

CONTROLE DE EMISSÕES DE H₂S EM CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO
KRAFT ATRAVÉS DE SUAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

Raffin, A.L.
Foelkel, C.E.B.
Mora, E.
Vesz, J.B.V.
Pereira, J.C.
Herrera, J.



Riocell-Rio Grande Cia. de Celulose do Sul, Guaíba, Brasil

0. Introdução

Uma das principais fontes de poluição aérea de uma fábrica de celulose kraft é a caldeira de recuperação do licor. Pela queima do licor preto concentrado, para reaproveitamento dos produtos químicos e geração de vapor, produz-se apreciável quantidade de gases de exaustão ricos em particulados e compostos mal-cheirosos. Os particulados, consistindo principalmente de sulfato de sódio na forma de um pó branco, podem ser facilmente retidos, desde que se disponha de precipitador eletrostático eficiente. O principal problema ambiental, porém, são os gases de odor desagradável e que caracterizam o processo kraft. Tendo em vista a excepcional capacidade sensorial do homem em relação aos compostos reduzidos de enxofre, esses gases são presentidos mesmo em concentrações extremamente baixas. É praticamente impossível a completa eliminação, com a tecnologia kraft atual disponível, desses tipos de compostos nos gases de exaustão, pela presença do enxofre no sistema. Deve-se procurar minimizar a concentração dos mesmos, de forma que a própria diluição na atmosfera conduza a níveis abaixo do limite de percepção humana. Além das modificações tecnológicas que são possíveis de serem introduzidas nas caldeiras para diminuir os problemas de emissões, uma das formas de se resolver razoavelmente bem o problema é saber operar a caldeira, visando diminuir as emissões de TRS (total reduced sulphur), expressas como H₂S.

As emissões de enxofre total reduzido das caldeiras de recuperação convencionais se formam de duas maneiras: a formação na própria caldeira e a formação através do contato direto dos gases de exaustão da fornalha com o licor preto. Essas caldeiras de projeto "mais antigo", com evaporadores de contato direto, têm sido consideradas pela E.P.A. - Environmental Protection Agency dos U.S.A. de forma diferenciada em re-

Trabalho apresentado no XV Congresso Anual da ABCP - Semana do Papel - em São Paulo - Brasil - de 22 a 26 de novembro de 1982.

lação às caldeiras de projetos mais recentes, com concentrados de licor sem contato com os gases de exaustão. As instruções da E.P.A. limitam a 20 ppm de TRS para as "caldeiras antigas" e 5 ppm para as caldeiras mais modernas (MAGNOTTA *et alii*, 1981).

O presente trabalho visa apresentar maneiras de se obter resultados de emissões, na grande maioria das vezes, abaixo do limite de 5 ppm de TRS preconizado pela E.P.A. para "caldeiras modernas", valendo-se de uma caldeira com evaporador de contato direto tipo cascata. A intimidade com que os técnicos e operadores adquiriram na operação dessa caldeira, visando níveis mínimos de TRS, permitem mesmo considerar o evaporador de contato direto como um excelente acessório para o combate à poluição. Isso porque, os níveis de outro poluente, hoje em vias de ser rigorosamente controlado, o dióxido de enxofre-SO₂, podem ser reduzidos significativamente pela absorção do mesmo pelo álcali residual do licor preto no cascata. Além disso, o evaporador de contato direto retém particulados, aliviando o trabalho dos precipitadores eletrostáticos.

A título de informação, a caldeira de recuperação estudada nesse trabalho opera com duplo registro de H₂S: registrador contínuo ITT Barton e determinação de H₂S por colunas de absorção a cada 2 horas, para checagem. Em média, a caldeira opera 70-80% do tempo com emissões de TRS, expressas em H₂S, abaixo de 1 ppm; 10-20% do tempo com emissões entre 1 a 3 ppm e 5% do tempo com emissões acima de 5 ppm. Raramente as emissões ultrapassam 20 ppm. Embora os resultados possam ser considerados satisfatórios, decidiu-se investigar mais sobre as causas que levam a caldeira a apresentar emissões acima de 1 ppm e buscar maneiras de se tentar atingir 100% de emissões abaixo de 1 ppm de H₂S. É uma tarefa difícil, mas que pode ser alcançada. É essencial lembrar que uma ocorrência de odor desagradável, além de ser incômoda à população, pode representar uma reação da comunidade e uma perda da confiança dessa comunidade no trabalho anti-poluição da empresa.

1. Revisão da literatura

A literatura é farta em trabalhos sobre tipos, modelos, segurança e operação de caldeiras de recuperação de licor. Alguns trabalhos sobre redução das emissões de SO₂ e TRS são também encontrados. Consultando-se a literatura, pode-se notar que as preocupações com os níveis de emissões nos gases de exaustão das caldeiras passaram a ocorrer no início dos anos 70's. Foi nesse período que os sistemas de oxidação de licor preto e os evaporadores sem contato direto ganharam projeção. Era a indústria de celulose buscando soluções para seu principal problema ambiental.

Em 1974, HENNING *et alii* revelaram os resultados de uma pesquisa realizada em uma caldeira de recuperação B&W de 470 t.s.s./dia da fábrica de Missoula da Hoerner Waldorf. Os autores observaram que a principal variável a afetar as emissões de SO₂ e TRS era a sulfidez do licor, que não deveria exceder 31%. A pesquisa também englobou análise da influência da carga da caldeira, do oxigênio residual dos gases e da distribuição dos ares primário, secundário e terciário. Outra variável importante foi revelada ser o residual de oxigênio nos gases de exaustão, que era relacionado ao fluxo de ar total. Confirmou-se que a caldeira poderia operar a níveis de emis-

sões de TRS baixos (menor que 5 ppm) com distribuição adequada de ar e com um excesso de O_2 residual maior que 2%.

LANGE *et alii* (1973) realizaram estudo semelhante em caldeira de recuperação da fábrica de Courtland, Alabama, da Champion-International. A caldeira era do tipo B&W e queimava o licor residual da fábrica de 500 t.a.d./dia de polpa. Os testes foram realizados com o objetivo principal de observar os efeitos da sulfidez e ar primário nas emissões de SO_2 . Na época, as emissões na chaminé da caldeira variavam de 25-90 ppm de SO_2 e 3 a 6 ppm de TRS durante os meses de verão e 5 a 10 ppm de TRS durante os meses de inverno. O licor preto era oxidado com ar em um estágio. As emissões de TRS no interior da fornalha eram usualmente menores que 3 ppm. Os testes indicaram que o aumento da relação S/Na no licor preto provocava o aumento das emissões de SO_2 e diminuía as emissões de particulados. Por outro lado, o aumento do ar primário o provocava diminuição das emissões de SO_2 e aumentava as emissões de particulados. Em 1974, PIERCE *et alii* concluíram a apresentação dos resultados do trabalho anterior, mostrando interessante tratamento matemático dos dados.

Com a sofisticação dos equipamentos de monitoramento e computarização dos dados, CHAMBERLAIN *et alii* (1978) sugeriram o controle das emissões de TRS nas caldeiras de recuperação pela análise do monóxido de carbono. Segundo os autores, a medição do CO, que ocorre em maiores quantidades que o H_2S , permite garantir efetivo controle, mesmo quando o nível de H_2S não é detectável. Além disso, o controle do CO permite regular a combustão, maximizando a eficiência térmica da caldeira.

2. Descrição sumária da caldeira

A caldeira em estudo é de propriedade da Riocell - Rio Grande Cia. de Celulose do Sul. Seu fabricante foi a Götaverken e o modelo é típico das caldeiras B&W, com dois bicos pulverizando o licor preto com cerca de 60% sólidos nas paredes laterais da fornalha. A caldeira está em operação há dez anos e sua capacidade nominal é 1100 toneladas de sólidos secos por dia. Tem sido indistintamente usada para queimar licor preto residual da fabricação de celuloses kraft e pré-hidrólise kraft (solúvel) obtidas a partir de madeira de eucalipto ou de eucalipto com pequena adição de madeira de acácia negra (cerca de 25%).

É uma caldeira de tiragem induzida, acoplada a dois evaporadores de contato direto tipo cascata e a dois precipitadores eletrostáticos, ambos em duas linhas paralelas.

O sistema de insuflamento de ar permite dividir o ar total em ar primário, ar primário alto, ar secundário, ar terciário e ar injetado junto ao óleo combustível. A caldeira possui 12 bicos de óleo combustível (oito de partida e quatro de carga), sendo a adição de óleo uma operação usual nas condições de trabalho, tendo em vista que em produções abaixo de um certo limite, o licor negro é insuficiente para gerar toda a energia necessária na fábrica. Desse forma, a caldeira funciona como uma caldeira de função dupla: força/recuperação.

A caldeira possui ainda sistema de recuperação das cinzas retidas pelos precipitadores eletrostáticos.

Um detalhe interessante a mencionar é que a sulfi-

dez do licor de cozimento é mantida no nível de 20% apenas pela retenção, pelo evaporador de cascata, dos gases sulfurosos (principalmente SO_2 e SO_3) advindos da fornalha. Recente avaliação do teor de enxofre no óleo combustível tipo E utilizad^o revelou valor médio de 5,1%. Trata-se portanto de uma fábrica de celulose sulfato onde o "make-up" é feito com soda cáustica, peculiaridade bastante típica da Riocell.

O licor preto que adentra os evaporadores de contato direto foi previamente oxidado com ar em dois estágios visando inativar o sulfeto residual para tiossulfato de sódio. É importante a manutenção do nível de Na_2S residual o mais baixo possível visto que compostos de TRS são formados no evaporador de cascata pela reação dos componentes ácidos dos gases de combustão (CO_2 e SO_2) com o Na_2S . As reações ocorrem como se segue:



O método mais comum de controle das emissões de TRS tem sido a minimização das emissões no evaporador de contato direto, enquanto se procura conduzir a combustão de forma adequada para evitar emissões na fornalha.

3. Levantamento das principais causas de emissões de TRS na caldeira de recuperação

Inicialmente, procurou-se detectar quais as principais causas que determinavam níveis de emissões nos gases de exaustão acima de 1 ppm de H_2S . Para tal, elaborou-se uma ficha de ocorrência e durante um período de 18 meses procurou-se levantar, dia-a-dia, todas as causas de operação que resultaram em emissões acima do limite pré-estabelecido. A seguir, os dados foram tabulados e as causas principais agrupadas com forme similaridade. Embora a linha de produção da fábrica seja diversificada em termos de polpa solúvel e polpa papel, todas as campanhas foram tratadas indistintamente quanto às exigências internas de parâmetros de emissões de H_2S . Daí, procedeu-se a uma apreciação global dos dados, sem discriminar campanhas ou processos, para o levantamento das causas de emissão. Procurou-se especificar causas e freqüências de emissões, porém esses fatos por si sô não são substanciais para caracterizar o grau de gravidade das ocorrências. Por outro lado, quando da apreciação dos dados, não se pode admitir uma única correspondência bivalente entre causas e contaminações, já que inúmeras vezes, para uma mesma ocorrência de emissão, podem concorrer várias causas. A esse fato, deve-se acrescentar a possibilidade de haver interações entre várias causas, promovendo valores de H_2S que fogem das considerações das causas individualmente.

As principais causas de emissão encontradas foram:

a) Instabilidade da camada de combustão

Tem-se mostrado como a causa mais freqüente. A forma da camada de combustão é típica para cada licor, caldeira e forma de operar a caldeira. Entretanto, definidas as condições ideais de queima, é essencial que a camada seja mantida estável e não sofra distúrbios.

A instabilidade da camada porém não deve ser considerada como causa e sim como consequência de uma série de fenômenos operacionais que alteram a estabilidade e desorgani-

zam o processo de combustão. Os principais são:

- apagamento parcial da camada ou por falta de ar
- ou por baixo teor de sólidos no licor preto;
- defeitos nos bicos sopradores de licor;
- entupimento do bico soprador de licor;
- queda de bico soprador de licor;
- queda de soprador de ar;
- afogamento por excesso de óleo;
- desbalanceamentos dos fluxos de ar e/ou licor;
- irregularidade na distribuição de ar, óleo ou licor;
- vigias de ar sujas ou entupidadas;
- início de queima de óleo;
- início de queima de licor;
- etc.

b) Variações bruscas nos fluxos

A operação da caldeira está muito amarrada às operações de outros setores da fábrica, como digestor, caustificação, turbinas, etc. Por qualquer problema nos outros setores, onde se exige parada, tem-se que alterar rapidamente os fluxos na caldeira por falta de "pulmões". As alterações rápidas de fluxos de licor, ar e óleo são acompanhadas por desbalanceamentos na queima e geram emissões.

c) Qualidade do licor preto

Afetam principalmente as seguintes características: pH, teor de sólidos, teor de sulfeto residual, temperatura, presença de torrões de cinzas mal dissolvidos, etc.

d) Parada da planta de oxidação do licor preto

É a causa pior no caso da caldeira em questão, embora pouco freqüente. Sem a oxidação, o teor de Na_2S do licor se eleva acima dos níveis críticos e as emissões atingem tal ponto que a solução é parar a fábrica, conforme ocorrido algumas vezes, até solucionar o problema da planta de oxidação.

e) Direcionamento de fluxos internos

Conforme já mencionado, a caldeira está acoplada a dois evaporadores de cascata e dois precipitadores eletrostáticos que trabalham em linhas paralelas.

Toda vez que se provoca o isolamento de uma das linhas, ou pela parada de um evaporador de cascata, ou precipitador, ou de ambos, todo o fluxo de gases de exaustão é direcionado para a outra linha, causando desbalanceamento interno.

As paradas dos cascatas são normalmente requeridas para lavagem ou manutenção e dos precipitadores para manutenção.

Outra causa que interfere no direcionamento dos fluxos internos é o entupimento parcial da caldeira por depósitos.

f) Reversão no cascata

Em algumas situações, o sulfeto residual se eleva por reversão no evaporador de cascata devido reações com os gases de exaustão e as emissões aumentam. Aprendeu-se a combater essa causa elevando-se o pH do licor preto no cascata pela adição de soda cáustica.

g) Sobrecarga da caldeira

h) Causas menores (menos freqüentes)

- Dentre essas, podem ser citadas:
- sopragem de fuligem;
 - alterações na pressão de ar;
 - desarme do ventilador induzido;
 - lavagem do funil de cinzas;
 - ocorrência de "black-out";

Conclusão:

Para se evitar emissões de TRS prejudiciais ao meio ambiente, é fundamental que a operação da caldeira seja a mais regular possível, sem sobrecargas e variações bruscas, mantendo-se a maior atenção nos pontos anteriormente mencionados.

4. Campanhas de polpa solúvel: estudo matemático para controle das emissões de TRS

As primeiras tentativas para se buscar conhecer matematicamente quais as principais variáveis operacionais que afetavam as emissões de TRS da caldeira foram feitas para campanhas de polpa pré-hidrólise kraft. O objetivo era, através de análise de regressão e correlação, descobrir quais as variáveis mais importantes a afetar o nível de emissão na caldeira. Nesse caso específico, considerou-se a inter-relação de 77 variáveis de processo sobre a emissão final de TRS, ou seja, a concentração em ppm de TRS (expressa como H₂S) dos gases de exaustão da chaminé da caldeira de recuperação. Não foi portanto individualizado, nesse caso, o efeito da fornalha e do evaporador de cascata no grau de emissão.

Buscou-se, nessa parte da experiência, trabalhar com as médias diárias das diversas variáveis, tendo sido selecionados 53 dias de funcionamento da caldeira em campanhas de polpa solúvel. Procurou-se evitar dias com picos de emissões inexplicáveis. Evitou-se também incluir na análise alta proporção de dias sem emissões acima de 1 ppm, pois o propósito da pesquisa é pesquisar causas operacionais de emissões e para tal é preciso que hajam emissões. Para emissões abaixo de 1 ppm de H₂S, considerava-se o valor como igual a 1 ppm.

As variáveis analisadas foram as seguintes:

Variável	\bar{X}	s	CV	Unidade
-Produção diária em polpa solúvel	498,3	73,3	14,7	t.a.d./dia
-Tempo de funcionamento do digestor	22,47	2,92	13,0	h/dia
-rpm do alimentador de cavacos do digestor	14,99	0,58	3,84	rpm
-Tempo de funcionamento da caldeira	23,45	2,20	9,37	h/dia
-Volume de licor branco ao digestor	2340,5	337,2	14,4	m ³ /dia
-Alcali total titulável do licor branco ao digestor	314,98	44,80	14,22	t/dia
-Concentração em alcali ativo do licor branco	121,99	2,11	1,73	g NaOH/l

Variável	\bar{X}	s	CV	Unidade
-Álcali ativo licor residual de cozimento	16,17	2,23	13,79	g NaOH/ℓ
-Sulfidez licor branco	20,37	1,99	9,78	%
-Teor de sólidos do licor preto entrando evaporação	13,40	0,79	5,87	%
-pH do licor preto fraco	13,29	0,20	1,48	-
-Álcali ativo licor preto fraco à evaporação	16,23	2,28	14,08	g NaOH/ℓ
-Álcali total titulável licor preto fraco	37,0	3,06	8,27	g NaOH/ℓ
-Teor de sólidos do licor preto saindo evaporação de múltiplos efeitos	46,81	1,17	2,51	%
-Teor de Na ₂ S do licor de alimentação da planta de oxidação	17,72	2,75	15,52	g Na ₂ S/ℓ
-Viscosidade do licor de alimentação da planta de oxidação	50,51	12,16	24,08	cP
-Teor de Na ₂ S do licor oxidado	0,061	0,096	157,36	g Na ₂ S/ℓ
-Teor de sólidos do licor oxidado	50,64	0,98	1,93	%
-Viscosidade do licor oxidado	107,5	25,74	23,94	cP
-pH licor oxidado	13,40	0,26	1,92	-
-Grau de oxidação	99,64	0,47	0,47	%
-Volume de licor entrando na caldeira	1124,1	181,8	16,2	m ³ /dia
-Volume de licor entrando na caldeira	47,77	5,79	12,11	m ³ /h
-Sólidos secos à caldeira	905,3	151,5	16,7	t/dia
-Sólidos secos à caldeira	38,47	4,86	12,64	t/h
-Óleo combustível	40,38	22,90	56,70	t/dia
-Óleo combustível	1,74	0,99	57,0	t/h
-Enxofre com o óleo combustível	95,95	54,72	57,0	kg/h
-Óleo (kg enxofre do óleo por tonelada de sólidos)	2,73	2,15	78,6	kgS/t.a.s.
-Enxofre do licor branco	988,1	129,4	13,1	kg/h
-Enxofre total	1084,0	122,5	11,3	kg/h
-Enxofre licor branco (kgS/tonelada de sólidos)	26,03	4,13	15,87	kgS/t.s.s.

Variável	\bar{X}	Δ	CV	Unidade
-Enxofre total (kgS/tonelada de sólidos)	28,76	5,50	19,14	kgS/t.s.s.
-Grau de redução do smelt	92,66	1,77	1,91	%
-pH das cinzas do precipitador eletrostático	8,60	1,59	18,58	-
-Teor de Na_2CO_3 das cinzas do precipitador eletrostático	1,39	2,32	167,2	%
-pH do licor no cascata	12,71	0,17	1,37	-
-Temperatura de entrada do licor no cascata	104,6	1,90	1,81	°C
-Temperatura de saída do licor no cascata	86,7	5,25	6,06	°C
-QBê do licor entrando no cascata	33,44	0,66	1,96	QBê
-QBê do licor saindo do cascata	33,46	0,63	1,89	QBê
-Temperatura do licor à fornalha	117,20	0,40	0,34	°C
-Pressão do licor à fornalha	1,40	0,014	1,02	kgf/cm ²
-Oxigênio residual gases exaustão	5,83	1,50	25,77	%
-Fluxo ar primário alto (lado 1)	13,093	1,87	14,28	1000 m ³ /h
-Fluxo ar primário alto (lado 2)	13,537	1,62	11,99	1000 m ³ /h
-Fluxo ar primário alto total	26,631	3,41	12,81	1000 m ³ /h
-Fluxo ar primário	63,063	6,95	11,02	1000 m ³ /h
-Pressão ar primário alto	266,11	16,30	6,13	mm H ₂ O
-Pressão ar primário	57,76	11,22	19,42	mm H ₂ O
-Temperatura ar primário	153,1	10,62	6,94	°C
-Fluxo ar secundário	106,970	3,40	3,18	1000 m ³ /h
-Pressão ar secundário	240,63	15,53	6,45	mm H ₂ O
-Temperatura ar secundário	142,9	4,80	3,36	°C
-Fluxo de ar primário + secundário (APS)	170,033	7,91	4,65	1000 m ³ /h
-m ³ ar primário alto por tonelada de sólidos	705,6	138,6	19,64	m ³ /t.s.s.
-m ³ ar primário por tonelada de sólidos	1660,8	231,98	13,97	m ³ /t.s.s.
-m ³ de ar secundário por tonelada de sólidos	2839,0	468,55	16,50	m ³ /t.s.s.

Variável	\bar{X}	s	C \bar{V}	Unidade
-m ³ de APS por tonelada de sólidos	4499,8	657,69	14,62	m ³ /t.s.s.
-% de APS representada pelo ar primário	36,99	-	-	%
-% de APS representada pelo ar secundário	63,01	-	-	%
-% do ar primário representada pelo ar primário alto	42,67	-	-	%
-Relação ar secundário/ar primário	1,71	-	-	-
-Tiragem da fornalha	12,01	1,25	10,43	mm H ₂ O
-Diferencial pressão do superaquecimento	1,66	0,62	37,48	mm H ₂ O
-Diferencial pressão da bancada	34,72	4,90	14,11	mm H ₂ O
-Diferencial pressão do economizador	30,91	4,67	15,11	mm H ₂ O
-Diferencial de pressão da fornalha ao economizador	79,30	9,54	12,04	mm H ₂ O
-Diferencial de pressão do superaquecedor ao economizador	65,63	8,73	13,30	mm H ₂ O
-Temperatura dos gases de exaustão na saída do cascata lado esquerdo	161,9	11,73	7,24	°C
-Temperatura dos gases de exaustão na saída do cascata lado direito	159,7	9,61	6,02	°C
-Diferencial pressão cascata lado esquerdo	30,57	6,86	22,45	mm H ₂ O
-Diferencial pressão cascata lado direito	36,66	9,34	25,49	mm H ₂ O
-Temperatura dos gases de exaustão na saída do precipitador eletrostático lado esquerdo	143,6	11,08	7,71	°C
-Temperatura dos gases de exaustão na saída do precipitador eletrostático lado direito	148,9	8,92	5,99	°C
-rpm ventilador induzido	1102,7	50,4	4,57	rpm
-% do dia com emissões acima de 3 ppm	35,59	37,06	104,13	%
-Emissões de TRS, expressas em H ₂ S	5,66	4,68	82,57	ppm

Cada uma das 77 variáveis independentes (X_i) foi correlacionada individualmente com a variável dependente $Y =$ emissões de TRS. Buscava-se com isso descobrir, para as condições de uso da caldeira, quais as variáveis mais efetivas a influenciar emissões.

Em todas as situações dessa pesquisa, considerou-se um nível mínimo de significância de 95% de probabilidades.

Importante ressaltar, que no período em que os dados foram coletados, a planta de oxidação do licor preto esteve operando normalmente, daí os valores de Na_2S residual no licor preto terem-se mantidos baixos em todas as observações. Assim, embora saibamos a notável influência dessa variável nas emissões, ela não se revelou significativa.

Observou-se também uma correlação altamente positiva ($r = +0,760$) entre os valores de emissões e a porcentagem do período diário em que o nível de emissões esteve acima de 3 ppm de H_2S . Isso significa que emissões altas são mais persistentes e mais difíceis de serem eliminadas. Deve-se portanto evitar ao máximo tais ocorrências.

O propósito que se tinha ao correlacionar, através de análise de regressão linear simples, todas as variáveis X_i com Y , era o de escolher quais as principais variáveis independentes e partir para um estudo de otimização do nível de emissões com base em poucos parâmetros.

Para essa fase da pesquisa manipularam-se 4134 dados (78 variáveis x 53 observações/variável).

As variáveis selecionadas como mais efetivas individualmente a influenciar as emissões foram:

$$\underline{X_1 = m^3 \text{ ar primário/tonelada de sólidos secos}}$$

$$Y = 19,112692 - 0,00809711 X_1$$

$$r = - 0,402$$

$$\underline{X_2 = m^3 \text{ ar APS / tonelada de sólidos secos}}$$

$$Y = 17,858905 - 0,00270984 X_2$$

$$r = - 0,381$$

$$\underline{X_3 = \text{volume de licor entrando na caldeira}} \\ \text{(fluxo horário)}$$

$$Y = - 8,476309 + 0,296042 X_3$$

$$r = + 0,366$$

$$\underline{X_4 = \text{pH do licor preto oxidado}}$$

$$Y = 93,389799 - 6,548474 X_4$$

$$r = - 0,360$$

$$\underline{X_5 = m^3 \text{ ar secundário/tonelada de sólidos secos}}$$

$$Y = 15,188421 - 0,00335445 X_5$$

$$r = - 0,336$$

$$\underline{X_6 = m^3 \text{ ar primário alto/tonelada de sólidos secos}}$$

$$Y = 12,020589 - 0,00900692 X_6$$

$$r = - 0,267$$

X_7 = temperatura do licor entrando no cascata

$$Y = - 51,951919 + 0,549518 X_7$$

$$r = + 0,252$$

Selecionadas essas sete variáveis, procurou-se, através de análise de regressão linear múltipla, expressar Y em função das sete conjuntamente, depois em função de todas as combinações de seis, depois de cinco, depois de quatro, depois de três e depois de duas variáveis independentes.

Quando se expressava Y em função das sete variáveis principais, obteve-se um valor de $r = 0,530$. A redução gradativa do número de variáveis independentes permitiu a verificação de que apenas três variáveis possibilitavam alcançar um $r = 0,503$, o que facilitaria demais um controle matemático operacional. Essas variáveis eram X_1 , X_3 e X_4 . Dessa forma, escolheu-se a equação de regressão múltipla entre as três como sendo a representação matemática do fenômeno emissões de TRS em função das variáveis operacionais que mais a afetavam.

$$Y = 72,626891 - 0,00319358 X_1 + 0,187895 X_3$$

$$- 5,272632 X_4$$

$$r = 0,503$$

onde

$$X_1 = m^3 \text{ ar primário/t.s.s.}$$

$$X_3 = \text{volume de licor à caldeira (m}^3/\text{h)}$$

$$X_4 = \text{pH do licor oxidado}$$

Observar que essas três variáveis indicam que as emissões são função direta da carga de licor preto à caldeira, da quantidade de ar de combustão e da qualidade do licor preto. Foi observado também que existia uma correlação muito estreita entre as variáveis m^3 ar primário alto/t.s.s.; m^3 ar secundário/t.s.s.; m^3 ar APS (primário + secundário) / t.s.s. com a variável m^3 ar primário/t.s.s. A principal razão para que a variável m^3 ar primário/t.s.s. se mostrasse como a mais importante das variáveis dos ares é certamente o fato de que, na caldeira em questão, trabalha-se com o fluxo quase máximo de ar secundário (com finalidades ambientais) e as variações de fluxo de licor à caldeira são normalmente acompanhadas por variações no fluxo do ar primário para manter a forma da cama da e a combustão em bom andamento na sua zona redutora.

A equação de regressão múltipla obtida pode ser usada no dia a dia da operação da caldeira como auxiliar no controle das emissões. Sabemos ser o aumento de carga da caldeira (fluxo de licor entrando) a principal causa a aumentar as emissões ($r = + 0,366$). Por outro lado, as emissões podem ser diminuídas pelo aumento do pH do licor oxidado e pelo aumento da relação m^3 ar primário/tonelada de sólidos secos. Podemos procurar contrabalancear o aumento do fluxo de licor à caldeira com o aumento do pH do licor, adicionando soda cáustica ao mesmo, e/ou aumentando o fluxo de ar primário, mesmo que isso possa representar uma perda no grau de redução do smelt. O quanto aumentar cada um para manter Y constante e baixo é apenas um problema matemático. Lembrar porém que a equação não é absoluta para controlar as emissões no nível desejado.

Ela é apenas mais uma ferramenta. Em comentários an

teriores, mencionou-se que, muitas vezes, as causas de emissões são diversas e interagem entre si, causando dificuldades para expressar o fenômeno em apenas um modelo matemático simples.

5. Campanhas de polpa kraft para papel: estudo matemático para controle das emissões de TRS

Da mesma forma que para polpa solúvel, procurou-se seguir metodologia similar para as campanhas de polpa tipo papel. Nesse caso específico, procederam-se algumas pequenas modificações na condução da pesquisa. As modificações foram as seguintes:

- a) procurou-se trabalhar com menor número de variáveis independentes (X_i), descartando muitas das que não mostraram efeito no modelo anterior;
- b) incluíram-se algumas novas variáveis que foram julgadas importantes, como por exemplo, o teor de matéria-orgânica que a caldeira está queimando;
- c) individualizou-se a medição de emissões de TRS para o interior da fornalha e para após o evaporador de cascata;
- d) procurou-se associar o nível de emissões com o número de horas que as emissões persistiam;
- e) não se trabalhou com médias diárias e sim com valores momentâneos à ocorrência da emissão.

As 37 variáveis analisadas foram as que se seguem, sendo 33 variáveis independentes (X_i) e 4 variáveis dependentes (Y_i):

Variável	\bar{X}	s	CV	Unidade
-pH licor oxidado	13,29	0,51	3,81	-
- Na_2S licor oxidado	0,040	0,213	529,9	g Na_2S/l
-Viscosidade licor oxidado	80,9	14,3	17,67	cP
-pH do licor no cascata	12,50	0,36	2,84	-
-Temperatura do licor entrando no cascata	98,6	1,82	1,84	°C
-Fluxo licor para fornalha, bico da frente	488,4	54,5	11,16	ℓ/min
-Fluxo licor para fornalha, bico de trás	405,1	45,0	11,11	ℓ/min
-Relação entre bicos da frente e de trás	1,21	0,098	8,07	-
-Volume total de licor à caldeira	893,5	93,4	10,45	ℓ/min
-% sólidos do licor aos bicos	61,77	2,29	3,70	%
-Fluxo de óleo combustível	1,38	1,12	81,32	t/h
-Sólidos secos do licor (fluxo)	43,04	4,78	11,11	t.s.s./h

Variável	\bar{X}	Δ	CV	Unidade
-Fluxo de matéria orgânica à caldeira	23,33	1,90	8,14	t.m.o./h
-Pressão ar primário alto	264,9	14,6	5,52	mm H ₂ O
-Pressão ar primário	41,1	8,87	21,58	mm H ₂ O
-Pressão ar secundário	251,6	14,27	5,67	mm H ₂ O
-Fluxo de ar primário alto	28,969	2,53	8,72	1000 m ³ /h
-Fluxo de ar primário	63,281	4,49	7,09	1000 m ³ /h
-Fluxo de ar secundário	105,190	1,25	1,19	1000 m ³ /h
-Fluxo de ar total (primário + secundário + ar do óleo)	199,008	6,06	3,04	1000 m ³ /h
-m ³ ar primário alto/tonelada sólidos secos	681,7	97,6	14,32	m ³ /t.s.s.
-m ³ ar primário / tonelada sólidos secos	1482,0	134,4	9,07	m ³ /t.s.s.
-m ³ ar secundário/tonelada sólidos secos	2479,6	310,5	12,52	m ³ /t.s.s.
-m ³ ar total/tonelada sólidos secos	4678,2	514,1	10,99	m ³ /t.s.s.
-kg óleo combustível/tonelada sólidos secos	34,56	30,77	89,02	kg/t.s.s.
-Relação ar primário / ar total	31,77	1,41	4,44	%
-Relação ar secundário/ar total	52,90	1,43	2,70	%
-Relação ar secundário/ar primário	1,67	0,12	6,92	-
-Relação ar primário alto/ar primário	45,95	4,56	9,93	%
-m ³ ar primário alto/tonelada matéria orgânica	1249,6	141,9	11,36	m ³ /t.m.o.
-m ³ ar primário / tonelada matéria orgânica	2724,0	218,5	8,02	m ³ /t.m.o.
-m ³ ar secundário/tonelada matéria orgânica	4539,9	404,9	8,92	m ³ /t.m.o.
-m ³ ar total/tonelada matéria orgânica	8582,4	683,4	7,96	m ³ /t.m.o.
-Emissões TRS na fornalha	6,25	14,56	233,1	ppm
-Emissões TRS após cascata	17,10	32,54	190,2	ppm
- Δ emissões (após cascata menos fornalha)	10,85	33,84	311,8	ppm
-Número de horas com emissões acima de 1 ppm após cascata	2,36	4,57	193,94	h

As quatro últimas variáveis são as variáveis dependentes (Y_i) e as demais as independentes (X_i) que se correlacionaram com Y_i . Correlacionaram-se também as variáveis dependentes entre si.

Os dados relacionados foram coletados em períodos tanto de ausência de emissões acima de 1 ppm H_2S como, principalmente, quando ocorria algum distúrbio e tinham-se emissões altas ou na fornalha, ou após cascata, ou em ambos os pontos.

Foram manipulados nessa fase da pesquisa 4477 dados (37 variáveis x 121 dados/variável).

5.1. Correlações entre as variáveis dependentes Y_i

Interessava saber como as variáveis Y_i se correlacionavam entre si. Foram detectadas correlações altamente significativas entre:

$$\underline{Y_2 \times Y_3} = \text{emissões TRS após cascata} \times \Delta \text{ emissões}$$

$$Y_2 = 7,661285 + 0,869706 (Y_3)$$

$$r = + 0,904$$

Indica que, subtraída a emissão da fornalha, as emissões finais após cascata são as principais a serem consideradas. De forma geral, as emissões no interior da fornalha não são as principais a afetar o teor de H_2S nos gases de exaustão na chaminé da caldeira. Elas têm certamente influência, mas a influência do evaporador de contato direto provou ser maior. Notou-se, que em grande parte das vezes em que ocorriam emissões no interior da fornalha, essas eram reduzidas após a passagem dos gases pelo cascata, dando um valor negativo para Δ emissões. Isso reforça o efeito da absorção de emissões de TRS pelo licor cascadeando no evaporador de contato direto, principalmente a um nível adequado de pH.

$$\underline{Y_2 \times Y_4} = \text{emissões TRS após cascata} \times \text{número de horas com emissões acima de 1 ppm}$$

$$r = + 0,844$$

Significa que as emissões mais altas na chaminé da caldeira levam mais longo período de tempo para serem reduzidas aos níveis mínimos desejados. Deve-se portanto evitar que as emissões se elevem demais.

A equação relacionando Y_4 e Y_2 foi:

$$Y_4 = 0,328813 + 0,118506 (Y_2) \dots r = + 0,844$$

Se estipularmos que, em caso de ocorrer um valor de emissão indesejável, não devemos ultrapassar 30 minutos acima de 1 ppm, o valor máximo de emissão que poderemos ter na chaminé pode ser obtido da equação como sendo igual a $\hat{y} = 1,44$. Se elevarmos nossa tolerância para 1 hora de emissão acima do limite, o máximo de emissão que poderíamos ter na chaminé seria 5,66 ppm H_2S . Para efeito de controle interno, passamos a considerar nosso limite de alerta como sendo igual a 1,44 ppm H_2S e nosso limite crítico como 5,66 ppm H_2S .

$$\underline{Y_3 \times Y_4} = \Delta \text{ emissões} \times \text{número de horas com emissões acima de 1 ppm}$$

$$Y_4 = 1,223651 + 0,104270 (Y_3)$$

$$r = + 0,772$$

5.2. Influência das variáveis operacionais sobre a emissão no interior da fornalha

Conforme era de se esperar, as variáveis que mais afetaram o nível de emissão no interior da fornalha foram as relacionadas ao processo de combustão, ou seja:

$$X_1 = m^3 \text{ ar primário/tonelada de matéria orgânica}$$

$$Y_1 = 62,956408 - 0,020818 X_1$$

$$\kappa = - 0,312$$

$$X_2 = m^3 \text{ ar total/tonelada de matéria orgânica}$$

$$Y_1 = 56,708872 - 0,00587965 X_2$$

$$\kappa = - 0,276$$

$$X_3 = \text{Fluxo de matéria orgânica à caldeira (t/h)}$$

$$Y_1 = - 40,415035 + 2,000150 X_3$$

$$\kappa = + 0,260$$

$$X_4 = m^3 \text{ ar secundário/tonelada de matéria orgânica}$$

$$Y_1 = 46,634318 - 0,008896 X_4$$

$$\kappa = - 0,247$$

$$X_5 = m^3 \text{ ar primário/tonelada de sólidos secos do li-
cor preto}$$

$$Y_1 = 43,030417 - 0,024819 X_5$$

$$\kappa = - 0,229$$

A equação de regressão linear múltipla contendo todas as cinco variáveis acusou $\kappa = 0,369$. Para fins de simplificar o controle, optou-se por uma equação mais simples envolvendo três variáveis independentes: $Y_1 = f(X_1, X_3, X_5)$ com $\kappa = 0,342$. Essa equação foi escolhida analisando-se todas as equações múltiplas obtidas combinando como variáveis independentes as cinco variáveis em questão, inicialmente 4 a 4 e de pois 3 a 3.

$$Y_1 = - 9,117478 - 0,0236981 X_1 + 1,778608 X_3 + 0,0259272 X_5$$

$$\kappa = 0,342$$

$$\kappa_{\text{parcial}} Y_1 \text{ x } X_1 = - 0,226$$

$$\kappa_{\text{parcial}} Y_1 \text{ x } X_3 = + 0,139$$

$$\kappa_{\text{parcial}} Y_1 \text{ x } X_5 = + 0,117$$

São variáveis importantes para evitar emissões no interior da fornalha, o fluxo de matéria orgânica que adentra para queima e as relações específicas de ar primário, secundário e total.

A principal forma de combater uma emissão por sobre carga no fluxo de matéria orgânica é aumentar o volume de ar primário por tonelada de matéria orgânica, mesmo que isso signifique prejuízo no grau de redução do smelt.

5.3. Influência das variáveis operacionais sobre a emissão a pós o evaporador de contato direto

Como era de se esperar, as variáveis de qualidade do licor preto e de operação do cascata influenciaram sobremaneira essa emissão, conforme se pode observar a seguir:

$$X_1 = \text{Teor de Na}_2\text{S residual no licor preto após oxidação (g Na}_2\text{S/l)}$$

$$Y_2 = 12,918983 + 104,115847 X_1$$

$$r = + 0,681$$

$$X_2 = \text{Fluxo de ar secundário (1000 m}^3\text{/h)}$$

$$Y_2 = 823,095405 - 7,662268 X_2$$

$$r = - 0,295$$

$$X_3 = \text{Teor de sólidos do licor (\%)}$$

$$Y_2 = 255,047854 - 3,852408 X_3$$

$$r = - 0,271$$

$$X_4 = \text{Fluxo de ar total (1000 m}^3\text{/h)}$$

$$Y_2 = 285,240009 - 1,347377 X_4$$

$$r = - 0,251$$

$$X_5 = \text{pH do licor no cascata}$$

$$Y_2 = 293,748110 - 22,122278 X_5$$

$$r = - 0,242$$

$$X_6 = \text{Temperatura do licor entrando no cascata}$$

$$Y_2 = - 346,965758 + 3,691655 X_6$$

$$r = + 0,206$$

A equação de regressão linear múltipla contendo todas as seis variáveis mostrou $r = 0,749$. Uma das equações contendo cinco variáveis independentes mostrou $r = 0,747$ e por se tratar da principal emissão da caldeira, decidiu-se apresentar inicialmente uma equação mais complexa para representar o fenômeno:

$$Y_2 = f(X_1, X_2, X_3, X_5, X_6)$$

$$Y_{2.1} = 578,332606 + 94,885162 X_1 - 3,879330 X_2$$

$$- 1,647815 X_3 - 16,335042 X_5 + 1,511665 X_6$$

$$r = 0,747$$

A variável mais importante para o teor de emissões após o evaporador de cascata provou ser o teor de Na_2S do licor preto.

Para fins de permitir um controle mais fácil dos níveis de emissão através de modelos matemáticos, estão relacionados mais dois modelos contendo a variável X_1 e dois modelos não a contendo. Todos esses quatro modelos expressam Y_2 em função de três variáveis independentes.

$$Y_{2.2} = f(X_1, X_2, X_5)$$

$$Y_{2.2} = 630,421715 + 101,339354 X_1 - 3,767461 X_2 - 17,679733 X_5$$

$$r = 0,736$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_1 = + 0,696$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_2 = - 0,160$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_5 = - 0,258$$

$$Y_{2.3} = f(X_1, X_3, X_5)$$

$$Y_{2.3} = 361,412457 + 102,210365 X_1 - 2,080965 X_3 - 17,583205 X_5$$

$$r = 0,736$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_1 = + 0,701$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_3 = - 0,162$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_5 = - 0,257$$

$$Y_{2.4} = f(X_2, X_5, X_6)$$

$$Y_{2.4} = 528,117925 - 8,762062 X_2 - 23,141610 X_5 + 7,098639 X_6$$

$$r = 0,492$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_2 = - 0,316$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_5 = - 0,256$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_6 = + 0,386$$

$$Y_{2.5} = f(X_2, X_3, X_6)$$

$$Y_{2.5} = 551,439063 - 9,031459 X_2 - 2,633303 X_3 + 5,864294 X_6$$

$$r = 0,469$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_2 = - 0,323$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_3 = - 0,197$$

$$r_{\text{parcial}} Y_2 \text{ x } X_6 = + 0,330$$

Resumidamente, pode-se dizer que o aumento do teor de Na_2S no licor preto e o aumento da temperatura do licor entrando no evaporador de cascata provocam aumento nas emissões de TRS. Para abaixar essas emissões podemos aumentar o fluxo de ar secundário ou total ã caldeira, ou o teor de sólidos do licor aos bicos ou o pH do licor preto no cascata, ou combinando o aumento dessas variáveis. A proporção a variar em cada parâmetro pode ser obtida nas equações matemáticas apresentadas anteriormente.

5.4. Influência das variáveis operacionais sobre Δ emissões (emissão após cascata - emissão no interior da caldeira)

É uma variável bem correlacionada com Y_2 (emissão a

pós cascata), conforme já visto. Ela dá uma indicação da ação do evaporador de contato direto. Quanto maior for o valor de Δ emissão quando esse for positivo, pior está sendo a ação do evaporador de contato direto sobre as emissões. Quanto menor for o valor de Δ emissões quando negativo, mais efetivo está sendo o cascata em absorver emissões de TRS.

As variáveis que afetaram Δ emissões (Y_3) foram:

X_1 = Teor de Na_2S residual no licor preto ($g Na_2S/l$)

$$Y_3 = 6,531062 + 107,621705 X_1$$

$$r = + 0,677$$

X_2 = Teor de sólidos do licor preto aos bicos (%)

$$Y_3 = 259,898199 - 4,032078 X_2$$

$$r = - 0,273$$

X_3 = Fluxo de ar secundário ($1000 m^3/h$)

$$Y_3 = 742,354325 - 6,954083 X_3$$

$$r = - 0,258$$

X_4 = pH do licor no cascata

$$Y_3 = 303,692499 - 23,417039 X_4$$

$$r = - 0,246$$

X_5 = Fluxo de ar total ($1000 m^3/h$)

$$Y_3 = 268,495202 - 1,294627 X_5$$

$$r = - 0,232$$

A equação linear múltipla contendo as cinco variáveis forneceu $r = 0,737$ e está apresentada a seguir:

$$Y_{3.1} = 558,069763 + 105,302401 X_1 - 2,079820 X_2$$

$$- 2,470642 X_3 - 16,296764 X_4 + 0,204516 X_5$$

$$r = 0,737$$

A melhor equação com quatro variáveis independentes

foi:

$$Y_3 = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$$

$$Y_{3.2} = 553,038828 + 104,278362 X_1 - 1,968343 X_2 -$$

$$2,058528 X_3 - 16,653684 X_4$$

$$r = 0,737$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_1 = + 0,692$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_2 = - 0,178$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_3 = - 0,103$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_4 = - 0,227$$

Buscou-se também apresentar a equação com quatro variáveis independentes não contendo a variável X_1 .

$$Y_3 = f(X_2, X_3, X_4, X_5)$$

$$Y_{3.3} = 764,558360 - 2,309848 X_2 - 2,969925 X_3 - \\ 13,469637 X_4 - 0,654172 X_5$$

$$r = 0,364$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_2 = - 0,149$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_3 = - 0,098$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_4 = - 0,135$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_5 = - 0,108$$

A melhor equação linear múltipla com três variáveis independentes foi:

$$Y_3 = f(X_1, X_2, X_4)$$

$$Y_{3.4} = 374,430745 + 105,631362 X_1 - 2,174455 X_2 - \\ 18,673001 X_4$$

$$r = 0,734$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_1 = + 0,688$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_2 = - 0,198$$

$$r_{\text{parcial}} Y_3 \text{ x } X_4 = - 0,261$$

5.5. Influência das variáveis operacionais sobre o número de horas com emissão após cascata em nível acima de 1 ppm

A variável Y_4 relaciona-se perfeitamente com Y_2 conforme já exposto. Algumas das variáveis que afetam Y_2 também afetam Y_4 .

Influenciam Y_4 significativamente:

X_1 = Teor de Na_2S residual no licor preto

$$Y_4 = 1,721625 + 15,778462 X_1$$

$$r = + 0,735$$

X_2 = Fluxo de ar secundário ($1000 \text{ m}^3/\text{h}$)

$$Y_4 = 166,961443 - 1,564844 X_2$$

$$r = - 0,429$$

X_3 = Fluxo de ar total ($1000 \text{ m}^3/\text{h}$)

$$Y_4 = 49,284828 - 0,235817 X_3$$

$$r = - 0,312$$

X_4 = Teor de sólidos do licor (%)

$$Y_4 = 34,858584 - 0,526233 X_4$$

$$r = - 0,264$$

X_5 = Pressão do ar primário alto ($\text{mm H}_2\text{O}$)

$$Y_4 = 23,076224 - 0,078230 X_5$$

$$r = - 0,251$$

$X_6 = \text{pH do licor preto no cascata}$

$$Y_4 = 39,899527 - 3,002242 X_6$$

$$r = - 0,234$$

$X_7 = \text{Fluxo de ar primário (1000 m}^3/\text{h)}$

$$Y_4 = 17,165803 - 0,234042 X_7$$

$$r = - 0,229$$

$X_8 = \text{Fluxo de ar primário alto (1000 m}^3/\text{h)}$

$$Y_4 = 13,030018 - 0,368480 X_8$$

$$r = - 0,204$$

Procurou-se apresentar apenas uma equação linear múltipla expressando Y_4 em função das seis das oito variáveis que mais a afetavam.

A importância de Y_4 é particularmente sentida na previsão da persistência do nível de emissão. As variáveis selecionadas são aquelas que podem ser manipuladas para evitar problemas de emissões prolongadas.

$$Y_4 = 126,124387 + 15,511293 X_1 - 1,026388 X_2 + \\ 0,097903 X_3 - 0,175063 X_4 - 0,050405 X_5 - \\ 0,939289 X_6$$

$$r = 0,832$$

Para se reduzir o período de ocorrência de uma emissão de H_2S , quando essa passa a ocorrer, deve-se preferencialmente adotar um ou mais dos seguintes procedimentos: diminuir o teor de Na_2S no licor; aumentar o fluxo de ar secundário, total, primário e/ou primário alto na ordem; aumentar a pressão do ar primário alto; aumentar o pH do licor preto no cascata; aumentar o teor de sólidos do licor aos bicos, ou a combinação de alguns desses procedimentos.

6. Comentário final

Emissões de TRS em caldeiras de recuperação kraft, embora representem um desafio, podem ser sensivelmente minoradas por uma operação regular da caldeira. No momento em que elas ultrapassam os limites pré-estabelecidos ou pelo controle ambiental interno, ou pelo órgão fiscalizador, o operador deve passar a operar a caldeira mais sob o aspecto ambiental, atuando imediatamente sobre as variáveis que procuramos apresentar, pois elas, embora não sejam absolutas em sanar o problema, certamente auxiliarão a solucioná-lo.

7. Literatura consultada

CHAMBERLAIN, B.; LOFKRANTZ, E.; NORRIS, G.; SMITH, A. & WOSTRADOWSKI, R. Eliminate recovery furnace H_2S emissions by controlling CO. Pulp & Paper Canada 79 (2): 57 - 61, 1978

HENNING, K; ANDRESEN, W. & RYAN, J. TRS and SO_2 emission variables revealed by recovery furnace study. Paper Trade Journal (September 30); 32 - 34, 1974

LANGE, H.B.; KISNER, J.W. & PIERCE, D.P. Emissions from a kraft recovery boiler - The effects of operational variables. Paper Trade Journal(November 26): 33, 1973

MAGNOTTA, V.L.; ELTON, E.F.; TASCHLER, D.R. & ZECHINI, P. E. New molecular oxygen BLO system reduces evaporator steam use. Pulp & Paper 55 (8): 150 - 153, 1981

PIERCE, D.P.; LANGE, H.B. & KISNER, J.W. Emissions from a kraft recovery boiler - The effects of operational variables. TAPPI Alkaline Pulping Conference, Atlanta, U.S.A., 11p., 1973

8. Agradecimentos

Os autores agradecem a toda a coletividade da Riocell que direta ou indiretamente trouxeram contribuição para esse trabalho e para o melhor conhecimento de como operar ambientalmente uma caldeira de recuperação.