

1.1 Descrição das operações, sistemas e equipamentos

1.1.1 Descrição das atividades

A capacidade instalada para a produção de acetileno, hidrogénio, oxigénio, azoto e árgon é a seguinte:

- Produção de Acetileno – 1 156,3 ton/ano;
- Produção de Hidrogénio - 44,20 ton/ano;
- Unidade de Separação de Ar – a capacidade de produção centra-se nas 40 994,65 ton/ano LOXeq (LOX equivalente é um indicador obtido através da conversão da massa de todos os gases do ar produzidos - Argon, Azoto e Oxigénio – em massa de oxigénio).

A produção de acetileno e de hidrogénio constituem atividades PCIP.

1.1.1.1 *Produção de acetileno*

A instalação produz acetileno a partir de carbeto de cálcio num gerador de baixa pressão, destacando-se as seguintes etapas:

- Produção de acetileno;
- Descarga da cal e circuito de água de processo;
- Depuração de acetileno;
- Compressão;
- Secagem;
- Verificação do nível de solvente em quadros e garrafas;
- Enchimento de quadros e garrafas;
- Armazenagem.

Para este fim, destacam-se como principais componentes da instalação: gerador de acetileno; instalação de purificação; gasómetro de armazenagem do acetileno produzido, regulando a sua produção; compressores de acetileno; secador de acetileno; rampas de enchimento de quadros e garrafas; equipamento para reparação de garrafas e filtro prensa para prensagem da cal e recuperação da água de processo.

Todo o sistema, de armazenamento de matéria-prima (carbeto de cálcio), produção, armazenamento intermédio (gasómetro), purificação e enchimento, é estanque.

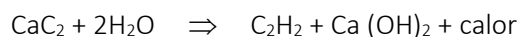
Descrição do processo



A matéria-prima Carbetto de Cálcio, é recebida em contentores impermeáveis de 1,8 ton. Após a verificação da conformidade com as especificações de qualidade, os contentores são armazenados no exterior, junto à fábrica de acetileno.

O carbetto de cálcio é convertível em gás em cerca de 80-85% do seu peso, é armazenada num contentor impermeável à água com capacidade para 1,8 ton. É levada para o gerador com um cadernal e introduzida na tremonha sem presença de ar (sistema de inertização com azoto).

O carbetto da tremonha é doseado para o gerador, onde decorre a reação química:



Pela adição de água de processo (quantidade de água, no mínimo 10 vezes a quantidade de carbetto), é eliminado o calor desenvolvido por forma a que a temperatura da água no gerador não ultrapasse o valor-limite.

O acetileno produzido no gerador chega ao gasómetro passando pelo lavador, que impede o retorno do gás no gasómetro, e ao mesmo tempo elimina uma parte das impurezas sólidas que acompanham o gás.

O gasómetro funciona como regulador entre a produção de acetileno no gerador e a compressão a efetuar nos compressores. O peso da cúpula do gasómetro determina a pressão no gerador de acetileno e no depurador de gás que vem a seguir.

Os resíduos sólidos (pedras, ferro-silício, coque), ficam retidos na parte inferior do gerador e são retirados e acondicionados regularmente, sendo este resíduo enviado para operador licenciado.

Existe uma válvula hidráulica que funciona como proteção contra sobrepressões no gerador. Em caso de a pressão aumentar, esta vence a coluna de água existente e o acetileno é libertado para a atmosfera pelo topo da instalação, por forma a assegurar a sua dispersão em segurança.

No caso de falha dos sensores de posição do gasómetro, o acetileno é descarregado para a atmosfera no gasómetro, de forma controlada, através de um tubo de segurança.

Em caso de abaixamento da pressão no gerador - ex.: por descarga imprevista da água do gerador - o acetileno do gasómetro passa de volta para o gerador através da tubagem. Assim é impedida a formação de vácuo e a entrada de ar no gerador.

Purificação do acetileno

O Acetileno vindo do gerador, é transferido para o gasómetro, sendo encaminhado para a instalação de depuração, depois ser arrefecido no permutador de calor.

Composição do acetileno bruto:

- C_2H_2 + Impurezas ($PH_3 = 400 \text{ mg/kg}^1$ e $H_2S = 700 \text{ mg/kg}$)

Composição do acetileno depurado:

- $C_2H_2 > 99,5 \%$
- PH_3 menor que 20 ppm

O acetileno bruto, vindo do gasómetro onde estava armazenado, é arrefecido de 70°C (temp. máx.) para 25°C no permutador, sendo de seguida retiradas as impurezas sólidas (pó), que ficam retidas no coque seco do filtro de coque.

O acetileno será então purificado através da passagem por torres de lavagem para eliminação das impurezas - fosfinas e ácido sulfídrico.

No primeiro conjunto de reservatórios de hidróxido de cálcio, é retirado o excesso de humidade do acetileno com o objetivo de reduzir a quantidade de ácido consumida por reação com esta humidade.

Nas duas torres de lavagem ácida, as impurezas do acetileno são retidas por oxidação e dissolução na solução ácida. Uma vez que a reação é exotérmica, serpentinas de resfriamento instaladas na base de cada torre controlam a temperatura da solução. Estas serpentinas são abastecidas com água refrigerada por um “*chiller*” instalado remotamente fora da área Ex (atmosfera explosiva).

Na torre de lavagem básica, o ácido residual é neutralizado com soda cáustica. Essa torre também está equipada com uma serpentina de refrigeração conectada ao “*chiller*” remoto.

No segundo conjunto de reservatórios de hidróxido de cálcio é retirada a humidade residual do acetileno antes do filtro de partículas final.

A unidade está equipada com entrada de azoto para inertização de todo o sistema nas operações de troca de cargas (hidróxido, ácido ou base) ou de manutenção. Os gases de purga são conduzidos à atmosfera em local seguro.

Compressão

O acetileno vindo da depuração, é comprimido pelos compressores até 25 bar, e introduzido nas garrafas preparadas para enchimento, através duma tubagem de alta pressão, depois de passar pelo secador de acetileno.

¹ C_2H_2 -acetileno; PH_3 – fosfina; H_2S – ácido sulfídrico

Os compressores são arrefecidos por água com lubrificação de óleo.

Secagem

O acetileno comprimido, deixa os compressores saturado de água, sendo esta eliminada pelo secador.

A adsorção é realizada num filtro molecular, que funciona segundo o princípio de alternância de pressão, com pressões variáveis entre 18 a 24 bar e temperatura de 30°C.

A desadsorção (eliminação) da água para fora do filtro molecular, é conseguida pela passagem de uma corrente de gás seco sob pressão entre 0,2 a 0,5 bar e sob temperatura idêntica à de adsorção.

A secagem do acetileno é feita num dos dois recipientes do secador, enquanto no outro recipiente ocorre a regeneração.

A passagem dos dois adsorvedores de "SECAR" para "REGENERAR" é automática, por ação dum sistema de controlo pneumático.

O gás é seco à temperatura de ponto de orvalho < -40°C.

Enchimento de quadros e garrafas

O acetileno é levado por tubagens de alta pressão dos compressores, para as rampas de enchimento de quadros e de garrafas, depois de passar pela secagem.

No enchimento, o acetileno é dissolvido em acetona ou DMF², que estão retidos numa massa porosa no interior das garrafas, a uma pressão de até 25 bar. O calor resultante é eliminado por aspersão dos chuveiros nas garrafas com água fria que circula em circuito fechado.

Sistema de retorno de gás

Este sistema tem por objetivo a recolha de gás residual e evitar o seu envio para a atmosfera. O sistema recebe gás das seguintes fases do processo:

- Esvaziamento das garrafas de acetileno para reparação;
- Esvaziamento de quadros e garrafas demasiado cheios;
- Descompressão de recipientes e tubagens de acetileno de alta pressão, no final dos trabalhos;
- Acetileno do depósito de condensados (quando se purgam os compressores).

² DMF - Dimetilformamida



O gás de retorno é levado a um sistema de tubagem de acetileno de média pressão, passando pelo decantador de solvente.

O decantador está cheio de água e anéis *Rasching*. A água serve para extrair o solvente. A segurança entre a baixa pressão e o sistema de retorno da instalação, é feito pelas válvulas anti-deflagração. O gás de retorno é levado para o gasómetro.

Circuito do subproduto hidróxido de cálcio

Como resultado da reação, obtém-se leite de cal com 10-15 % de matéria sedimentável.

A solução proveniente do gerador, é encaminhada sem pressão para o agitador sendo bombeado a baixa velocidade com a bomba para uma das torres de decantação de cal.

Após a decantação, o precipitado – o leite de cal com cerca de 1/3 de cal e 2/3 de água - é levado para um filtro prensa, onde o teor de água é reduzido até cerca de 40%, resultando da filtragem cal seca e água que retorna ao processo.

Descrição do circuito de água de processo

A água utilizada no processo provém de um reservatório que recebe água da rede e a água de refrigeração da unidade de fracionamento de ar.

Toda a água utilizada é de seguida recirculada, não existindo descargas de águas residuais:

- Água de arrefecimento dos compressores é recirculada;
- Água do arrefecimento de garrafas é recirculada;
- A água do processo de decantação retorna ao processo.

1.1.1.2 Produção de hidrogénio

O hidrogénio é um gás produzido a partir da eletrólise da água, ou seja, em 4 células eletrolíticas onde passa água, é induzida uma corrente elétrica que vai partir a molécula de água (H_2O), dando origem a hidrogénio e oxigénio. O hidrogénio é purificado e posteriormente comprimido num conjunto de garrafas montadas em cima de uma plataforma por forma a permitir o seu transporte rodoviário. O oxigénio não é aproveitado, sendo libertado para a atmosfera.

Esta unidade foi desativada.

1.1.1.3 Unidade de fracionamento de ar (produção de oxigénio, azoto e árgon)

O processo de fracionamento do ar consiste em separar os seus componentes pela sua diferença de ponto de liquefação.

Para obtenção das baixas temperaturas necessárias, o ar é comprimido, refrigerado e expandido de forma controlada numa torre de retificação. A expansão dá-se com queda acentuada da temperatura, liquefazendo sucessivamente os componentes do ar.

Os líquidos assim obtidos são armazenados em tanques criogénicos isolados a vácuo ou com Perlite e transportados em cisternas criogénicas até os locais de utilização.

Separação de partículas

O ar atmosférico aspirado é filtrado em filtros de partículas.

1ª Compressão

Um compressor de ar aspira o ar atmosférico previamente filtrado, sendo o compressor arrefecido por intermédio de um circuito de água de refrigeração. O ar comprimido é arrefecido num permutador com etilenoglicol, que por sua vez é arrefecido num grupo frigorífico refrigerado com amoníaco. Os vapores de óleo são retidos num separador. A humidade do ar que condensa é retirada num purgador.

Secagem

A secagem e remoção do dióxido de carbono é feita em baterias de secagem com peneiras moleculares. A instalação dispõe de duas baterias que operam alternadamente em um ciclo de secagem e regeneração com ar aquecido. A operação é automática.

2ª Compressão

O compressor de reciclo recircula o ar para compressão e posterior expansão para obtenção de frio. Tal como o anterior, é arrefecido através do circuito de água de refrigeração. O ar comprimido é arrefecido num permutador com etilenoglicol, que por sua vez é arrefecido num grupo frigorífico refrigerado com amoníaco.

Turbina de expansão/ booster³

³ Reforço da bateria



O *booster* recupera a energia do gás expandido na turbina antes da entrada na coluna de retificação e utiliza-a para comprimir adicionalmente (3ª compressão) o ar após o segundo compressor.

Separação

O ar proveniente da turbina é expandido em colunas de retificação constituídas por pratos de aço inoxidável empilhados verticalmente ou enchimentos especiais e isolada termicamente com Perlite dentro da chamada “caixa fria”.

Ainda dentro da caixa fria, existe um permutador principal que realiza todas as trocas de calor entre pontos da instalação de forma a otimizar o rendimento.

No processo de separação, pelo topo da coluna sairá azoto gasoso que é aproveitado para trocas de frio, sendo retirado o azoto líquido numa parte superior da coluna, e o árgon e oxigénio líquido pelo fundo.

Desta forma existe uma bomba de oxigénio líquido colocada na base da coluna de baixa pressão, que transfere o líquido desta para o tanque de armazenagem e recircula o oxigénio líquido para a coluna de média pressão, para trocas de calor.

Colocada na base da 2ª coluna de árgon cru, outra bomba circula o árgon líquido para a 1ª coluna de Argon cru.

Armazenagem

A instalação possui os seguintes tanques para armazenamento de produto:

- tanque de Oxigénio líquido (capacidade 800 000 litros);
- tanque de Azoto líquido (capacidade 800 000 litros);
- tanque de Argon líquido (110 000 litros);
- tanque de Azoto líquido (*back up*).

Os dois primeiros são tanques a baixa pressão isolados com Perlite. Os outros dois são isolados a vácuo.

Enchimento de cisternas

O enchimento das cisternas é feito pela parte inferior dos tanques, que está equipada com um sistema de válvulas, bombas, flexíveis e indicador de pressão que permitem realizar a operação em segurança.

Circuito de refrigeração de amoníaco

Este circuito tem como função arrefecer o etilenoglicol utilizado nos permutadores dos compressores e é constituído por um reservatório com amoníaco, um compressor e um permutador.

Circuito de água de refrigeração

A instalação possui um sistema de refrigeração em circuito semifechado, composto de um sistema de captação de água (com 2 bombas), duas torres de refrigeração, três bombas e um sistema de tratamento da água. O enchimento do sistema e a reposição das perdas por evaporação são feitos, automaticamente, a partir de água da rede pública.

O tratamento de água é efetuado com ácido sulfúrico para correção do pH, um fungicida e um biocida. Os ciclos de desconcentração funcionam em função do controlo da condutividade da água.

A água de refrigeração pode ter dois destinos:

- Reservatório de água para a produção de acetileno;
- Ribeira que passa ao lado da instalação.

1.1.1.4 Enchimento de gases

Nesta instalação, são cheios os seguintes gases:

- Oxigénio e suas misturas;
- Argon e suas misturas;
- Azoto e suas misturas;
- Dióxido de carbono.

Os gases aqui referidos são constituintes do ar (oxigénio, azoto e árgon) não apresentando toxicidade, o mesmo se passando com o dióxido de carbono.

Os depósitos possuem gases no estado líquido e são abastecidos por intermédio de cisternas criogénicas. O processo de abastecimento obriga ao arrefecimento da bomba da cisterna e flexíveis de enchimento havendo uma evaporação do gás que será caracterizada mais adiante.

Os depósitos criogénicos para armazenagem destes gases no estado líquido possuem um reservatório interno de aço inoxidável e um externo de aço ao carbono, existindo vácuo entre ambos de forma a não permitir trocas de calor com o exterior.

Em condições normais de operação não existe vaporização de gases, possuindo estes reservatórios duas válvulas de segurança calibradas para a sua pressão máxima de forma a aliviar a pressão do recipiente caso haja um aumento de pressão devido a alguma anomalia de funcionamento.



A bombagem dos gases é feita no estado líquido por intermédio de bombas criogénicas de deslocamento positivo, sendo o gás conduzido para os vaporizadores constituídos por tubagens e alhetas de alumínio que permitem o contacto do gás líquido com a temperatura ambiente, passando ao estado gasoso.

As linhas de pressão, tanto do depósito como após a bomba e vaporizador, são protegidas por válvulas de segurança.

O enchimento de ar comprimido é efetuado a partir de um compressor lubrificado a óleo, o qual capta o ar atmosférico e o comprime. Este compressor possui um sistema de purgas automáticas de condensados, que são recolhidos em recipiente próprio.

Uma vez que este ar tem de ser isento de contaminantes existe após o compressor, um sistema de filtragem constituído por cargas de carvão ativado específicas com um sistema de regeneração das mesmas.

Os gases são cheios em garrafas apropriadas para as pressões de enchimento utilizadas, e esta etapa consiste em averiguar se estas possuem condições de segurança para puderem ser cheias. Caso exista ausência de cumprimento dos requisitos estabelecidas, são encaminhadas para a rampa de provas para serem inspecionadas.

Antes do enchimento das garrafas é descarregado para a atmosfera o seu gás residual, sendo feito vácuo às garrafas no caso dos gases medicinais e de alta pureza.

No enchimento poderemos distinguir três situações:

- Enchimento de gases comprimidos que são cheios por pressão;
- Enchimento de gases liquefeitos (CO_2) cujo enchimento é controlado por peso;
- Enchimento de misturas de gases do ar com CO_2 podendo estas serem cheias por peso ou por pressão.

No caso dos enchimentos por pressão existe no final do enchimento uma depressurização das tubagens sendo o gás remanescente conduzido para a atmosfera.

1.1.1.5 Manutenção de garrafas

Neste sector realiza-se a manutenção de garrafas, assim como a realização das provas hidráulicas supervisionadas por entidade oficial.

Antes de ser efetuada qualquer intervenção numa garrafa é descarregado o seu gás residual de acordo com as práticas mais seguras e protetoras do ambiente, definidas na literatura, como o Doc EIGA IGC 30/99 “*A code of practice for the disposal of gases*”.

Sempre que exista no exterior da garrafa vestígios de óleos, gorduras ou outras substâncias, estes são limpos com um solvente vulgar. Caso a sujidade se verifique ao nível das válvulas, esta limpeza é efetuada com um solvente



aquoso específico uma vez ser o solvente considerado eficaz para limpeza de materiais que vão estar em contacto com oxigénio.

A escovagem é efetuada numa cabine fechada com um sistema de despoeiramento, em que duas escovas de aço deslizam em movimento verticais ao longo da garrafa, retirando toda a tinta e limpando a sua superfície, tornando visível eventuais danos.

O filtro de despoeiramento consiste numa unidade compacta com sacos filtrantes horizontais para separação ar/sólido de poeiras em fase fluida, constituído por andares com funções de aspiração, recolha e separação de poeiras. A saída deste filtro constitui uma fonte de emissão, encontrando-se devidamente caracterizada.

A operação de retirar a válvula consiste unicamente em desenroscar a válvula da garrafa com auxílio de uma máquina própria.

A operação de desgravação apenas é efetuada em garrafas nas quais seja necessário apagar algumas gravações excedentárias e é efetuada numa cabine insonorizada.

O teste hidrostático consiste em fixar as garrafas num sistema concebido para o efeito, enchê-las com água e pressurizá-las à pressão de teste. Após permanecerem pressurizadas o tempo estabelecido, são visualizadas eventuais deformações que indiquem fragilizações da garrafa e de seguida são marcadas com uma pistola pneumática ou punção.

A água para a realização dos testes provém da rede pública de abastecimento, sendo recirculada e após saturação, enviada para os depósitos de decantação da unidade de acetileno, não havendo desta forma descarga de águas residuais.

A secagem do interior das garrafas é efetuada através da sopragem de ar quente para o seu interior. Garrafas destinadas a gases de alta pureza são secas utilizando-se Argon ou azoto numa cabine aquecida.

Esta operação apenas corresponde a roscar a válvula na garrafa até um torque determinado, utilizando-se um vedante na rosca da válvula.

A pintura das garrafas é efetuada a rolo ou com um *air-less*, sendo utilizadas tintas de base aquosa com baixo teor de compostos orgânicos voláteis. A câmara de pintura possui um sistema de aspiração de partículas nebulizadas que ficam retidas num sistema de filtros.

A extração da câmara de pintura constitui uma fonte de emissão, encontrando-se devidamente caracterizada.



A secagem das garrafas é conseguida pela sua exposição ao ar atmosférico à temperatura ambiente, numa área a seguir à zona de pintura. Por forma a evitar a acumulação de substâncias potencialmente tóxicas, as garrafas estão sobre um sistema de extração de ar, por baixo do qual é possível também injetar ar quente.

A saída deste extrator constitui uma fonte de emissão, encontrando-se devidamente caracterizada.

Após as garrafas secas, são colocados os rótulos de identificação do gás.

1.1.1.6 Enchimento de gases especiais e suas misturas

Como gases especiais e misturas, entendem-se os gases com purezas elevadas e misturas de diversos componentes para o interior de uma mesma garrafa. Neste processo, e utilizando os gases armazenados nos depósitos referidos nos pontos anteriores, ou em garrafas individuais, misturam-se os diversos componentes nas mais variadas proporções, analisando-se no final para se confirmarem as quantidades introduzidas.

1.1.1.7 Produção de gelo seco

A produção de gelo seco consiste em expandir dióxido de carbono líquido que se encontra pressurizado a baixas temperaturas, convertendo-se parcialmente em sólido e outra parte em gás.

1.1.2 Descrição das Atividades de Carga e Descarga e Vias de Circulação Interna

No **Anexo 2** encontra-se a Planta de Circulação Interna nas instalações onde estão indicadas as vias de circulação pedonal e de veículos, zonas de descarga de matérias-primas líquidas e sólidas e carga de produtos acabados.

1.1.2.1 Gasóleo

O abastecimento de Gasóleo é efetuado por camiões cisterna no exterior.

São apresentados de seguida o procedimento de abastecimento, bem como os sistemas de instrumentação e controlo existentes:

- Antes do abastecimento é efetuada a ligação equipotencial entre o veículo-cisterna e o reservatório e a terra;
- É efetuado o acoplamento das mangueiras do camião cisterna na zona de carga, existindo no sistema de enchimento uma válvula manual que permite o acoplamento das mangueiras de abastecimento;
- O abastecimento é controlado através de sistema de controlo na zona de abastecimento junto aos Reservatórios, com acesso remoto na sala de controlo e acesso local;
- No caso de ser necessário o abastecimento dos Reservatórios intermédios, o motorista é acompanhado por dois operadores da LINDE. Os serviços técnicos são sempre responsáveis pelo acompanhamento do trabalho. É dada ordem para o autómato com indicação da quantidade a carregar;

- Adicionalmente, é necessário a inserção de uma *password* para se dar início ao abastecimento (conhecida pelos serviços técnicos de manutenção, e só os serviços técnicos é que podem dar ordem de arranque e de paragem);
- Complementarmente há confirmação via telefone das ações de enchimento;
- Nas operações de enchimento são tomadas as medidas de precaução necessárias, de forma a evitar sobreenchimentos (Sensor de nível máximo e controlo de peso de tanque).

1.1.2.2 Oxigénio

O abastecimento de Oxigénio é efetuado por motorista ADR devidamente autorizados a entrar nas instalações e em camiões cisterna.

É apresentado de seguida o procedimento de abastecimento, bem como os sistemas de instrumentação e controlo existentes:

- O motorista estaciona em cima da báscula e entra na sala da báscula;
- Antes de iniciar o processo, o motorista passa três cartões: Pessoal de identificação do motorista e de acesso ao sistema, do trator e da cisterna;
- Após o reconhecimento, é possível visualizar qual o peso de todo o conjunto e quanto pode ser abastecido de produto líquido. De seguida o motorista pode seguir para a estação de carga;
- Existem três estações de carga (ligadas à terra): uma para o oxigénio; uma para o azoto e uma para o argon;
- As cisternas são pesadas na báscula no início e no fim da descarga. Desta forma, é possível controlar a quantidade abastecida;
- O sistema de enchimento inclui uma válvula que permite o acoplamento das mangueiras (metálicas em ácido inoxidável) de abastecimento, com dispositivo de retenção do tipo anti-retorno e fecho automático;
- Nas operações de enchimento são tomadas as medidas de precaução necessárias, de forma a evitar sobreenchimentos. (Sensor de nível máxima e controlo de peso de tanque).