzoli Gasparini, Felicia.
Estudo do processo de tratamento de água ácida de
refinaria utilizando injeção de vapor e solução de
hidróxido de sódio. / Felicia Capozzoli Gasparini;
Orientadora Andrea Komesu. -- Santos, 2023.
48 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Engenharia Ambiental) --
Instituto do Mar, Universidade Federal de São Paulo,
2023.

1. água ácida. 2. refinaria de petróleo. 3.
tratamento. 4. Aspen Plus. 5. destilação. I. Komesu,
Andrea, Orient. II. Título.

CDD 628

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar comigo em todos os momentos da minha vida.

À minha mãe Simone Gasparini, meu pai Eduardo Gasparini e meu namorado por darem todo o suporte e apoio que preciso.

À professora Dra Andrea Komesu, pela orientação, pelas reuniões, pelo apoio durante todo o processo, pela paciência de responder as dúvidas e corrigir os equívocos que surgiam e por sempre estar disponível para responder e-mails, marcar reuniões e eventualmente acalmar os nervos.

Ao professor Dr Eduardo Penteado pela avaliação do trabalho.

RESUMO

A água é um componente utilizado em basicamente todas as etapas do refino de petróleo. Grandes volumes são consumidos diariamente e, pelo contato da água com compostos presentes no petróleo como os benzenos, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos, é formada uma corrente conhecida como água ácida, onde os principais componentes são o NH_3 e o H_2S . A água ácida fenólica possui também concentrações de fenóis, cloretos, cianeto, sais orgânicos e inorgânicos não voláteis em sua composição. Essa água passa pela Unidade de Tratamento de Águas Ácidas (UTAA), para que possa ser reutilizada na refinaria ou descartada no ambiente. Com isso, o objetivo deste trabalho foi estudar diferentes aspectos do processo de tratamento da água ácida, estudando diferentes configurações de torre de separação e de água ácida e a influência da soda cáustica e vapor de água na eficiência do processo e no cumprimento das exigências legais, com o auxílio do *software* comercial Aspen Plus. No software, foi utilizado o modelo de torre RADFRAC e o modelo termodinâmico escolhido foi o ELECNRTL, por causa das características da água ácida. Foram realizados três estudos analisando a concentração de NH_3 , H_2S e HCN na corrente esgotada e a temperatura de gás de topo, em relação aos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011. O primeiro estudo comparou três águas ácidas com concentrações diferentes de NH_3 e H_2S numa configuração de torre específica. Já o segundo estudo, observou a variação da Posição de Entrada da Água Ácida (P_e), a Temperatura da Água Ácida (TAA) e o Número de Pratos da Torre (N_p) utilizando injeção de vapor. Por fim, o terceiro estudo analisou a injeção de uma corrente de solução de NaOH , variando sua Temperatura (T_{NaOH}), sua Concentração (C_{NaOH}) e sua Posição de Entrada ($P_{e\text{NaOH}}$), no sistema de tratamento. No primeiro estudo, foi obtido uma eficiência do processo de praticamente 100% para as três águas ácidas estudadas. No segundo, o $P_e = 2$, TAA = 100°C e $N_p = 30$ foram os dados que mostraram maior separação dos componentes da água ácida e que estavam dentro da legislação. No terceiro e último estudo, a $T_{\text{NaOH}} = 100^\circ\text{C}$ obteve concentrações menores de NH_3 e H_2S na corrente esgotada, porém, fora dos limites estabelecidos pela legislação. Da $C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mg/l}$ a $C = 40 \text{ mg/l}$, foi obtida água esgotada com concentrações dentro da legislação, e o $P_{e\text{NaOH}} = 9$ foi o mais eficiente, sendo o único que obteve a corrente esgotada dentro dos limites exigidos. Foi observado que o comportamento da corrente de NaOH foi semelhante ao obtido utilizando vapor, ou seja, com o aumento da temperatura e diminuição da concentração da soda cáustica, melhor era a retirada do NH_3 e H_2S da água. Portanto, um estudo mais detalhado deve ser realizado para verificar a não concordância dos resultados com a literatura.

Palavras-chave: água ácida, refinaria de petróleo, simulação, Aspen Plus, destilação.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Aspen Plus® – Advanced System for Process Engineering
COD – carbono orgânico dissolvido
C_NaOH. – Concentração de soda cáustica
FCC – craqueamento catalítico fluido
HCN – Ácido cianídrico
H₂S – Ácido sulfídrico
NaOH – Soda Cáustica ou hidróxido de sódio
NH₃ – Amônia
NH₄⁺ – cátion amônio ou amônia protonada
Np. - Número de Pratos da torre
Pe. - Posição de Entrada da água ácida
Pe_NaOH. – Posição de entrada da corrente de soda cáustica
TAA. - Temperatura da Água Ácida
T_NaOH. – Temperatura da corrente de soda cáustica
URE – unidade de resgate de enxofre
UTAA – Unidade de Tratamento de Água Ácida

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros utilizados na simulação

Tabela 2: composição da água ácida para os estudos

Tabela 3: configurações das águas ácidas

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: sistema de tratamento de águas ácidas de uma torre ou um estágio

Figura 2: diagrama do sistema de uma torre do tratamento de água ácida de refinaria

Figura 3: Fluxograma da metodologia, para análise dos parâmetros

Figura 4: concentração de H_2S e NH_3 em função da variação da Posição de Entrada da água ácida na torre RADFRAC

Figura 5: concentração de HCN em função da variação da Posição de Entrada da água ácida na torre RADFRAC

Figura 6: temperatura de gás de topo em função da variação da Posição de Entrada da água ácida na torre RADFRAC

Figura 7: concentração de H_2S e NH_3 em função da variação da temperatura da água ácida na torre RADFRAC

Figura 8: concentração de HCN em função da variação da temperatura da água ácida na torre RADFRAC

Figura 9: temperatura de gás de topo em função da variação da temperatura da água ácida na torre RADFRAC

Figura 10: concentração de H_2S e NH_3 em função do número de pratos da torre RADFRAC

Figura 11: concentração de HCN em função do número de pratos da torre RADFRAC

Figura 12: concentração de H_2S em função da temperatura de NaOH

Figura 13: concentração de NH_3 em função da temperatura de NaOH

Figura 14: concentração de HCN em função da temperatura de NaOH

Figura 15: temperatura de gás de topo em função da temperatura de NaOH

Figura 16: Concentrações de H_2S e NH_3 em função da variação da concentração de NaOH.

Figura 17: concentração de H_2S em função da variação da concentração de NaOH

Figura 18: concentração de HCN em função da variação da concentração de NaOH

Figura 19: temperatura do gás de topo em função da concentração de NaOH

Figura 20: concentração de H_2S em função da variação do prato de entrada da corrente de NaOH

Figura 21: concentração de NH_3 em função da variação do prato de entrada da corrente de NaOH

Figura 22: concentração de HCN em função da variação do prato de entrada da corrente de NaOH

Figura 23: temperatura de gás de topo em função da variação do prato de entrada da corrente de NaOH

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVO	11
2.1. Geral.....	11
2.2. Específicos	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1. Água Ácida	12
3.2. Processo de tratamento por torre de destilação.....	13
3.3. Legislação ambiental vigente e recomendações de operação da UTAA	15
3.4. Recomendações sobre os parâmetros de funcionamento da UTAA.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1. Dados de entrada obtidos por Soares <i>et al.</i> (2021)	24
5.2. Variáveis de processo com o uso de vapor	25
5.2.1. Posição de Entrada da água ácida (Pe)	25
5.2.2. Temperatura da água ácida (TAA)	28
5.2.3. Número de pratos da torre.....	31
5.3. Simulações exploratórias com o uso de soda cáustica.....	33
5.3.1. Variação da temperatura da corrente de soda cáustica	33
5.3.2. Variação da concentração de entrada de soda cáustica.....	36
5.3.3. Variação da posição de entrada da corrente de soda cáustica (Pe_NaOH).....	39
6. CONCLUSÃO	44
7. REFERÊNCIAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

A água tem um papel muito importante na indústria de refino de petróleo, pois em muitas etapas de seu processo, é um elemento imprescindível para o sucesso do refino. Pode-se citar algumas das etapas: os processos de destilação a vapor, extração líquido-líquido, operações de lavagem, entre outros. Além disso, nas refinarias, o vapor d'água é usado nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo, assim como, no hidrocraqueamento, no craqueamento catalítico, no adoçamento, no hidrotreatamento, no craqueamento térmico, na alquilação, entre outros (COELHO, 2004).

A água, depois de utilizada em todos esses processos, absorve algumas substâncias presentes no petróleo e seus derivados. Esse efluente é comumente chamado de água ácida, e pode ser gerado principalmente através do contato das correntes de água ou de vapor d'água com hidrocarbonetos contendo H_2S e NH_3 . Além disso, algumas unidades de refinaria injetam água para absorver compostos ou sais corrosivos que também geram correntes de águas ácidas (SILVA; ALENCAR; DANIELSKI, 2013).

Como a indústria do petróleo possui uma alta produção e é amplamente distribuída ao redor do mundo, o volume de água consumido é muito grande, como também os efluentes gerados (PIRAS, 2000). Isso é uma grande preocupação, pois seu conteúdo possui concentrações muito elevadas de substâncias tóxicas para o ser humano e para o meio ambiente, como o gás sulfídrico, amônia, óleo dissolvido, mercaptans, fenol e hidrocarbonetos, sólidos suspensos, altos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) e elevada demanda química de oxigênio (DQO) (COELHO, 2004).

A Unidade de Tratamento de Água Ácida (UTAA) submete as águas ácidas a um sistema de aquecimento, onde ocorre a retificação/esgotamento dos contaminantes a partir da diminuição de suas pressões. Esse processo gera dois fluxos ou correntes. A primeira corrente, de gás ácido, concentra todos os contaminantes presentes na água, sendo em sua maioria o H_2S e NH_3 , que serão direcionados para uma unidade de resgate de enxofre (URE) e uma incineradora de amônia, respectivamente. A segunda é a corrente esgotada, que é a água tratada. Esta poderá ser reutilizada nos processos da refinaria ou lançada ao meio ambiente, além de posteriormente passar por uma unidade de tratamento biológico também (SILVA; ALENCAR; DANIELSKI, 2013; KENSELL; QUINLAN, 1996).

A amônia, na água ácida, possui uma resistência a ser retificada da água ácida, principalmente por causa da presença de H^+ na água, induzida por ácidos, como HCN e HCl, que a transforma em amônia protonada (NH_4^+), que não é volátil e que não possibilita sua

retificação. Para aumentar o nível dessa retificação, alguns estudos sugerem o uso da soda cáustica no processo, com o objetivo de neutralizar a concentração de H^+ na água, fazendo a amônia retornar à forma não protonada (NH_3), a qual é mais volátil e, conseqüentemente, mais suscetível a ser retificada (BARROS, 2016; WEILAND; HATCHER, 2012a).

O petróleo brasileiro tem uma característica específica em relação ao petróleo de outros locais, que é a grande presença de compostos nitrogenados. Isso indica que, nos processos de refino, uma quantidade maior de nitrogênio entrará em contato com as águas usadas no processo, e uma concentração maior de amônia se fará presente nas correntes de água ácida (KNUST, 2013). Por causa desse fato, foi levantada a hipótese de que, com a injeção de NaOH no processo de tratamento, para águas ácidas com grandes concentrações de amônia, haveria uma melhora na separação da amônia, aumentando a eficiência do processo.

Com isso, é vista a importância e necessidade de estudar os processos da UTAA nessas indústrias de refino, pois são fundamentais para o seu funcionamento ambientalmente correto e por trazerem a possibilidade da água tratada ser reutilizada em alguns dos processos da indústria, otimizando recursos e energia.

2. OBJETIVO

2.1. Geral

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o processo de tratamento de águas ácidas em uma refinaria utilizando o software comercial ASPEN PLUS®.

2.2. Específicos

- Realizar um levantamento bibliográfico sobre os processos de tratamento de águas ácidas;
- Analisar os parâmetros ótimos obtidos por Soares *et al.* (2021) em diferentes configurações de corrente de água ácida;
- Estudar o uso de vapor no processo de tratamento de água ácida fenólica, em relação aos componentes NH_3 , H_2S e HCN
- Analisar a influência do uso de soda cáustica no tratamento de água ácida fenólica, em relação aos componentes NH_3 , H_2S e HCN;
- Análise do cumprimento dos resultados obtidos com as legislações ambientais vigentes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Água Ácida

A água ácida é um dos efluentes que são gerados a partir dos diversos processos da indústria de refino de petróleo. Com as leis e normas ambientais mais restritas, o tratamento desse efluente é fundamental para a devida operação da indústria. Como já mencionado anteriormente, a quantidade de água ácida gerada é de grande volume. De acordo com Argáez; Kokossis; Smith (2007), são consumidos de 65 a 90 barris de água para refinar 1 barril de óleo cru. Na indústria de refino, praticamente todos os processos necessitam de água para sua operação, sendo eles: a destilação atmosférica e a vácuo, o craqueamento catalítico fluído (FCC), o hidrocraqueamento, o hidrotratamento, entre outros (ADDINGTON *et al*, 2013).

A água ácida é gerada principalmente pelo seu contato com correntes líquidas ou a vapor, que possuem em sua composição hidrocarbonetos, mas principalmente H_2S , e a partir do processo de fracionamento de óleo cru, que possui grande quantidade de NH_3 (HATCHER; WEILAND, 2012; KENSELL; QUINLAN, 1996). Para alguns processos, a água é injetada para diminuir as pressões parciais dos hidrocarbonetos do óleo cru, controlando a temperatura do processo (EPA, 1995).

Na água ácida de forma geral, todos os seus componentes estão dissolvidos, não possuindo nenhum teor significativo de sólidos suspensos. Constitui um fluido translúcido com uma taxa média de poluentes oxidáveis (COELHO, *et al.*, 2006). Existe uma preocupação muito grande em relação à água ácida, por causa de todos os contaminantes e poluentes presentes em sua composição, que em geral são tóxicos para o meio ambiente.

A composição da água ácida é uma mistura de eletrólitos, o que a torna muito complexa, pois a interação entre eles é muito específica. Isso torna desafiador o estabelecimento de previsões de seu comportamento e também a determinação da melhor forma e dos melhores parâmetros para realizar seu tratamento (SILVA; ALENCAR; DANIELSKI, 2014). Além disso, a composição da água ácida pode variar bastante, de acordo com o petróleo bruto sendo refinado. No Brasil, como já mencionado anteriormente, a água ácida possui uma concentração de compostos nitrogenados significativamente maior quando comparado à média mundial geral (KNUST, 2013). Isso pode ser exemplificado comparando o óleo nacional, de Marlim com o óleo da Árabe Leve, com % Peso de nitrogênio (N) de 0,45 e 0,09 respectivamente (SANTOS, 2006).

Os principais constituintes da água ácida são o H_2S e NH_3 , que aparecem em maior concentração. Além deles, existem compostos em nível mais traço, como por exemplo o CO_2 , cloretos, cianetos (HCN), oxigênio, fenóis e ácidos orgânicos (BRITO *et al.*, 2011).

Existem dois principais tipos de água ácida, a fenólica e a não fenólica, que são classificadas a partir de sua composição. A primeira é produzida em praticamente todos os processos da indústria de refino. Esta tem uma série de componentes secundários, como hidrocarbonetos, sais e ácidos e cianetos, tais como o HCN. Normalmente, ela pode ser reutilizada depois do tratamento, principalmente na dessalgadora, onde os fenóis poderão ser reabsorvidos novamente para o petróleo (GANDHI; CHUNG; NANGIA, 2010; ADDINGTON *et al.*, 2013).

O Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) é o principal processo do refino de petróleo a produzir água fenólica. Nele, ocorre a quebra de macromoléculas em moléculas menores, através de altas temperaturas, pressões e catalisadores de reação. A água ácida é gerada principalmente na torre de destilação onde ocorre o processo e têm concentrações de sulfetos, cianetos, amônia e fenóis (Soares, 2019).

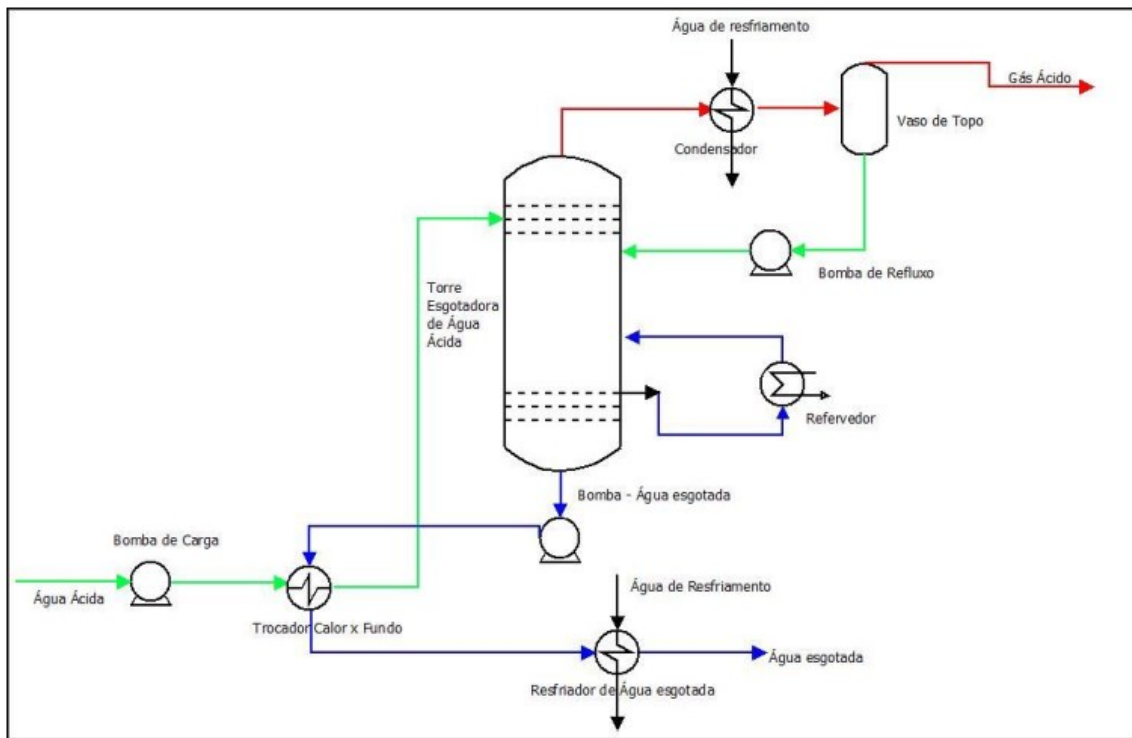
A segunda é produzida nos processos de hidrotreatamento e hidrocraqueamento, e sua composição se resume a basicamente H_2S , NH_3 e traços de CO_2 . Depois de tratada, pode voltar a ser reutilizada nos processos de refino (WEILAND, HATCHER. 2012b).

3.2. Processo de tratamento por torre de destilação

No processo de tratamento por Retificação de Vapor, o vapor, que pode ser injetado diretamente na torre ou formado a partir de energia térmica, funciona como um solvente do H_2S e NH_3 , em que ocorre a diminuição da pressão parcial dos compostos voláteis a partir do vapor, permitindo que sejam retirados mais facilmente da água ácida (LEE *et al.*, 2002; KNUST. 2013).

A UTAA de uma torre possui um refeedor em sua base e um condensador em seu topo. O objetivo do primeiro é recuperar calor da corrente esgotada e transferi-lo para a corrente de entrada. O objetivo do segundo é condensar a corrente de gás ácido, que contém principalmente H_2S e NH_3 em sua composição, coletá-lo e transportá-lo para a URE e incineradora (SOARES, 2019). Além disso, a torre possui um sistema de pratos, que podem ser variados em quantidade, tamanho, altura etc. Sua função no processo é facilitar o processo de volatilização do H_2S e NH_3 . O sistema está esquematizado na Figura 1.

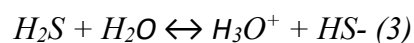
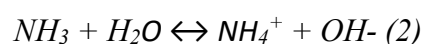
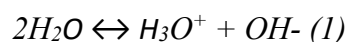
Figura 1: Sistema de tratamento de águas ácidas de uma torre ou um estágio

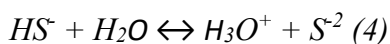


Fonte: Adaptado de Knust (2013).

Porém, a URE possui limite de processamento recomendável de NH_3 na composição, pois sua presença pode causar diversos problemas nos equipamentos, diminuindo sua vida útil (KNUST, 2013; BARROS, 2016). O petróleo do Brasil possui grande quantidade de compostos nitrogenados, e por isso tende a ter mais NH_3 em sua composição. Então, é necessário ter um cuidado maior nessa questão, principalmente num sistema de tratamento de uma torre, onde os contaminantes estão misturados (BARROS, 2016).

Como foi mencionado anteriormente, os principais componentes da água ácida são o H_2S e NH_3 , e a influência química que um componente tem sobre o outro é muito importante para o entendimento do processo. O NH_3 , por possuir três hidrogênios em sua molécula, pode ser reconhecido como um reservatório de prótons. O H_2S , por sua vez, absorve os prótons liberados pelo NH_3 , e por isso, a solubilidade dos dois componentes juntos é muito maior em comparação às suas solubilidades separadas (WEILAND; HATCHER, 2012a). As principais reações químicas que ocorrem no processo da UTAA são:





Ainda em relação à volatilidade dos componentes, o HCN possui ligação iônica com o NH₃, que os tornam menos voláteis e mais solúveis (ADDINGTON *et al.*, 2013). O HCN é um composto menos volátil comparado ao H₂S. Sua presença na água ácida dificulta a separação da amônia da água ácida, pois esse ácido reage com os íons OH⁻, produzidos na reação 1, diminuindo sua concentração na solução. Isso faz com que a produção de NH₄⁺ aumente, que é a forma protonada da amônia, para equilibrar a concentração de OH⁻ novamente, como descrito na reação 2 (BARROS, 2016). NH₄⁺, ao contrário de NH₃, é um composto totalmente não volátil, por isso, eles tendem a permanecer solúveis em água e ter uma resistência maior de serem retirados da água ácida (MELIN *et al.*, 1975; DARTON & VAN GRINSVEN, 1978).

A soda cáustica é um componente comumente usados nos processos de refino de petróleo, com a principal função de neutralizar compostos ácidos e voláteis orgânicos de enxofre (KARIMI. SHOKRI. AGHLEL, 2020). Ele normalmente é utilizado para neutralizar o pH de algum processo. No caso da UTAA, a soda cáustica é utilizada para melhorar a eficiência da separação de NH₃ da água ácida. Ela faz isso a partir da neutralização do pH, a partir da adição de OH⁻ na solução, aumentando sua concentração, e deslocando a reação 2 para a esquerda. Isso irá retornar a amônia para sua forma mais volátil (NH₃), aumentando a eficiência do processo de tratamento (HATCHER. ALVIS. WEILAND, 2012; KNUST, 2013; HATCHER; JONES; WEILAND, 2014).

É importante ter em mente que o tratamento de águas ácidas possui alguns problemas operacionais envolvendo vários fatores como: a variedade na composição da água ácida, vinda de diversos processos diferentes, com diferentes parâmetros físico-químicos e diversidade de vazões. Mesmo a água ácida permanecendo em armazenamento pelo tempo recomendado, continua a ser um efluente muito complexo para se tratar (HO *et al.*, 2021).

3.3. Legislação ambiental vigente e recomendações de operação da UTAA

A água tratada pela UTAA, que é a corrente esgotada, pode ser, em geral, reutilizada em diversos processos do refino do petróleo. Porém, também existe a possibilidade de realizar o descarte no meio ambiente, em corpos hídricos. Para que isso ocorra dentro da legislação ambiental brasileira, é necessário seguir as diretrizes estabelecidas pela resolução CONAMA n° 430 de 2011 de Brasil (2011), que apresenta as condições e padrões de lançamento de efluentes.

É importante notar que o efluente não pode em hipótese alguma ser lançado em corpos hídricos de classe especial, como consta no capítulo II da mesma resolução, em sua seção I, artigo 11:

Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes ou disposição de resíduos domésticos, agropecuários, de aquicultura, industriais e de quaisquer outras fontes poluentes, mesmo que tratados.

Além disso, a mesma resolução traz as condições e padrões de lançamento de efluentes. Isso consta no Capítulo II, Seção II, artigo 16 da resolução nº 430 de 2011:

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

a) pH entre 5 a 9;

b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

e) óleos e graxas:

1. óleos minerais: até 20 mg/L;

2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L;

f) ausência de materiais flutuantes; e

g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

O artigo 16 apresenta uma tabela com os limites de concentração máximo de diversas substâncias. Para sulfetos, incluindo o H₂S, o valor máximo é de 1,0 mg/L; para nitrogênio

amoniacal, como o NH_3 , 20,0 mg/L e para cianetos livres como o HCN , 0,2 mg/L. Estes são os padrões usados para avaliar os resultados gerados pelas simulações.

3.4. Recomendações sobre os parâmetros de funcionamento da UTAA

Na operação da UTAA, deve-se tomar alguns cuidados para que a eficiência do processo seja garantida. Um desses cuidados é em relação à temperatura de gás de topo da torre, que é a temperatura do gás ácido. De acordo com Armstrong (2003), ela não pode ser menor que 82°C , pois pode haver precipitação de sais amoníacos, o que prejudica a separação dos componentes e ainda aumenta a chance de corrosão dos equipamentos. Porém, temperaturas muito maiores que 82°C também não são interessantes, pois a concentração de vapor de água na corrente ácida é maior nessas condições. Isso pode reduzir a eficiência do processo da URE, já que envolve combustão. Por exemplo, para uma temperatura de 99 e 104°C , o teor de água na corrente de gás de topo é de respectivamente 47 e 58 % molar, enquanto para 88 e 93°C , o teor de água é de 31 e 39 % molar (ARMSTRONG, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O principal recurso utilizado no trabalho foi o *software* comercial Aspen Plus® (*Advanced System for Process Engineering*). Ele é vastamente utilizado para a realização de simulações envolvendo processos químicos tanto no meio acadêmico quanto no meio industrial (LIU, *et al.*, 2018). O *software* é baseado na simulação de fluxograma e, além de realizar as simulações, fornece diversos resultados, dos quais foram utilizados no presente trabalho a fração mássica dos componentes, a densidade da corrente analisada e a temperatura de gás de topo da torre de destilação.

Para a definição do fluxograma, foi preciso escolher o modelo de torre de tratamento. O modelo escolhido foi o RADFRAC, que é uma coluna de destilação que permite a entrada de mais de uma corrente, a presença de pratos e a simulação de processos de *stripping*, separação e destilação (AL-MALAH, 2017). Com isso, foi possível estudar o processo de tratamento de águas ácidas no trabalho.

O modelo termodinâmico escolhido foi o pacote ELECNRTL. A água ácida é um sistema eletrolítico, que envolve a dissociação parcial ou completa de componentes, tendo a presença de íons no solvente (AL-MALAH, 2017). Essa característica exige um modelo termodinâmico de solução não ideal, por causa das cargas. O pacote ELECNRTL é o mais

adequado para o sistema estudado no trabalho. Outro motivo para sua escolha é que, dentre todos os pacotes que correspondem às características do trabalho, ele é o mais versátil, podendo lidar com concentrações muito altas e muito baixas dos componentes (AL-MALAH, 2017).

Os resultados foram estruturados em três estudos diferentes, que estão descritos abaixo. As análises de cada um dos estudos se deram a partir das concentrações obtidas na corrente esgotada e da temperatura de gás de topo, para observar a eficiência do processo. Elas foram calculadas a partir da multiplicação da fração mássica de cada componente com a densidade da corrente.

No **primeiro estudo**, foi utilizada uma configuração de dados de entrada específica, utilizando os parâmetros ótimos obtidos por Soares *et al.*, (2021) que estão apresentados na **Tabela 1** e injeção de vapor na torre. Foram comparadas três águas ácidas simples, com concentrações de H_2S e NH_3 diferentes entre si. Suas respectivas concentrações estão apresentadas na **Tabela 2**. Foi feita uma comparação entre as três configurações de água ácida para entender se os parâmetros de entrada são efetivos para correntes diferentes.

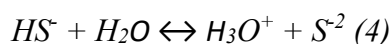
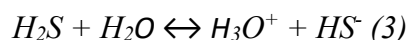
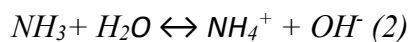
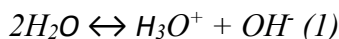
No **segundo estudo**, a configuração de dados de entrada utilizada foi uma padronizada, usada em outras literaturas (KNUST, 2013; SILVA; ALENCAR; DANIELSKI, 2013), também apresentados na **Tabela 1**. A água ácida utilizada foi a fenólica, com a presença de HCN. Foi estudada a eficiência do processo em relação a variação de três parâmetros: Posição de Entrada (Pe), Temperatura da Água Ácida (TAA) e Número de Pratos (N_p) da torre de destilação. Como no primeiro estudo, foi utilizada a injeção de vapor e a mesma configuração de água ácida.

No **terceiro estudo**, a configuração de dados de entrada foi a mesma do segundo estudo, porém, em vez da injeção de vapor, foi utilizada a injeção de NaOH, para estudar sua influência no processo de tratamento. Para isso, foram variados três parâmetros da corrente de NaOH: a Temperatura (T_{NaOH}), a Posição de Entrada (Pe_{NaOH}) e a Concentração de NaOH (C_{NaOH}). A água ácida utilizada foi a mesma do segundo estudo.

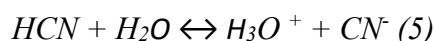
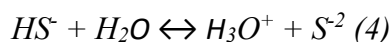
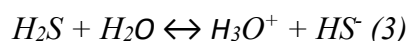
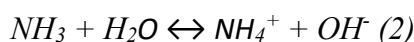
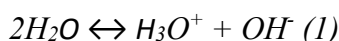
O motivo de ter sido escolhida a água ácida fenólica para avaliar a influência do NaOH na retificação de NH_3 foi pelo fato de essa água apresentar outros componentes, como o HCN, que dificultam esse processo, por causa do aumento de íons H^+ no sistema, transformando a amônia em um componente não volátil, impossível de ser retificado (WEILAND; HATCHER, 2012a).

Também foram adicionadas as reações que ocorrem no processo de separação dos componentes estudados da água ácida, dentro da torre, onde todas ocorrem em fase aquosa (SOARES *et al.*, 2021; SILVA, ALENCAR, DANIELSKI. 2013).

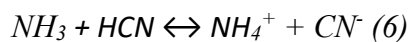
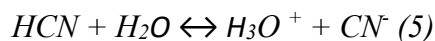
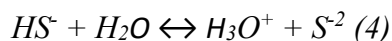
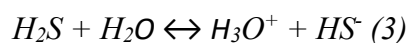
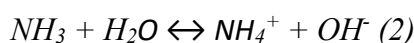
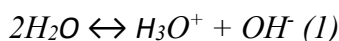
Água ácida simples - primeiro estudo



Água ácida fenólica - segundo estudo



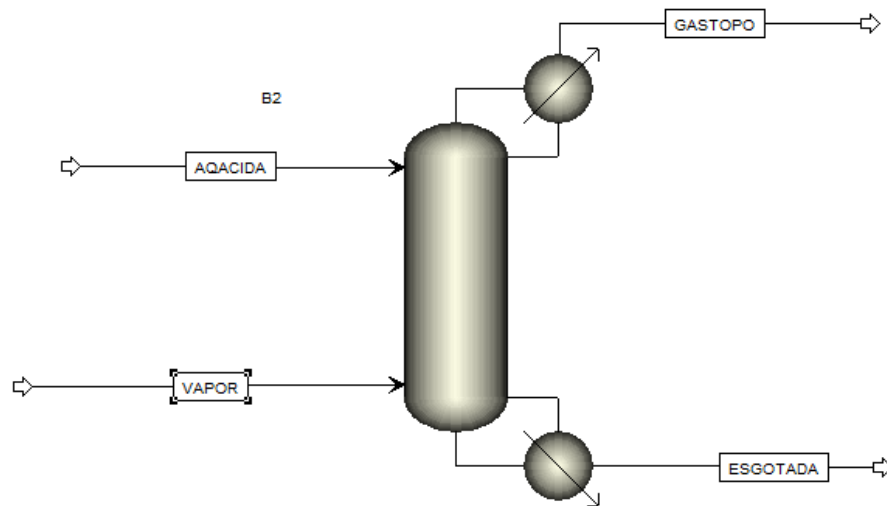
Água ácida fenólica - terceiro estudo



A equação 6 foi acrescentada ao terceiro estudo, pois ela exemplifica a influência do HCN na amônia especificamente, com a produção de NH_4^+ , que, como mencionado anteriormente, é uma forma não volátil da amônia.

A disposição das correntes e dos elementos da torre RADFRAC utilizados no trabalho são apresentados na Figura 2.

Figura 2: Diagrama do sistema de uma torre do tratamento de água ácida de refinaria



Legenda: AQACIDA - corrente de entrada de água ácida. VAPOR - corrente de injeção de vapor. GASTOPO - corrente de gás de topo. ESGOTADA - corrente esgotada.

Para todos os estudos, a corrente AQACIDA permaneceu fixa no topo da torre, próximo ao condensador e a corrente VAPOR, permaneceu fixa no fundo da torre, próximo ao refeedor. No primeiro e segundo estudo, a corrente VAPOR tinha apenas água em sua composição, porém, no terceiro, houve o acréscimo de uma concentração de NaOH, para observar sua influência no tratamento.

A configuração da torre e das correntes utilizadas estão expostas na **Tabela 1**, onde, nas simulações, todos os parâmetros se mantiveram fixos, variando apenas o parâmetro que estava sendo analisado.

Tabela 1: Parâmetros utilizados na simulação

Parâmetros utilizados				
	Parâmetro	Com Vapor - Primeiro estudo	Com Vapor - Segundo estudo	Com NaOH - Terceiro estudo
Alimentação (Água Ácida)	Temperatura (°C)	100	60	60
	Pressão (atm)	1	1	1
	Alimentação do prato (tipo)	<i>On stage</i>	<i>On stage</i>	<i>On stage</i>
	Vazão mássica (kg/h)	100.000	100.000	100.000
Alimentação de Vapor	Fração de vapor	1	1	1
	Pressão (atm)	1	1	1
	Vazão mássica (kg/h)	10.000	10.000	10.000
	Alimentação do prato (tipo)	<i>On stage</i>	<i>On stage</i>	<i>On stage</i>
Configurações da coluna	Total de pratos/estágio	30	10	10
	Prato de alimentação do vapor	29	9	9
	Prato de alimentação da água ácida	2	2	2
	Prato referente ao condensador	1	1	1
	Prato referente ao refeedor	30	10	10
	Razão de refluxo (mol)	1	1,5	1,5
	Razão do refeedor	3	0,1	0,1
	Pressão de operação (atm)	1	1	1
	Tipo de refeedor	Kettle	Kettle	Kettle
	Tipo de condensador	Parcial-Vapor	Parcial-Vapor	Parcial-Vapor

Fonte: Autor

Para o primeiro estudo, as concentrações (1), (2) e (3) de H₂S e NH₃, apresentadas na **Tabela 2**, foram retiradas dos respectivos trabalhos: (LEE *et al.*, 2002), (FERREIRA *et al.*, 2018) e (KNUST, 2013). Para o segundo e terceiro estudo, foi utilizada a concentração (1). As composições das águas ácidas utilizadas estão apresentadas na **Tabela 2**:

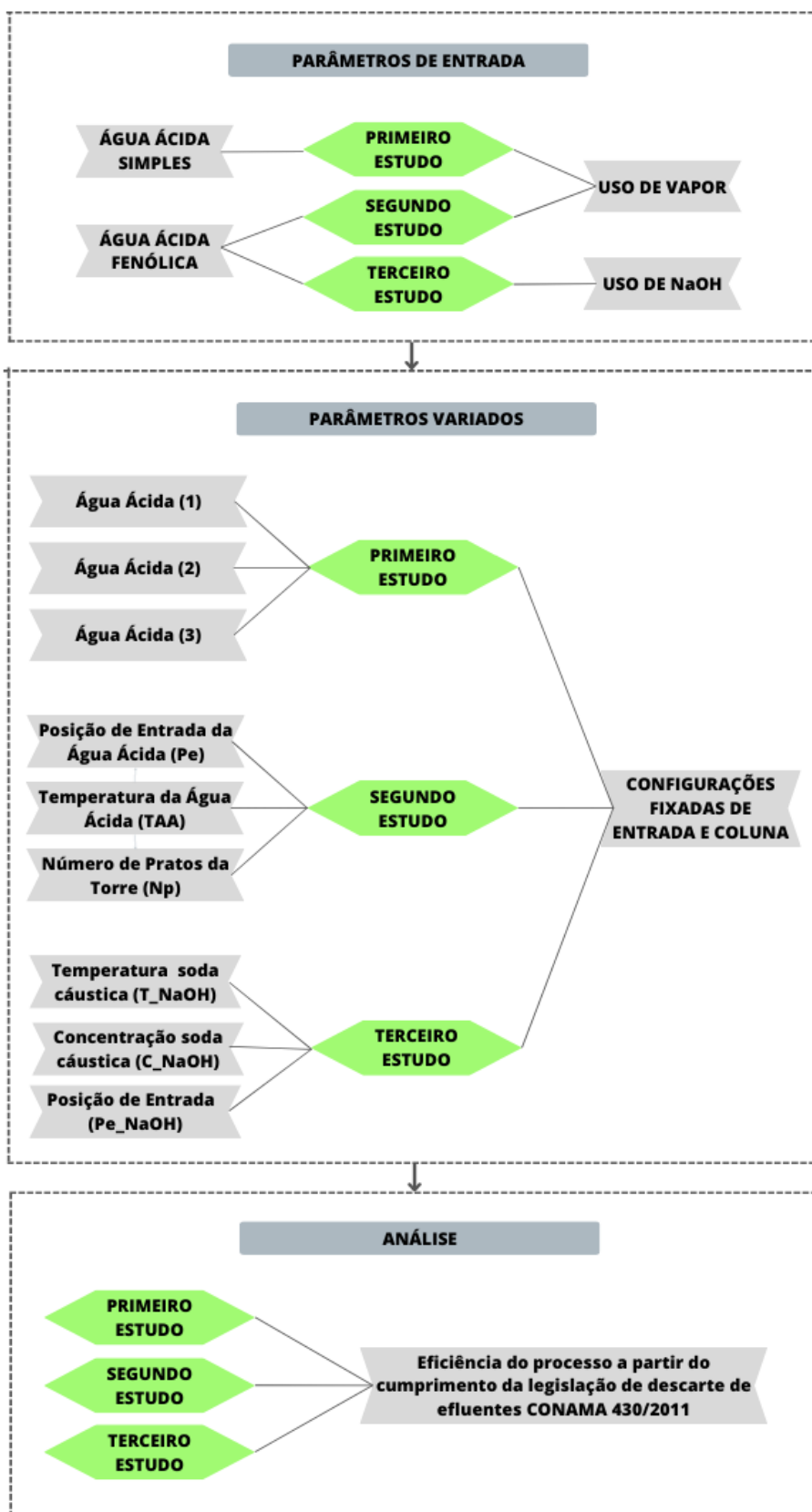
Tabela 2: composição da água ácida para os estudos

Composição da água ácida por estudo		
Estudo 1		2500 mg/l (1)
	H ₂ S	5000 mg/l (2)
		14583,4 mg/l (3)
		13000 mg/l (1)
	NH ₃	8000 mg/l (2)
	9190,07 mg/l (3)	
Estudo 2 e 3	H ₂ S	2500 mg/l
	NH ₃	13000 mg/l
	HCN	100 mg/l

Fonte: Autor

A **Figura 3** apresenta um resumo visual da metodologia, diferenciando o tipo de água ácida, o uso de corrente de vapor ou de soda cáustica e os parâmetros variados em cada estudo.

Figura 3: Fluxograma da metodologia, para análise dos parâmetros



Fonte: Autor

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Dados de entrada obtidos por Soares *et al.* (2021)

Soares *et al.* (2021) estudaram as variáveis do processo do tratamento de água ácida de refinaria, com o objetivo de analisar sua eficiência que, como mencionado anteriormente, é a retificação de H₂S e NH₃ da corrente de água ácida. Nesse trabalho, os autores fizeram um compilado dos resultados das variáveis observadas que apresentaram maior eficiência. Porém, não foi realizada uma análise da eficiência do processo onde os dados de entrada fossem todos os resultados ótimos obtidos por Soares *et al.* (2021).

Para comparação, foram utilizadas três diferentes configurações de águas ácidas, diferenciando-se nas concentrações de H₂S e NH₃. Os dados de entrada utilizados foram apresentados na **Tabela 1**, da coluna “Com Vapor - Primeiro estudo” e foram os seguintes: Prato de Alimentação da água ácida, o Total de pratos/estágio, a Razão de Refluxo, a Razão de Refervedor, a Pressão e a Temperatura da água ácida. Os resultados encontrados estão na **Tabela 3**.

Tabela 3: concentração de H₂S e NH₃ em relação à variação de configurações das águas ácidas

Temperatura Gás de Topo (°C)	Concentração na corrente de entrada (mg/l)		Concentração na corrente esgotada (mg/l)	
	H ₂ S	NH ₃	H ₂ S	NH ₃
99,36	2500	13.000	9,45E-28	1,67E-25
99,53	5000	8.000	1,89E-27	1,02E-25
99,25	14583,4	9.190	5,47E-27	1,18E-25

Fonte: Autor

É possível observar que as concentrações de H₂S e NH₃ na corrente esgotada estão em níveis traços para as três correntes de entrada de água ácida, com diferentes concentrações de alimentação. Isso quer dizer que os dois componentes foram separados da água ácida e concentrados na corrente de topo. Em relação à temperatura de gás de topo, para todas as concentrações, os valores estiveram acima de 82 °C. Porém, deve-se ficar atento, pois essas temperaturas apontam alto teor de água na corrente de gás de topo, podendo prejudicar o

processo da URE, que vem logo após à UTAA. Provavelmente, a temperatura de gás de topo obteve valores altos por causa da temperatura inicial da água ácida, que foi de 100 °C.

É possível afirmar então que, num cenário teórico, utilizando os dados de entrada ótimos das variáveis de processo encontrados por Soares *et al.* (2021), para qualquer concentração de H₂S e NH₃ dentro da faixa de estudo, é possível obter praticamente 100% de eficiência no processo de tratamento de água ácida de refinaria de petróleo. Esse resultado pode ser interessante para refinarias que necessitem de uma eficiência maior, por conta de legislações locais mais severas, metas ambientais da empresa, entre outros motivos. Porém, sugere-se que a temperatura de água ácida seja um pouco menor, por volta de 60°C, sendo essa a mais comum para esse processo.

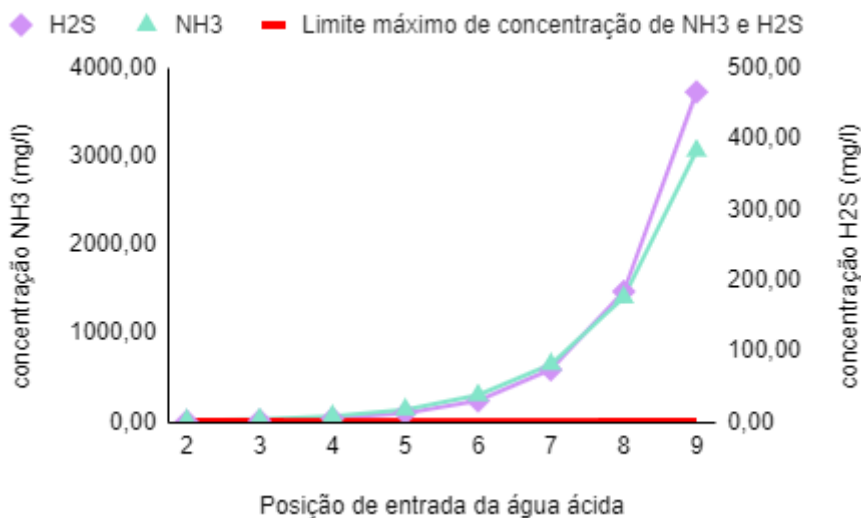
5.2. Variáveis de processo com o uso de vapor

Para níveis de referência, foi feito um estudo para as variáveis de processo Posição de Entrada da água ácida, Temperatura de água ácida e Número de Pratos da torre, com o uso de vapor, com o objetivo de comparar esses resultados com o estudo utilizando soda cáustica. As discussões deste tópico foram baseadas no trabalho de Soares *et al.* (2021), já que foram utilizadas a mesma metodologia e variáveis de processo.

5.2.1. Posição de Entrada da água ácida (Pe)

O prato de entrada da corrente de água ácida foi variado de 2 a 9, sendo o segundo o mais alto e o nono o mais baixo. Em relação às concentrações de H₂S e NH₃, foi observado que o seu aumento na corrente esgotada ocorreu com o aumento do Pe. Para Pe 2, foi obtido 0,83 e 14,64 mg/l de H₂S e NH₃ respectivamente, enquanto que para Pe 9, as concentrações foram de aproximadamente 466 e 3064 mg/l na corrente esgotada, mostrando que o resultado ótimo foi para o segundo prato de entrada, ou seja, o mais alto. A **Figura 4** mostra o comportamento das concentrações de H₂S e NH₃ sobre a variação do prato de entrada da água ácida.

Figura 4: concentração de H₂S e NH₃ em função da variação da Posição de Entrada da água ácida na torre RADFRAC

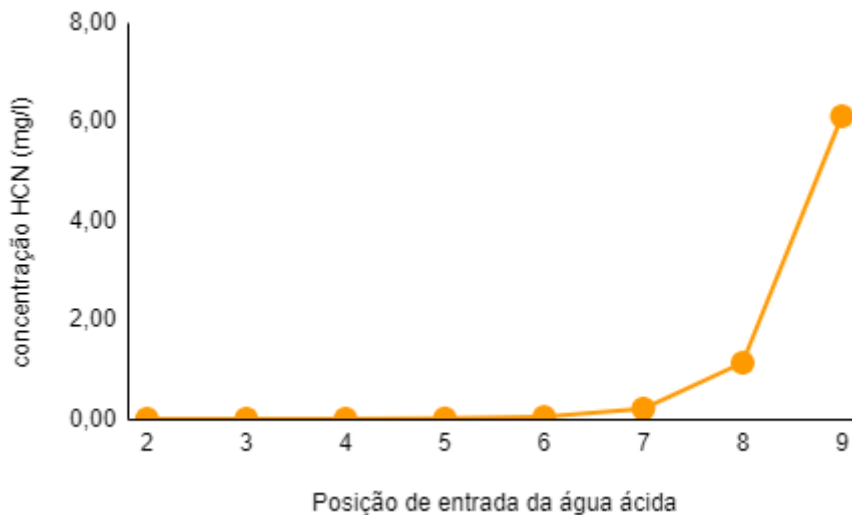


Fonte: Autor

Em relação à legislação, apenas para o Pe 2 foram obtidos resultados aceitáveis, que são abaixo de 1 mg/l e 20 mg/l para H₂S e NH₃ respectivamente. Um provável motivo para a grande concentração dos componentes na corrente esgotada para pratos de entrada mais baixos é o contato mais cedo da corrente de vapor com a de água ácida, o que pode ter provocado uma separação dos componentes na corrente esgotada e não na de topo (SOARES *et al.*, 2021).

Sobre a concentração de HCN, foi observado que também houve um aumento em relação ao aumento do Pe, como o ocorrido com os outros componentes, sugerindo que ele também tenha sido separado próximo à corrente esgotada, em vez de na de topo. Seu comportamento pode ser observado na **Figura 5**.

Figura 5: concentração de HCN em função da variação da Posição de Entrada da água ácida na torre RADFRAC

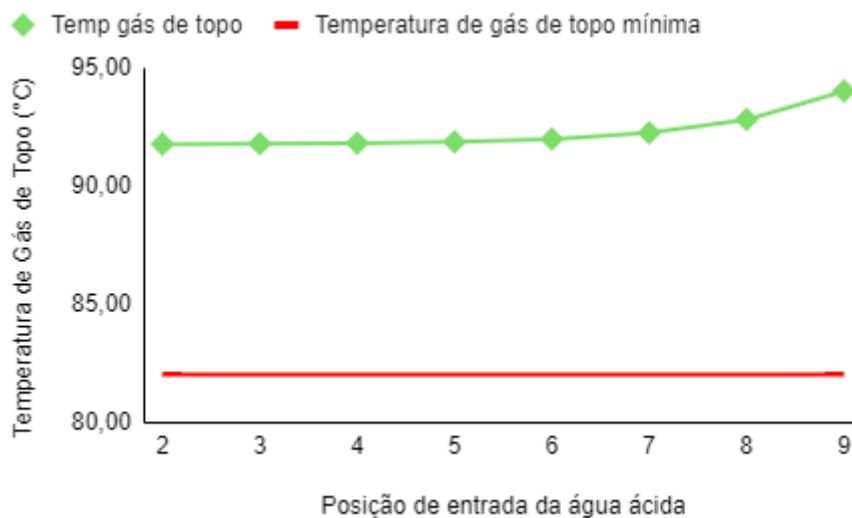


Fonte: Autor

Como apresentado, é possível perceber uma grande variação da concentração de HCN entre Pe 2 e 9, com concentrações de HCN de 0,00004 mg/l e 6,1 mg/l respectivamente. Comparando com a legislação, onde o limite máximo para cianetos é de 0,2 mg/l, a concentração só esteve de acordo até o Pe 6. Acima disso, os resultados foram maiores que 0,2 mg/l, mostrando que o Pe ótimo para a concentração de HCN é o Pe 2, assim como para os componentes H_2S e NH_3 .

Agora, sobre a temperatura de gás de topo, foi observado um aumento desta com o aumento do prato de entrada, onde, para Pe 2 e 9, a temperatura foi de 91,77°C e 94,02°C respectivamente. Isso mostra que, quanto mais alto na torre, menor é a temperatura de gás de topo. Isso pode ter ocorrido devido ao fato de, na parte de baixo da torre, estar presente o refulvedor de água esgotada, onde a corrente de vapor pode ter ganhado calor com a proximidade (SOARES *et al.*, 2021). A **Figura 6** apresenta o comportamento da temperatura de gás de topo com a variação do prato de entrada da água ácida.

Figura 6: temperatura de gás de topo em função da variação da Posição de Entrada da água ácida na torre RADFRAC

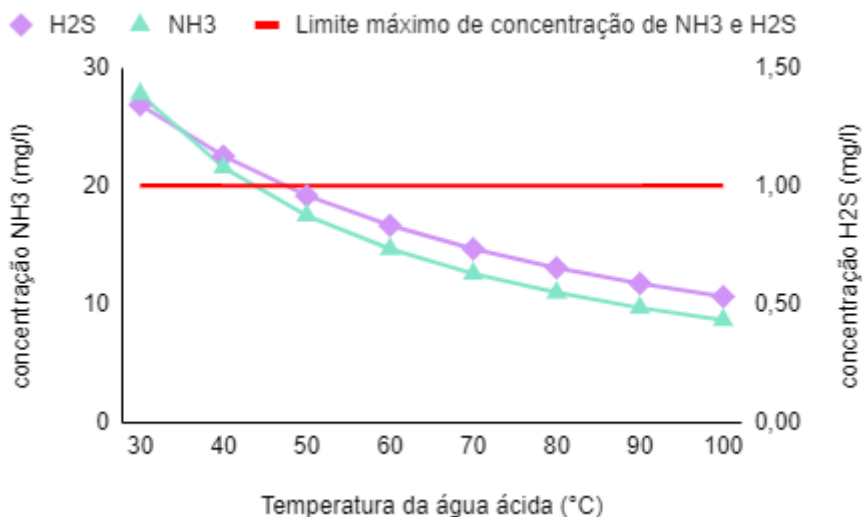


Fonte: Autor

5.2.2. Temperatura da água ácida (TAA)

A temperatura da água ácida foi variada de 30°C a 100°C. De modo geral, as concentrações dos componentes na corrente esgotada foram menores quando a temperatura da água ácida era maior. Para H₂S e NH₃, a concentração a 30°C foi de 1,34 e 27,78 mg/l respectivamente, enquanto que para 100°C foi de 0,53 mg/l e 8,62 mg/l. Isso mostra que a eficiência do processo foi maior quando a água ácida tinha temperaturas mais elevadas. A **Figura 7** ilustra a influência da temperatura na concentração de H₂S e NH₃.

Figura 7: concentração de H₂S e NH₃ em função da variação da temperatura da água ácida na torre RADFRAC

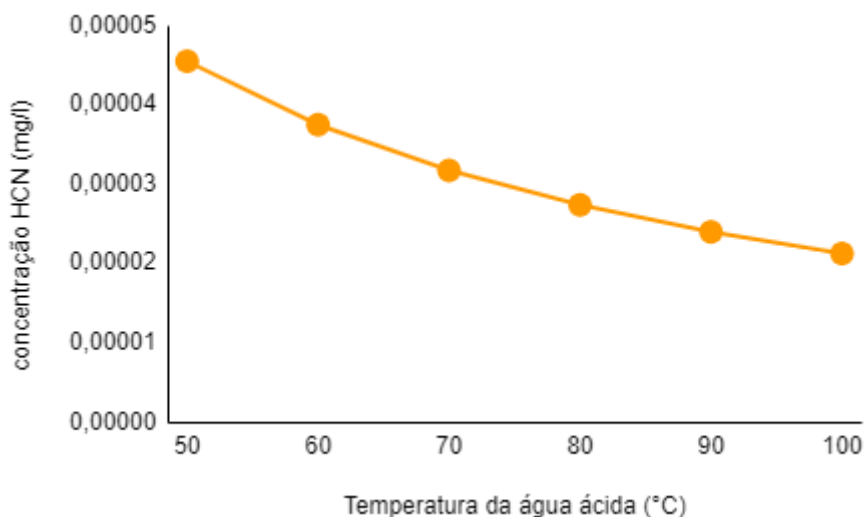


Fonte: Autor

Para o H₂S, até uma temperatura de 40°C, a concentração não esteve dentro do limite estabelecido pela legislação. Porém, a partir de 50°C, todos os resultados estiveram menores que 1 mg/l, ou seja, dentro dos limites da legislação. Para NH₃ a mesma situação foi observada, onde a partir de aproximadamente 50°C as concentrações obtidas estavam dentro do aceitável pela legislação.

Com relação à concentração de HCN, foi obtido o mesmo padrão que para H₂S e NH₃. A concentração variou de 0,00008 mg/l para 0,00002 mg/l para a temperatura de água ácida 30°C e 100°C respectivamente. A **Figura 8** apresenta essa influência sobre a concentração de HCN.

Figura 8: concentração de HCN em função da variação da Temperatura da água ácida na torre RADFRAC

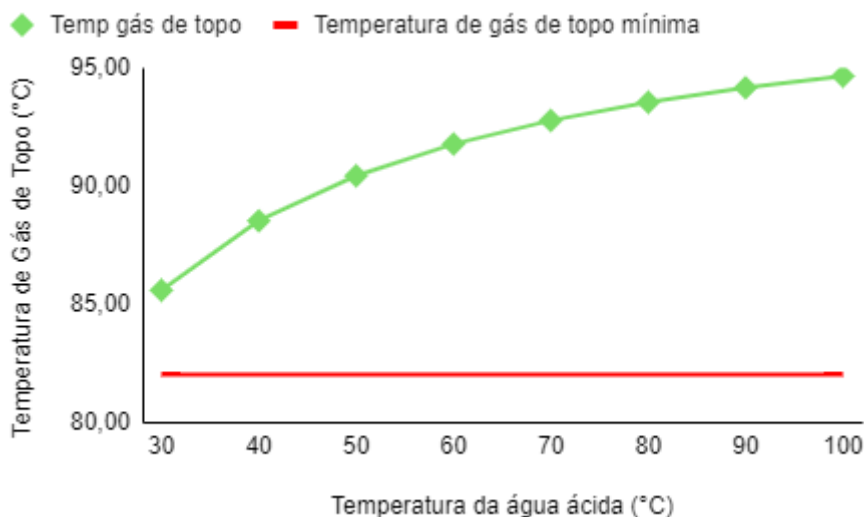


Fonte: Autor

Em relação à legislação, para qualquer temperatura de água ácida, as concentrações estão dentro do exigido (0,2 mg/l). Porém, a eficiência foi maior para temperaturas maiores.

Por último, foi observado que, com o aumento da temperatura da água ácida, maior foi a temperatura de gás de topo. Para 30°C, foi obtida uma temperatura de gás de topo de 85,58°C e para 100°C, de 94,65°C. Em relação às variáveis anteriores, essa foi a que apresentou maior variação, mostrando que a TAA tem grande influência na temperatura de gás de topo. O motivo desse acontecimento pode se dever pelo fato de haver uma maior produção de vapor dentro da torre pela água ácida, contribuindo para o aumento de calor no gás de topo (SOARES *et al.*, 2021). A seguir, está ilustrado na **Figura 9** o comportamento da temperatura de gás de topo com a variação da TAA.

Figura 9: temperatura de gás de topo em função da variação da temperatura da água ácida na torre RADFRAC



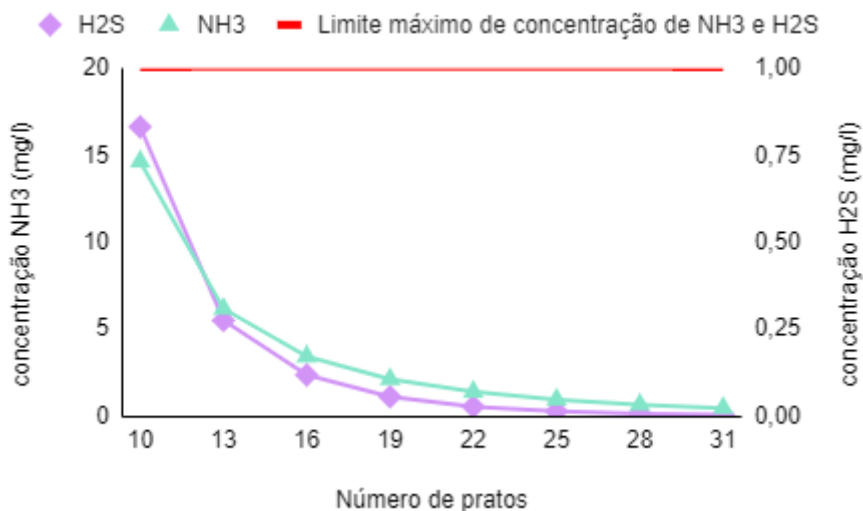
Fonte: Autor

Em relação à legislação, TAAs muito baixas não são interessantes, pois, a 30°C, a temperatura de gás de topo esteve muito próxima do limite mínimo de 82°C. Então, temperaturas a partir de 50 são mais seguras e eficientes, para impedir fenômenos de precipitação dos componentes de volta à corrente esgotada.

5.2.3. Número de pratos da torre (Np)

O número de pratos (Np) foi variado de 10 a 31 pratos e o padrão observado para as concentrações dos componentes foi que, conforme o aumento do número de pratos, houve uma diminuição das concentrações na corrente esgotada, mostrando que torres mais altas aumentam a eficiência do processo. Para H₂S e NH₃, foi observada uma concentração de 0,83 mg/l e 14,64 mg/l respectivamente, para uma torre com 10 pratos, enquanto que para 31 pratos, foi observado 0,003 mg/l e 0,45 mg/l, respectivamente. A **Figura 10** apresenta o comportamento da concentração desses componentes com o aumento do NP.

Figura 10: concentração de H₂S e NH₃ em função do número de pratos da torre RADFRAC

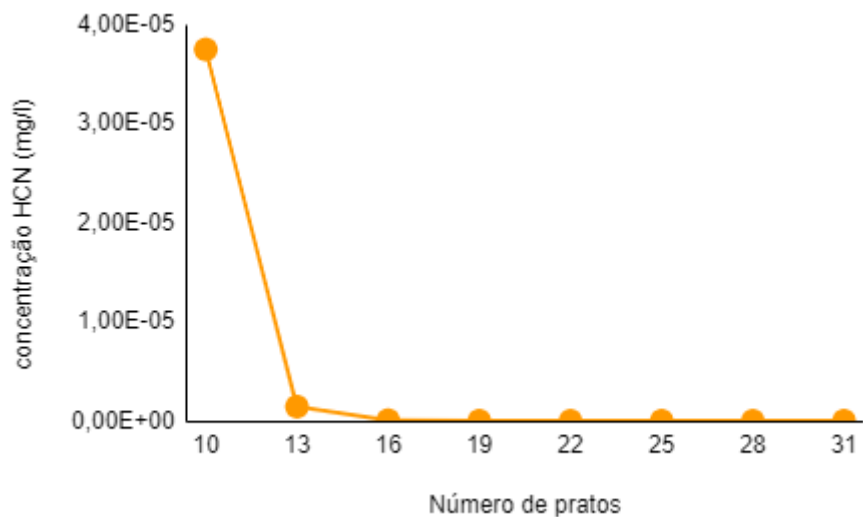


Fonte: Autor

Para todos os diferentes tamanhos da torre de destilação, as concentrações de H₂S e NH₃ estiveram dentro dos limites fornecidos na legislação, mostrando que, mesmo com uma torre com 10 pratos, o processo já é eficiente.

Para HCN, como nos outros tópicos, foi observado o mesmo padrão que H₂S e NH₃, onde há a diminuição da concentração na corrente esgotada com o aumento do número de pratos. Para N_p 10 e 31, foi obtido $3,74 \cdot 10^{-5}$ e $6,33 \cdot 10^{-15}$ mg/l respectivamente. Esse comportamento pode ser observado na **Figura 11**.

Figura 11: concentração de HCN em função do número de pratos da torre RADFRAC



Fonte: Autor

Como nos tópicos anteriores, a concentração de HCN para todos os tamanhos de torre de destilação esteve abaixo de 0,2 mg/l, mostrando que o processo, para HCN é eficiente numa torre menor também.

Por último, a temperatura de gás de topo não foi influenciada pelo aumento do número de pratos, pois permaneceu praticamente constante em todas as variações, variando de 91,77 para 91,76°C para Np 10 e Np 31 respectivamente. Em relação à legislação, está dentro do limite mínimo exigido, sendo 82°C.

Para todos os parâmetros analisados, a eficiência do processo foi boa em relação ao Np. Isso mostra que esse fator pode ser considerado apenas quando há uma necessidade maior de manter as concentrações dos componentes mais baixas na corrente esgotada.

Foi possível perceber que, para todas as variáveis de processo, a concentração de NH₃ sempre foi maior que a de H₂S. Isso era esperado, já que, para a configuração da água ácida utilizada, há maior concentração de NH₃, e também porque, como já mencionado, há uma dificuldade maior de remover esse composto da água, por causa da protonação da amônia (NH₄⁺) quando esta está na presente em uma solução de baixo pH.

Com o objetivo de encontrar e estudar fatores que facilitem a retificação da amônia, foi estudado, no tópico a seguir, a possibilidade do uso de soda cáustica (NaOH) no processo de tratamento de água ácida.

5.3. Simulações exploratórias com o uso de soda cáustica

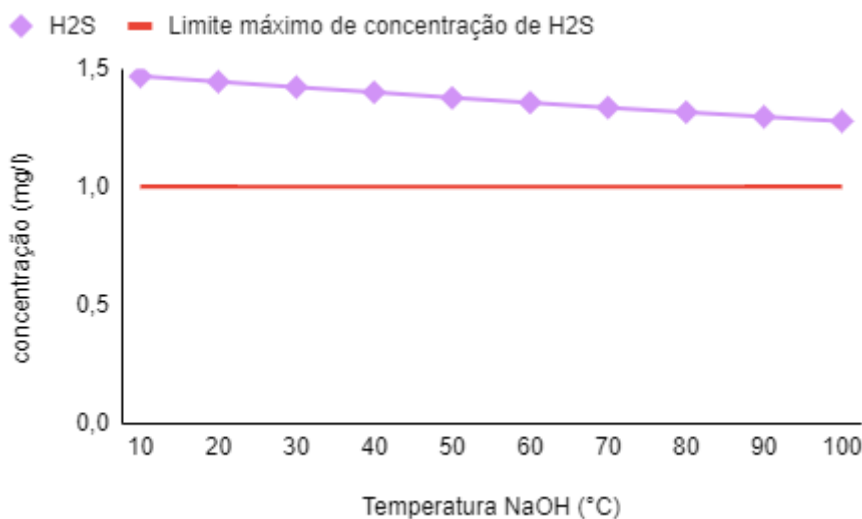
Como na literatura não há configurações claras de dados de entrada referentes ao NaOH, foram feitas três simulações exploratórias para observar o comportamento das concentrações de H₂S, NH₃ e HCN na corrente esgotada do processo e da temperatura de gás de topo, em vista do uso de NaOH no lugar da corrente de vapor.

5.3.1. Variação da temperatura da corrente de soda cáustica (T_{NaOH})

Para essa simulação exploratória, foi variada a temperatura da corrente de entrada de NaOH de 10°C a 100°C, com uma concentração de NaOH fixa em 100 mg/l. O objetivo foi obter a temperatura ótima da corrente.

Foi possível observar que quanto maior a temperatura da corrente de NaOH, melhor era a separação de H₂S, NH₃ e HCN da água ácida. A seguir, é apresentado a **Figura 12** da variação de H₂S.

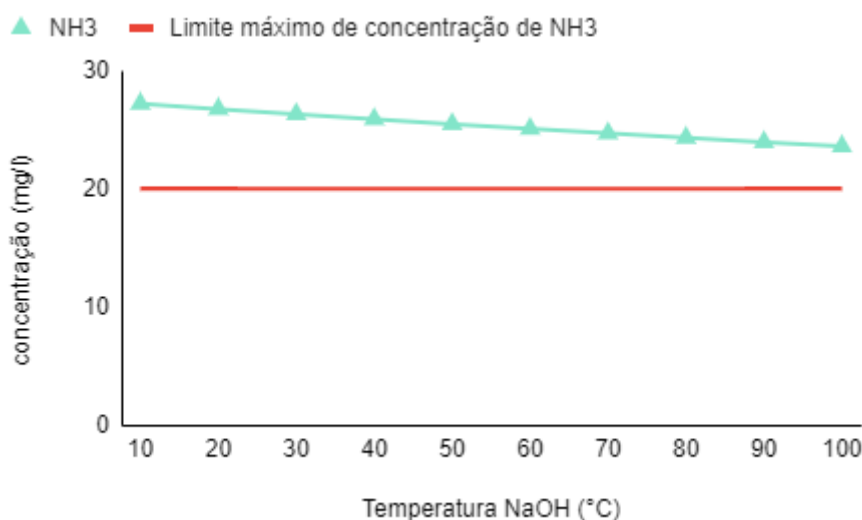
Figura 12: concentração de H₂S em função da temperatura de NaOH



Fonte: Autor

Para 10°C, foi obtida uma concentração de H₂S de aproximadamente 1,47 mg/l, enquanto que para 100°C, foi de 1,28 mg/l, uma diferença de apenas 0,19 mg/l, mostrando que, para o H₂S, a temperatura de NaOH não é o principal fator influente. Em relação à legislação, fica claro que nenhum dos valores obtidos estavam dentro dos limites aceitáveis.

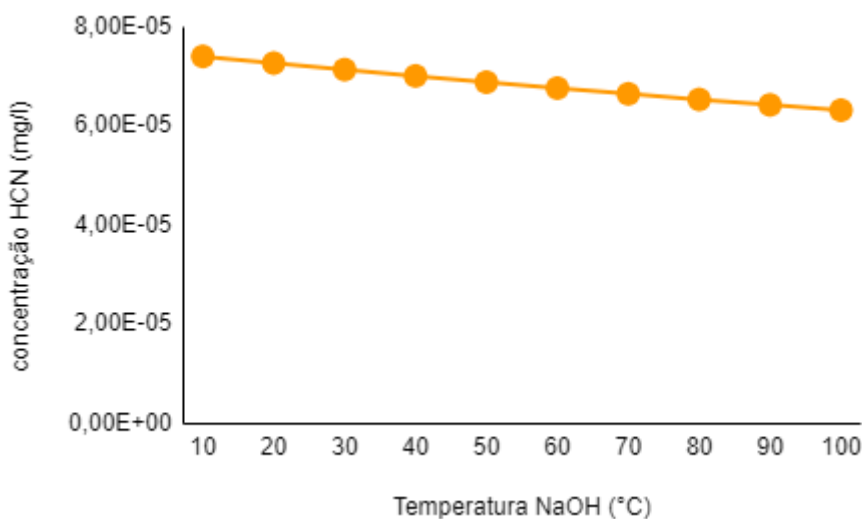
Agora, em relação à concentração de NH₃, foi obtido a mesma tendência do H₂S, como é mostrado na **Figura 13**:

Figura 13: concentração de NH₃ em função da temperatura de NaOH

Fonte: Autor

Para uma temperatura de 10°C foi obtida uma concentração de 27,21 mg/l, enquanto que para 100°C, uma de 23,6 mg/l, uma diferença de 3,62 mg/l, um valor um pouco maior que a diferença de H₂S. Nesse caso, também foi possível observar que, mesmo para valor ótimo, de 100°C, não foi possível obter resultados dentro dos limites aceitáveis na legislação.

Para a concentração de HCN, foram obtidas concentrações baixas em relação à grandeza 10⁻⁵ mg/l. Seu comportamento é apresentado na **Figura 14** a seguir:

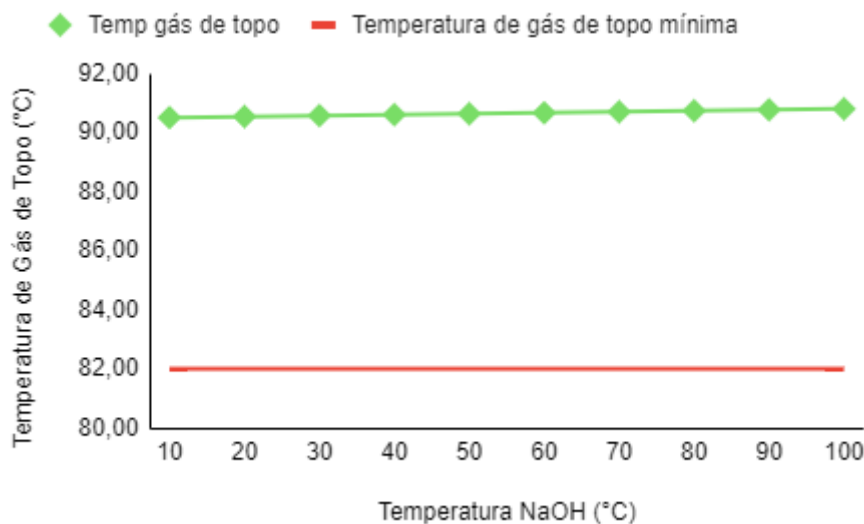
Figura 14: concentração de HCN em função da temperatura de NaOH

Fonte: Autor

Em relação aos outros componentes, esse foi o único que apresentou as concentrações dentro dos limites da legislação, sendo um máximo de 0,2 mg/l de cianeto no descarte de efluentes. Porém, como os outros, apresentou como temperatura ótima de NaOH 100°C.

Por fim, para a temperatura de gás de topo, obteve-se valores praticamente constantes durante a variação da corrente de NaOH, como é apresentado na **Figura 15**:

Figura 15: temperatura de gás de topo em função da temperatura de NaOH



Fonte: Autor

A temperatura de gás de topo ficou em torno de 90,6°C, com uma variação de apenas 0,29°C entre 10°C e 100°C da corrente de NaOH. Esse parâmetro está dentro do limite inferior de 82°C, fornecido pela legislação.

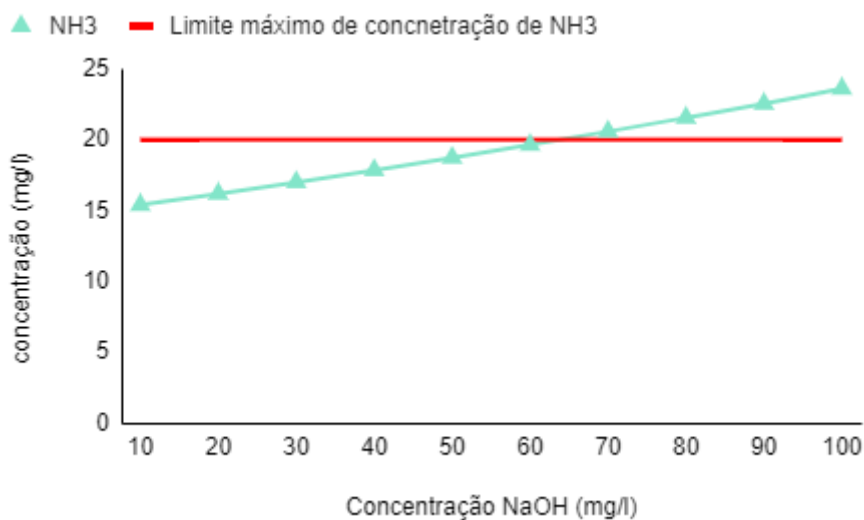
Uma possível explicação para o fato de que as concentrações de H₂S e NH₃ não estarem dentro dos limites aceitáveis pela legislação pode ser a concentração de NaOH escolhida, em que ela poderia estar muito alta ou muito baixa para as condições do processo. Para entender melhor esse fenômeno, no item a seguir foi realizada a variação da concentração de NaOH fixando a sua temperatura em 100 °C.

5.3.2. Variação da concentração de entrada de soda cáustica (C_NaOH)

A concentração de NaOH na corrente de entrada foi variada de 10 a 100 mg/l. Foi observado que, quanto menor a concentração de NaOH, menor era a concentração de H₂S e

NH₃ na corrente esgotada. Para 10 mg/l de NaOH, a concentração de H₂S e NH₃ foi respectivamente 0,87 mg/l e 15,38 mg/l, enquanto que para 100 mg/l, foi de 1,28 e 23,60 mg/l. A seguir, é apresentada na **Figura 16 e 17**, a variação das concentrações de H₂S e NH₃ em vista da variação de NaOH.

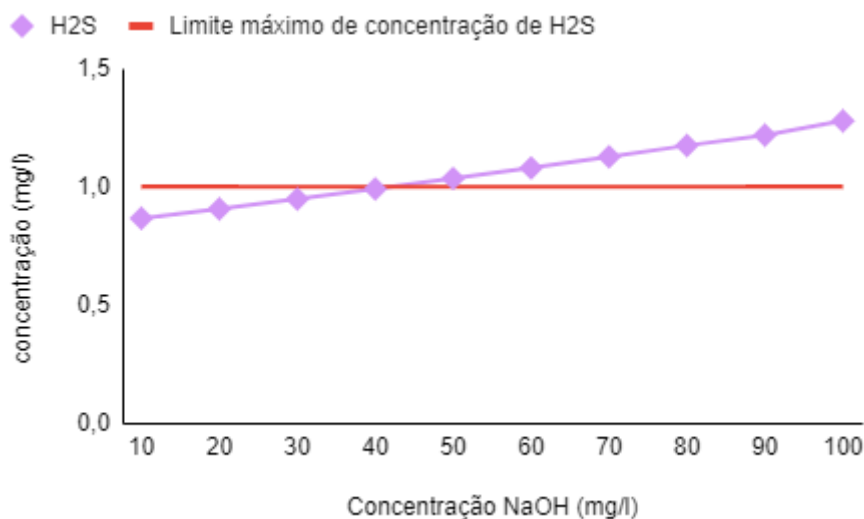
Figura 16: Concentração de NH₃ em função da variação da concentração de NaOH.



Fonte: Autor

É possível perceber que, até a concentração de 60 mg/l de NaOH, a concentração de NH₃ na corrente esgotada está dentro dos limites aceitáveis pela legislação, sendo aproximadamente 19,63 mg/l. Acima disso, as concentrações obtidas estão acima do limite máximo de 20 mg/l. Então, para o NH₃, o limite da concentração de NaOH nesse sistema é de 60 mg/l.

Figura 17: concentração de H₂S em função da variação da concentração de NaOH

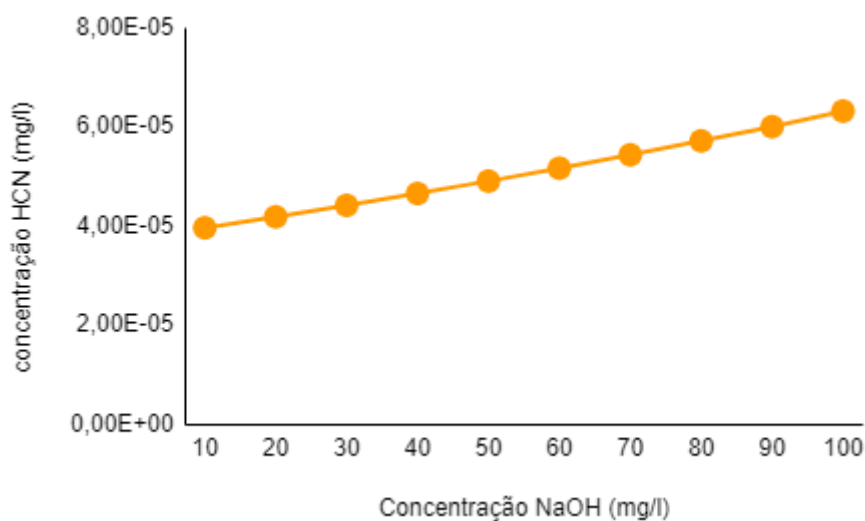


Fonte: Autor

Em relação ao H₂S, é possível perceber que suas concentrações estão dentro dos limites da legislação até a concentração de 40 mg/l de NaOH, com 0,99 mg/l de H₂S. Então, pode-se dizer que esse é o limite de NaOH no processo de tratamento da água ácida para essas condições. É possível perceber que, para NH₃, a concentração limite de NaOH foi maior do que a de H₂S. Uma provável explicação para isso é o que foi explicado anteriormente, que a ação do NaOH no processo tem o objetivo de aumentar o pH, facilitando a separação de NH₃ da água ácida.

Em relação à concentração de HCN, foi possível observar o mesmo padrão que H₂S e NH₃ com a variação da concentração de NaOH. O comportamento do HCN é apresentado na **Figura 18**:

Figura 18: concentração de HCN em função da variação da concentração de NaOH

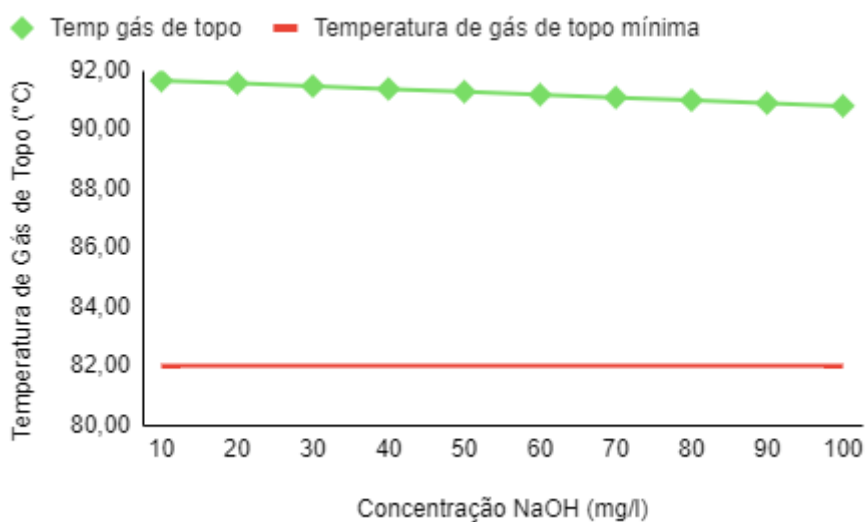


Fonte: Autor

Apesar da ordem de grandeza ser pequena, foi possível observar um aumento da concentração de HCN na corrente esgotada com o aumento de NaOH. A concentração de HCN variou de $6,31 \times 10^{-5}$ para 100 mg/l de NaOH e $3,95 \times 10^{-5}$ para 10 mg/l. Porém, em relação à legislação, todos os resultados estavam dentro do aceitável, que é até 0,2 mg/l.

Por último, foi analisada a temperatura de gás de topo, a partir da **Figura 19**:

Figura 19: temperatura do gás de topo em função da concentração de NaOH



Fonte: Autor

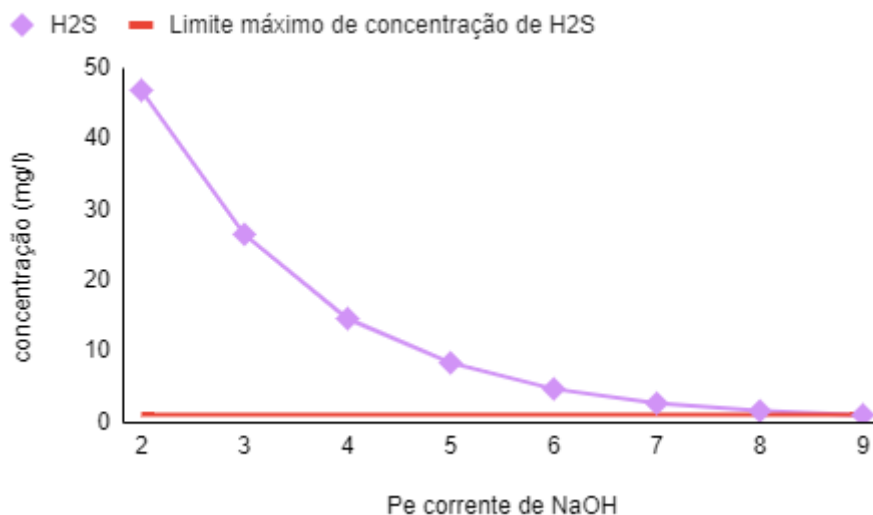
Foi possível observar que a temperatura se manteve praticamente constante ao longo da variação da concentração de NaOH. Para 10 mg/l de NaOH, a temperatura foi de 91,67°C, enquanto que para 100 mg/l, foi de 90,81°C, uma diferença de apenas 0,87°C. Conferindo com a legislação, para todas as concentrações de NaOH, ela esteve dentro do limite de valores maiores a 82°C, para evitar precipitação dos componentes H₂S e NH₃.

5.3.3. Variação da posição de entrada da corrente de soda cáustica (Pe_NaOH)

A última simulação exploratória realizada foi a variação da posição de entrada da soda cáustica. O motivo dessa simulação foi a hipótese levantada em relação à corrente NaOH e seu comportamento. Como alguns fatores (por exemplo, o valor ótimo da temperatura ser 100°C) lembraram o comportamento do uso de vapor como objeto estimulante de separação, foi feita a simulação do prato de entrada da corrente de soda cáustica.

O Pe_NaOH foi variado de 2 a 9. Os resultados gerais encontrados foram que, com o aumento do prato de entrada, ou seja, quanto mais próximo do fundo da torre, melhor era a separação dos componentes da água ácida. Os resultados do comportamento da concentração de H₂S são apresentados na **Figura 20**:

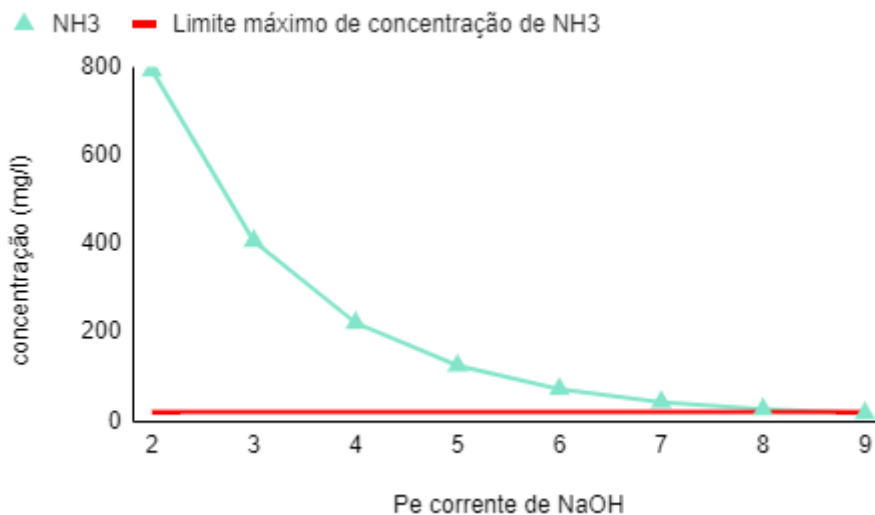
Figura 20: concentração de H₂S em função da variação do prato de entrada da corrente de NaOH



Fonte: Autor

Pôde-se perceber a grande variação da concentração com a variação do prato de entrada. Para Pe_NaOH 2, obteve-se uma concentração de aproximadamente 47 mg/l de H₂S, enquanto para Pe_NaOH 9, foi obtido 0,95 mg/l, uma diferença muito significativa. Em relação à legislação, apenas para Pe_NaOH 9 a concentração de H₂S esteve dentro do limite de descarte, apontando este valor como sendo o ótimo. Em relação à concentração de NH₃, foram obtidas as mesmas tendências que H₂S, como pode ser observado na **Figura 21**:

Figura 21: concentração de NH₃ em função da variação do prato de entrada da corrente de NaOH



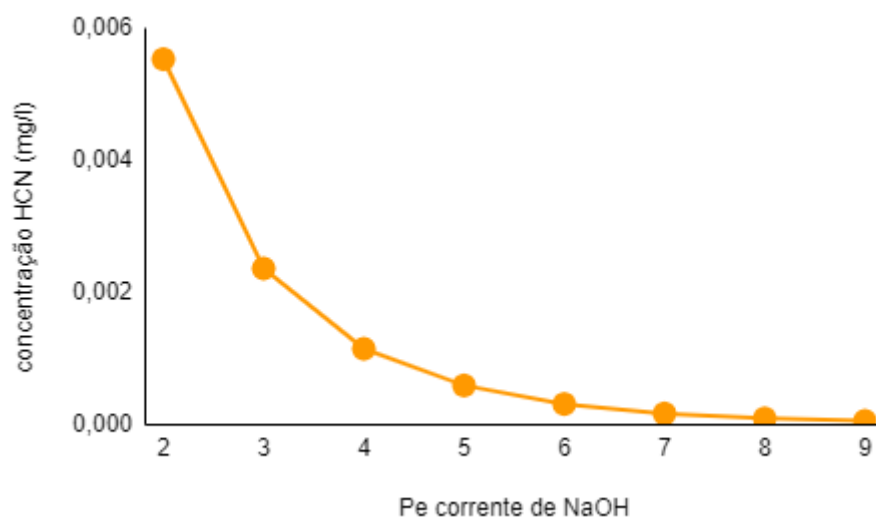
Fonte: Autor

Para NH_3 , a variação foi ainda maior, de aproximadamente 792 mg/l para Pe_NaOH 2, e 17 mg/l para Pe_NaOH 9, uma diferença de 774 mg/l. Como na análise do H_2S , apenas para Pe 9 foi obtido uma concentração de NH_3 dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

Esse padrão foi o contrário do encontrado na literatura. O trabalho de Zakaria *et al.*, (2021) mostra um resultado positivo, mais eficiente, quando a corrente de NaOH entra no sistema pelo prato 2 e o artigo de Hatcher, Weiland (2012a) também trouxe um resultado semelhante em relação ao prato de entrada de NaOH. Isso é mais um indicativo de que o comportamento observado na corrente de NaOH é muito semelhante ao da corrente de vapor, mostrando que, provavelmente, não está sendo possível observar a influência do NaOH na retificação dos componentes da água ácida nas configurações de torre e corrente utilizadas.

Sobre a concentração de HCN, houve a mesma tendência que para a concentração de H_2S e NH_3 , como pode ser visto na **Figura 22**.

Figura 22: concentração de HCN em função da variação do prato de entrada da corrente de NaOH

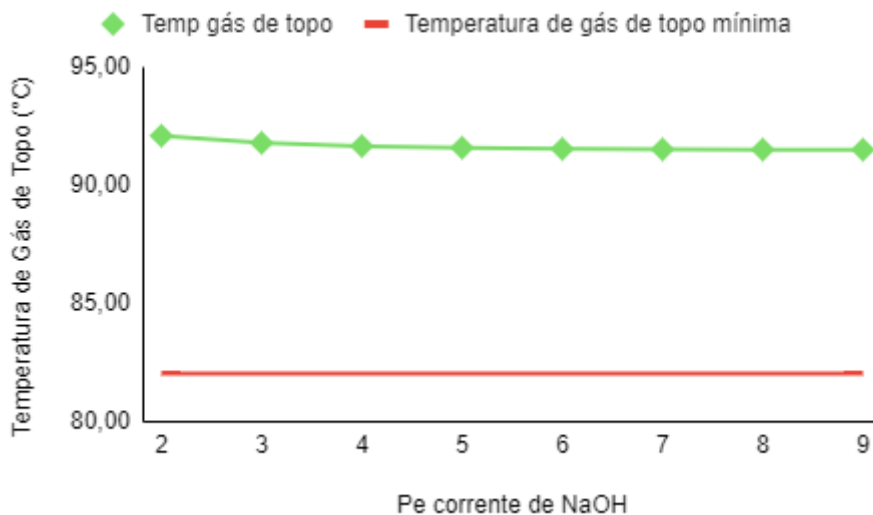


Fonte: Autor

Mesmo que, como nos outros componentes, a concentração de HCN tenha aumentado muito na corrente esgotada para pratos de entradas baixas, os valores permaneceram dentro dos limites da legislação, que são abaixo de 0,2 mg/l.

Sobre a temperatura de gás de topo, com o aumento do prato de entrada, houve uma leve diminuição na temperatura. Porém, na **Figura 23**, observou-se um padrão quase constante.

Figura 23: temperatura de gás de topo em função da variação do prato de entrada da corrente de NaOH



Fonte: Autor

A temperatura de gás de topo variou de 92,07 para 91,48°C para Pe_NaOH 2 e Pe_NaOH 9 respectivamente. Provavelmente, esse leve aumento da temperatura de gás de topo para o Pe_NaOH 2 ocorreu porque a corrente de NaOH estava mais próxima da corrente de topo, liberando seu calor inicial para a corrente de topo. Como o ocorrido na análise da concentração de HCN, para qualquer prato de entrada da corrente de NaOH, a temperatura esteve de acordo com o exigido na legislação.

De acordo com a literatura, o uso da soda cáustica no processo de tratamento de água ácida é uma forma de neutralizar o pH do sistema, diminuindo a concentração de íons H^+ e desfazendo a protonização da amônia, permitindo uma melhor separação dela da água ácida. Porém, não foi possível observar esse comportamento nas simulações exploratórias.

O comportamento observado neste trabalho foi semelhante ao obtido utilizando vapor, ou seja, com o aumento da temperatura e a diminuição da concentração da soda cáustica, melhor era a retirada dos componentes da água ácida. Portanto, um estudo mais detalhado deve ser realizado para verificar a não concordância dos resultados com a literatura.

SÍNTESE DOS RESULTADOS

O **primeiro estudo** comparou três águas ácidas com concentrações diferentes de NH_3 e H_2S numa configuração de torre específica, dada por Soares *et al.* (2021). Já o **segundo estudo** observou a variação da Posição de Entrada da Água Ácida (Pe), a Temperatura da Água Ácida (TAA) e o número de pratos da torre (Np) utilizando injeção de vapor. Por fim, o **terceiro estudo** analisou a injeção de uma corrente de solução de NaOH, variando sua Temperatura (T_NaOH), sua Concentração (C_NaOH) e sua Posição de Entrada (Pe_NaOH), no sistema de tratamento.

Os resultados obtidos em cada estudo, analisando de forma isolada cada parâmetro, mostraram que:

- Para o primeiro estudo, foi obtido uma eficiência de praticamente 100% do tratamento para todas as três águas ácidas analisadas, apesar de ter obtido altas temperaturas de gás de topo;
- Para o segundo estudo, menores Pe, maiores TAA e maiores Np, obtiveram menores concentrações dos componentes na corrente esgotada, ou seja, melhor eficiência, com valores ótimos de $Pe = 2$, $TAA = 100^\circ\text{C}$ e $Np = 30$ e
- Para o terceiro estudo, menores T, menores C e maiores Pe_NaOH obtiveram menores concentrações dos componentes na corrente esgotada, com valores ótimos de $T_{\text{NaOH}} = 100^\circ\text{C}$, $C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mg/l}$ e $Pe_{\text{NaOH}} = 9$. Porém, para todas as variações de T, para C acima de 40 mg/l e para Pe_NaOH abaixo de 9, as concentrações de NH_3 e H_2S da água esgotada estavam acima dos limites aceitos pela legislação.

A temperatura de gás de topo esteve sempre acima de 82°C em todos os estudos, evitando o fenômeno de precipitação de sais de amônia, que, para processos a jusante da UTAA, podem causar corrosão aos equipamentos. O HCN, que esteve presente na água ácida do segundo e terceiro estudo, também teve sua concentração na corrente esgotada dentro dos limites impostos pela legislação.

A hipótese levantada foi que o uso de soda cáustica iria aumentar a eficiência da separação de amônia da água ácida, em configurações com altas concentrações de amônia. Porém, não foi possível observar de fato a influência da soda cáustica no processo, por causa das muitas semelhanças da corrente de NaOH com a corrente de vapor, mas principalmente por causa do resultado do prato de entrada de NaOH, onde foi obtido uma eficiência melhor no

prato oposto do que é apresentado na literatura. Então, não foi possível afirmar se a hipótese levantada foi satisfeita ou não.

O principal indicativo dessa conclusão se dá pelo fato de não terem sido consideradas algumas reações da soda cáustica com o HCN, ou o fato de não ter sido descrito o pH da água ácida de entrada. Essas questões, para estudos futuros, devem ser consideradas. Algumas sugestões para próximos estudos é a inclusão de reação de NaOH com NH_3 no software ASPEN PLUS, a inclusão de sais estáveis ao calor na corrente de água ácida e a repetição das simulações exploratórias apresentadas neste trabalho.

6. CONCLUSÃO

A água ácida é um dos principais e mais abundantes subprodutos formados na refinaria de petróleo, pelo fato da água ser necessária na maioria dos processos. O seu reaproveito na refinaria e seu descarte correto é de extrema importância econômica e ambiental, visto que o uso da água, mais do que nunca, deve ser feito de forma consciente, principalmente no setor industrial.

O objetivo do trabalho foi estudar e compreender com profundidade o processo de tratamento de água ácida em refinaria, observando possíveis questões que prejudicam ou contribuem com o sucesso do processo. Esse trabalho é relevante para a área, pois apresenta de forma mais aprofundada o uso da soda cáustica no tratamento de água ácida, trazendo pontos pouco estudados pela literatura; contribuiu com a ênfase à situação da separação da amônia em comparação com a do ácido sulfídrico no processo e trouxe sugestões para próximos estudos em relação ao estudo do uso da soda cáustica.

7. REFERÊNCIAS

ADDINGTON, Luke *et al.* **Sour water: where it comes from and how to handle it.** Digital Refining, set. 2011. Disponível em: <https://cdn.digitalrefining.com/data/articles/file/2130114487.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2021.

AL-MALAH, Kamal I.M.. **Aspen plus: chemical engineering applications.** New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2017. 602 p.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A. C.; SMITH, R. **The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition.** Chemical Engineering Journal, v. 128, p. 33-46, 2007.

ARMSTRONG, T., **Optimize Sour Water Treatment, Hydrocarbon Processing**, 82, Junho de 2003, páginas 77-79.

BARROS, D. J. S. **Investigação do efeito de variáveis de processo na eficiência de remoção de H₂S em unidade de tratamento de águas ácidas de duas torres.** 2016. 88 p. Dissertação Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução CONAMA no. 430, de 13 de maio de 2011.** Diário Oficial da União, no. 92, p. 89, 2011.

BRITO, C. O., ROSA, C., MICHELETTO, S. R., KNUST, C. M., CARVALHO, H. P., **Material do Curso de Tratamento de Águas Ácidas,** Universidade Petrobras, 2011.

COELHO, A. *et al.* **Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes.** Journal of Hazardous Materials, v. B137, p. 178-184, 2006

COELHO, A. D. **Tratamento das águas ácidas de refinaria de petróleo pelos processos Fenton e Foto-Fenton,** 2004. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2004.

DARTON, R.C.; VAN GRINSVEN, P.F.A. **Development in Stream Stripping of Sour Water**, The Chemical Engineer, December, 1978.

EPA. **Sector Notebook Project, Petroleum Refining**. Setembro de 1995.

FERREIRA, Newton Libanio *et al.* **COMPARAÇÃO ENTRE OS TRATAMENTOS POR ESGOTAMENTO E MEMBRANA PARA A ÁGUA ÁCIDA PROVENIENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO**. The Journal Of Engineering And Exact Sciences, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 143-152, 2 mar. 2018. Universidade Federal de Viçosa. <http://dx.doi.org/10.18540/jcecvl4iss1pp0143-0152>.

GANDHI, S., CHUNG, W., NANGIA, K., **Designing for Sulphur Removal and Storage: part 1**, Petroleum Technology Quarterly, Q2 2010.

HATCHER, Nathan A.; ALVIS, R. Scott; WEILAND, Ralph H. Trea **Optimized Gas. Sour Water Stripper Performance in the Presence of Heat Stable Salts**. Brimstone, Colorado, 2012.

HATCHER, Nathan; JONES, Clayton e; WEILAND, Ralph H. **Sour water stripping Part 2: phenolic water**. Digital Refiniring, p. 1-5, ago. 2014.

HO, Chii-Dong *et al.* **Evaluation of Process Control Schemes for Sour Water Strippers in Petroleum Refining**. Processes, v. 9, n. 2, p. 363, 16 fev. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/pr9020363>.

KARIMI, Safoora; SHOKRI, Aref; AGHEL, Babak. **Remediation of Spent Caustic in the Wastewater of Oil Refinery by Photo-Fenton Process**. Archives Of Hygiene Sciences, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 179-188, 1 jul. 2020. Negah Scientific Publisher. <http://dx.doi.org/10.29252/archhygsci.9.3.179>.

KENSELL, W. M.; QUINLAN, M. **Sulfur Compound Extraction and Sweetening**. In: MEYERS, R. A. Handbook of Petroleum Refining Processes. 2 nd edition. New York: The M.W. Kellogg Company, 1996. Cap. 11.

KNUST, C. M. **Análise de Superfícies de Resposta para Projeto de Unidades de Tratamento de Águas Ácidas**. 2013. 165 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ – UFRJ), Rio de Janeiro, 2013.

LEE, D. *et al.* **Dynamic simulation of the sour water stripping process and modified structure for effective pressure control**. Trans IChemE, v. 80 A, p. 167-177, 2002.

LIU, L. *et al.* **The BLEVE Research of Reaction Runaway Based on the Aspen Plus-Fluent**. Procedia Engineering, v. 211, p. 479-487, 2018.

PIRAS, Fica *et al.* **Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos**. 2000. 289 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

MELIN, G.A.; NIEDZWIECKI, J.L.; GOLDSTEIN, A.M. **Optimum Design of Sour Water Strippers, Chemical Engineering Process**, Vol 71, No 6, 1975.

SANTOS, P.C., **Desafios para implementação de uma refinaria petroquímica no Brasil**, Monografia em Engenharia Química. Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, I. S.; ALENCAR, J. R. B.; DANIELSKI, L. **Utilização de software para simulação de processos**: uma aplicação nas unidades de tratamento de águas ácidas de refinaria. Geintec, São Cristóvão, v. 3, n. 5, p. 180-192, 2013.

SILVA, I. S.; ALENCAR, J. R. B.; DANIELSKI, L. **Influência de variáveis de processo na simulação de unidades de águas ácidas de refinaria**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 2014, Florianópolis, Brasil. Artigos: COBEQ, 2014.

SOARES, Álvaro de Farias. **Simulação do processo de tratamento de águas ácidas de refinarias de petróleo: avaliação dos parâmetros de influência**. 2019. 81 f. TCC

(Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Ciências do Mar, Universidade Federal de São Paulo, Santos, 2019.

SOARES, Alvaro de Farias *et al.* **Influence of operational parameters in sour water stripping process in effluents treatment.** Journal Of Water Process Engineering, v. 41, p. 102012, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102012>.

WEILAND, Ralph H.; HATCHER, Nathan A. **SOUR WATER STRIPPERS EXPOSED.** Laurence Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, fev. 2012 (a)

WEILAND, R.H., HATCHER, N.A., **Reliable design of Sour Water Strippers,** Petroleum Technology Quarterly, Q3 , 2012 (b)

ZAKARIA, Zakaria *et al.* **Injeksi Caustic Soda untuk Troubleshooting Operasional Sour Water Stripper (SWS) di Industri Pengolahan Minyak Bumi.** Buletin Profesi Insinyur, v. 4, n. 2, p. 53-57, 7 out. 2021. Center for Journal Management and Publication, Lambung Mangkurat University. <http://dx.doi.org/10.20527/bpi.v4i2.104>.