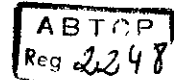


CONTROLE DAS EMISSÕES DE H_2S NO FORNO DE CAL
ATRAVÉS DE SUAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

Foelkel, C.E.B.
Herrera, J.
Vesz, J.B.
Mora, E.
Borssatto, M.F.B.
Busnardo, C.A.



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

1. Introdução

As emissões aéreas poluentes de uma fábrica de celulose kraft incluem tanto gases mal-odorosos como material particulado. As principais contribuições para o odor típico do processo são os gases de enxofre reduzido (TRS), como: sulfeto de hidrogênio (H_2S), metil mercaptana (CH_3SH), dimetil sulfeto (CH_3SCH_3) e dimetil dissulfeto (CH_3SSCH_3). Além desses, colaboram as emissões de óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x). As emissões de particulados consistem-se de sulfato e carbonato de sódio ou cálcio, em sua maior parte. Tanto o H_2S como os sulfetos orgânicos são extremamente odorosos e detectáveis pela sensibilidade olfativa em concentrações de ppb. Assim, o odor é o principal problema ambiental de fábricas de celulose. Ressalte-se que os volumes de gases úmidos emitidos por uma fábrica de polpa kraft são enormes e as principais fontes são: caldeira de recuperação (6000 a 12000 m^3/t polpa), forno de cal (1000 a 1600 m^3/t polpa), capota dos filtros lavadores de polpa marrom (1500 a 6000 m^3/t), gases de alívio do digestor (3 até 6000 m^3/t), oxidação do licor preto (500 a 1500 m^3/t), tanque de dissolução (500 a 1000 m^3/t), tanque de selagem dos lavadores (300 a 1000 m^3/t). Outras fontes menores ocorrem como gases de alívio, suspiros de tanques, hot-well, etc. Fábricas com caldeiras de força a óleo, carvão ou biomassa possuem essa fonte adicional de gases úmidos ricos em SO_x e/ou NO_x .

Quando se associam fluxos de gases emitidos com suas respectivas concentrações em poluentes, destacam-se como principais fontes de mal-odor a caldeira de recuperação, os gases do digestor e o forno de cal

Durante a recuperação dos sais sódicos do processo, ocorre a caustificação do licor verde por adição de cal, o que resulta na formação de uma lama de carbonato de cálcio e licor

Trabalho apresentado no III Congresso Latino-Americano de Celulose e Papel - em São Paulo - Brasil - de 21 a 26 de Novembro de 1983.

branco. A lama é então lavada, concentrada e queimada para recuperação do óxido de cálcio. A calcinação é em geral realizada em fornos de cal rotativos, cujos combustíveis principais são o óleo, gás natural e biomassa. Nesse processo, os principais poluentes são os gases mal-odorosos e o material particulado. A literatura revela ampla variação na carga poluente de TRS de fornos de cal, mostrando valores desde 5 a 500 ppm de TRS.

Fornos de cal, para a indústria de celulose, variam de 2 a 4 m de diâmetro, 30 a 120 m de comprimento e são economicamente viáveis para queimar 30 a 400 toneladas de CaO por dia. Os fornos, por serem intimamente associados ao sistema de caustificação, sofrem interferência das variáveis e eficiência da mesma. A eficiência dos equipamentos auxiliares do forno também afetam a performance do mesmo. Dentre esses podem-se citar: lavadores de lama, alimentadores de lama e calcáreo, sistema de injeção de ar, exaustão e lavagem dos gases, sistema de rotação do forno e instrumentação.

O presente trabalho buscou averiguar as principais variáveis operacionais de um forno de cal típico que afetavam o nível de emissão de TRS nos seus gases residuais.

2. Descrição do forno de cal da Riocell

O forno de cal, instalado no setor de requeima de cal da Riocell, foi construído pela F.L. Smith e consiste em um tubo rotativo inclinado, com 85 m de comprimento e 3,3 de diâmetro, revestido internamente por tijolos refratários. Está apoiado em 3 suportes dispostos de tal maneira que conferem ao eixo axial uma inclinação de 2,25%. O acionamento normal do forno é feito por um motor de 125 HP, acoplado a um redutor e a um variador de velocidade de controle remoto. Esse conjunto está ligado a um pinhão, que comunica o movimento à coroa, ligada ao corpo do forno por um sistema de molas, que compensa as dilatações e contrações no forno. A produção nominal diária é de 200 toneladas de cal com 85% de CaO . A alimentação consiste quase em sua totalidade de lama de cal proveniente da seção de caustificação do licor verde. A lama decantada é lavada em dois lavadores de lama para remoção do licor branco residual. A seguir, é encaminhada aos misturadores de lama e daí segue para os filtros de tambor rotativo, sendo mais uma vez lavada e seca por ação de vácuo, até atingir a consistência de entrada no forno. O filtrado, contendo sólidos, é reaproveitado, sendo enviado ao recaustificador. Para compensar as perdas de carbonato de cálcio ocorridas no processo, existe um sistema de "make-up" para adição de conchas ou calcáreo. Após sair dos filtros, a lama é alimentada juntamente com as conchas (quando se faz a reposição) através de uma rosca alimentadora ao forno. Pelo efeito combinado da rotação e da inclinação do forno, a lama desloca-se em direção da zona de calcinação, recebendo o calor dos gases de combustão, que circulam em contra-corrente. Pode-se dividir o corpo do forno em zonas características que são: zona de secagem, zona de pré-aquecimento e zona de calcinação. Na zona de secagem existe um conjunto de correntes, que tem extremidades fixas nas paredes do forno. As correntes homogeneizam a lama, mergulhando e saindo da massa por ação da gravidade e da rotação, promovendo um íntimo contato da mesma com os gases quentes. Essa ação permite que se ganhe maior eficiência na

transferência de calor e também auxilia na formação das pelotas de lama. A temperatura na região final da zona de secagem atinge 500 a 600°C. Quando a lama sai da zona de secagem, agora na forma de pequenas pelotas, ela passa para a zona de pré-aquecimento, onde a temperatura se eleva gradativamente, completando-se a secagem e produzindo-se a queima total da matéria-orgânica contida na lama, e produzindo uma expansão na rede cristalina do calcário, o que acarreta formação de microfissuras, as quais facilitarão a reação de calcinação. Finalmente, o material passa para a zona de calcinação, onde ocorre a reação de dissociação do CaCO_3 . Note-se, que a temperatura teórica de dissociação do CaCO_3 é de 898°C a 760 mm de Hg e atmosfera de 100% de CO_2 . Entretanto, como as condições do forno industrial são diferentes, necessita-se de uma temperatura mais alta ($\pm 1100^\circ\text{C}$), devendo-se porém evitar uma temperatura muito alta, o que produziria modificações na estrutura da cal, diminuindo sua porosidade, sinterizando os cristais e tornando menor a reatividade do CaO em seu processo de apagamento ou hidratação. A temperatura e o tempo de permanência nessa zona são fatores de fundamental importância para se produzir uma cal de boa qualidade e reatividade, e consequentemente, uma eficiente reação de caustificação e boa sedimentação.

Nas condições do forno da Riocell, estima-se o tempo de retenção da lama no forno em duas horas.

O combustível usado para provocar o calor, que calcina o CaCO_3 e seca a lama, é o óleo combustível tipo E. Esse passa por um trocador de calor, sendo aquecido para facilitar fluxo e então enviado ao queimador por meio de uma bomba, a qual fornece a pressão necessária para que, após a mistura com o ar primário, o combustível seja pulverizado e esteja pronto para queimar. O queimador possui regulagem de pressão e de entrada de ar, de tal forma, que se pode regular o comprimento e a largura da chama, deslocando-se assim a zona de calcinação para mais longe ou mais perto da saída. O forno possui satélites, que são cilindros instalados na periferia do corpo. Um conjunto de placas convenientemente instaladas no interior dos tubos guiam a cal para fora destes, passando em contra-corrente o ar secundário, que é pré-aquecido. As perdas de calor em fornos rotativos desse tipo são fundamentalmente função do comprimento do forno, da umidade da lama ingressante, do isolamento térmico e das unidades de recuperação de calor especialmente projetadas para essa finalidade. Os gases de exaustão passam por um "scrubber" lavador de gases e as partículas de lama removidas pela água de lavagem retornam ao sistema via recaustificador (tanque intermediário entre o clarificador de licor branco e o primeiro lavador de lama).

3. Emissões de H_2S pelo forno de cal

Os estudos pela Riocell para otimizar operacionalmente o forno de cal quanto ao aspecto emissões não são recentes. Detectado como uma fonte importante de odor, o forno passou a merecer todo esforço do Departamento de Recuperação da empresa, visando abater ao máximo suas emissões. Em 1978, DANILEVICZ estudou o efeito de algumas variáveis de operação do forno e de qualidade da lama e concluiu: para reduzir o nível de emissões do forno, dever-se-ia trabalhar com o forno recebendo não mais que 50 kg/h de Na_2S e o porcentual de O_2 dos

gases de exaustão deveria estar entre 3,5 a 6,0%.

A literatura especializada consultada indicava que as emissões de H_2S de fornos de cal são principalmente afetadas pelo teor de Na_2S da fase aquosa da lama de cal e da água do lavador de gases. Por outro lado, a presença de suficiente oxigênio residual nos gases de exaustão podia auxiliar na oxidação do H_2S e sulfetos orgânicos, reduzindo-se a emissão (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1976). A mesma fonte bibliográfica ainda relatava que deviam ser evitados os recírclos de águas com residual de licor preto para lavagem da lama e dos gases de exaustão.

Baseados nesses estudos, foram alcançadas significativas melhorias no nível de emissões do forno. Melhores resultados foram obtidos quando a empresa instalou um sistema de oxidação da lama de cal, visando oxidar os sulfetos presentes para tiosulfatos. Esse sistema funcionou até fins de 1981, quando tornou-se dispensável pelos efeitos positivos de outras medidas paralelas tomadas para reduzir o nível de H_2S nos gases de exaustão.

Atualmente, o limite interno de controle para o forno de cal, estabelecido pelo Departamento de Controle Ambiental da RioCell é de 10 ppm de TRS, expressos como H_2S . De forma geral, em poucos períodos são alcançados valores acima desse limite, funcionando o forno de cal 95% de seu tempo de operação com emissões abaixo de 10 ppm. A título de ilustração, nos meses de março, abril e maio de 1983, as emissões médias do mês foram de respectivamente 7,6; 8,6 e 5,7 ppm.

4. Levantamento das causas de emissões

Um procedimento que auxiliou em muito o melhor conhecimento e permitiu uma ação mais efetiva para reduzir as emissões do forno foi a busca diária das causas de todas as emissões acima de 10 ppm de H_2S . Ao se efetuar esse levantamento, desde 1980, é importante ressaltar o empenho com que o Departamento de Recuperação tem-se esforçado no sentido de averiguar e identificar as causas de emissões. Esse levantamento não levava em conta o grau de gravidade da emissão, apenas a ocorrência da mesma, já que em termos ambientais, toda vez que se ultrapassa o limite, a emissão deve ser considerada. Deve-se também considerar que muitas vezes são diversas as causas que colaboram para um nível alto de emissão, não sendo possível se detectar todas, mas apenas as principais.

A maior incidência de emissões mais altas se deviam às variações no fluxo de óleo e lama ao forno, sendo essas responsáveis por cerca de 40% das ocorrências. Isso significa que o forno deve trabalhar o mais uniformemente possível, e todas as vezes que variações de fluxo tiverem que ser feitas, elas devem ser graduais e não imediatas.

Causas também importantes eram as paradas bruscas e os arranques da instalação, que conduziam a desestabilizações da combustão/calcinção.

Outras causas importantes a relatar eram:

- entupimento da câmara de fumaça;
- baixo oxigênio residual;
- instabilidade e baixa temperatura na zona de queima;
- alta temperatura da água do lavador de gases;

- má secagem da lama na zona de correntes;
- início e variação na alimentação do "make-up";
- manutenções e operações de lavagem das telas nos filtros lavadores de lama;
- entupimento do lavador de gases;
- baixo teor de sólidos da lama;
- alto teor de álcali residual na lama;
- temperatura baixa na lama e/ou água de lavagem;
- sobrecarga do forno;
- variação de temperatura na zona de correntes;
- outras.

As recomendações para uma operação ideal do forno de cal em termos ambientais é de que essa seja homogênea, sem sobrecarga; com uma lama bem lavada por água quente isenta de sulfetos e de residual orgânico; que a exaustão dos gases não sofra obstruções na câmara de fumaça ou lavador de gases, logo o sistema forno deve ser limpo; que a combustão/calcinção seja estável, com combustível suficiente, nunca em excesso; que a lama adentre bem seca e quente ao forno e que os gases de exaustão tenham O_2 residual por volta de 4%; que a temperatura da água do lavador de gases não seja muito alta (preferencialmente abaixo de $70^{\circ}C$) e que essa água não contenha Na_2S ou residual de licor preto; que a água do lavador de gases seja alcalinizada, quando necessário, com $NaOH$ para manter o pH suficientemente alto para reter o H_2S e evitar que Na_2S presente na água ou nos particulados se decomponha para H_2S devido acidificação dessa água pelos "gases ácidos" da exaustão (CO_2 , SO_2 e SO_3).

5. Estudo matemático/estatístico para controle das emissões de TRS

5.1. Análise de dados do período 21.04 a 06.08.80

As primeiras tentativas desse estudo, para se buscar conhecer matematicamente quais as principais variáveis operacionais que afetavam as emissões de TRS do forno de cal, foram feitas com dados obtidos de 21.04 a 06.08.80. Nessa época foram escolhidos 40 períodos de funcionamento uniforme do forno de cal e para cada período se realizou um completo balanço térmico e mássico do forno, além de levantamento de dados operacionais e de qualidade da lama, cal, licores, filtrados, etc.

O objetivo era, através de análise de regressão e correlação, descobrir quais as variáveis mais importantes a afetar o nível de emissões do forno.

Nesse caso específico, considerou-se a inter-relação de 82 variáveis de processo sobre a emissão final de TRS (expressa como H_2S) dos gases de exaustão do forno de cal.

As variáveis analisadas, e respectivas médias para as 40 observações, foram as seguintes:

VARIÁVEL	\bar{X}	UNIDADE
1. Vazão de lama ao filtro de lama	28225	ℓ/h
2. Densidade da lama ao filtro	1,321	kg/ℓ
3. Consistência da lama ao filtro	38,09	%
4. Alkali total da lama ao filtro	12,70	g/ℓ
5. Temperatura da lama ao filtro	55,63	°C
6. Peso de sólidos ao filtro	14195	kg/h
7. Água na lama que vai ao filtro	22577	kg/h
8. Amperagem da bomba de vácuo do filtro	185	A
9. Vácuo do filtro	8,78	m H ₂ O
10. Água de lavagem da lama	5993	kg/h
11. Consistência da lama saindo do filtro	55,05	%
12. Alkali residual na lama lavada (base seca)	0,73	%
13. Densidade do filtrado	1,623	g Bē
14. Consistência do filtrado	1,876	%
15. Alkali total do filtrado	8,29	g/ℓ
16. Vazão mássica de filtrado	18059	kg/h
17. Sólidos no filtrado	340,4	kg/h
18. Sólidos ao forno	13854	kg/h
19. CaCO ₃ nos sólidos da lama	81,35	%
20. CaCO ₃ que entra no forno	11270	kg/h
21. Vazão mássica total ao forno	25168	kg/h
22. Água que entra no forno	11306	kg/h
23. Calor necessário para aquecer a água até 100°C	501484	kcal/h
24. Calor de evaporação da água	6105384	kcal/h
25. Calor gasto para superaquecer o vapor	209701	kcal/h
26. Peso equivalente de cal que entra no forno	6311	kg/h
27. Calor necessário para dissociação do CaCO ₃	4849904	kcal/h
28. Peso de sólidos na água do lavador de gases	628	kg/h
29. Peso de sólidos arrastados pelos gases (hipotético)	708	kg/h
30. Peso de cal produzida	6023	kg/h
31. Calor perdido na descarga da cal	86409	kcal/h
32. Peso de inertes nos sólidos que entram no forno	5450	kg/h
33. Peso de inertes na cal impura	2459	kg/h
34. Calor perdido nos inertes com a cal	35679	kcal/h
35. Calor perdido na poeira dos gases de exaustão	73089	kcal/h
36. Peso de CO ₂ pela dissociação da lama	4959	kg/h
37. Calor perdido pelo CO ₂ gerado da lama	153508	kg/h
38. Óleo combustível	1621,7	kg/h
39. Temperatura do óleo	132,6	°C
40. Pressão do óleo	21,86	kgf/cm ²
41. Calor que entra ao forno com o óleo	91962	kcal/h

	VARIÁVEL	\bar{X}	UNIDADE
42.	Calor produzido pela combustão do óleo	15752026	kcal/h
43.	Peso de CO ₂ gerado pela combustão do óleo	5050	kg/h
44.	Peso de água produzida pela combustão do óleo	2208	kg/h
45.	Oxigênio necessário para combustão do óleo	5635	kg/h
46.	Peso do ar necessário para combustão do óleo	26834	kg/h
47.	Oxigênio residual	3,89	%
48.	Peso de oxigênio nos gases de saída	1734	kg/h
49.	Peso de ar que entra no forno	35086	kg/h
50.	Peso de nitrogênio que entra e sai do forno	27718	kg/h
51.	Calor perdido no CO ₂ produzido pela combustão do óleo	153020	kcal/h
52.	Calor perdido na água gerada pela combustão do óleo	1378671	kcal/h
53.	Calor perdido no nitrogênio do ar para queima do óleo	861111	kcal/h
54.	Calor perdido no oxigênio do ar para queima do óleo	56282	kcal/h
55.	Vazão de água que sai na chaminé	6021	kg/h
56.	Vazão de água na saída do lavador de gases	65066	kg/h
57.	Calor total que entra ao forno	15843988	kcal/h
58.	Calor total utilizado	14567653	kcal/h
59.	Perda de calor na carcaça	1235999	kcal/h
60.	Perda de calor na carcaça	7,96	%
61.	Velocidade rotatória do forno	1,058	rpm
62.	Amperagem motor forno	86,6	A
63.	Temperatura na zona de queima	1094	°C
64.	Temperatura na zona intermediária	548	°C
65.	Unidade da lama na zona intermediária	20,55	%
66.	Alcali total da água do lavador de gases	3,79	g/l
67.	CaCO ₃ na cal queimada	1,804	%
68.	Cal útil na cal	69,84	%
69.	CO ₂ nos gases de exaustão	21,32	%
70.	Temperatura na câmara de fumaça	143,7	°C
71.	Temperatura ambiente	19,3	°C
72.	Água dos chuveiros e bandejas do lavador de gases	57215	l/h
73.	Abertura do damper (escala)	53,4	%
74.	Amperagem motor de exaustão	238,3	A
75.	Tiragem do exaustor	17,37	mm H ₂ O
76.	CO ₂ total produzido	10009	kg/h
77.	kg de óleo gasto por tonelada de lama seca processada (kg líquido/t)	66,57	kg/t
78.	kg de óleo alimentado por tonelada de lama úmida que entra ao forno (kg líquido/t)	64,63	kg/t

VARIÁVEL	\bar{X}	UNIDADE
79. Calor total que entra ao forno por tonelada de lama seca ingressando ao forno	1149669	kcal/t
80. Calor total que entra por tonelada de lama úmida	770988	kcal/t
81. Calor utilizado por tonelada de lama seca	1052744	kcal/t
82. Calor utilizado por tonelada de lama úmida	579125	kcal/t
83. H_2S nos gases de exaustão	10,4	ppm

Cada uma das 82 variáveis independentes (X_i) foi correlacionada com a variável dependente Y (emissões de TRS), num total de 3320 dados. Buscava-se com isso descobrir, para as condições de funcionamento do forno, quais as variáveis mais efetivas a influenciar emissões.

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

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 estudos de otimização do nível de emissões com base em poucos parâmetros.

As variáveis mais efetivas (X_i) a influenciar emissões (Y) foram encontradas serem as apresentadas no Quadro I.

Conforme se pode notar no Quadro I, as principais variáveis a influenciar emissões referiam-se ao setor de lavagem da lama de cal, mostrando a importância que deve ser dada a esse setor em um sistema forno de cal. Foram também significativos os efeitos do ar alimentado/exaurido do forno, principalmente devido à necessidade de se dispor de um residual de oxigênio mínimo que favoreça a transformação/oxidação dos gases mal-odorosos.

Lavagem da lama de cal

Foi detectada como sendo a principal responsável pelas emissões no estudo dos dados disponíveis. A alcalinidade em excesso na lama aos filtros, a carga demasiada de lama aos filtros e o álcali residual na lama após lavagem correspondem à maior causa de emissões de TRS no forno.

Para garantir emissões abaixo de 10 ppm, deve-se evitar trabalhar com o filtro objeto desse estudo recebendo mais de 14000 kg de lama seca por hora, o que em média equivale a 460 l/mín. A lavagem da lama deve ser conduzida de tal forma que no máximo se obtenha na lama ao forno um residual de álcali (como NaOH) de 0,70% base peso. Para melhores resultados, é desejável se trabalhar na faixa 0,2 - 0,4%, ou o mais baixo possível. Isso pode ser conseguido por otimização da lavagem e melhorado pelo uso de água quente na lavagem.

Ar ao forno

Mostrou-se bastante efetivo em abater poluição de TRS quando em excesso. Entretanto, esse excesso precisa ser

QUADRO I: Emissões vs variáveis significativas ($Y = a + b X_i$)

Variável	r (Coeficiente de correlação)	Nível significância	a	b
15. Álcali total do filtrado (g/l)**	+0,674 *	0,05 %	2,472666	0,956216
4. Álcali total da lama ao filtro (g/l)	+0,612	0,05 %	-1,708689	0,952909
13. Densidade do filtrado ($\rho_{B\bar{e}}$)	+0,606	0,05 %	2,185003	5,061468
12. Álcali residual na lama lavada (%)	+0,579	0,05 %	-1,195187	15,827560
70. Temperatura na câmara de fumaça ($^{\circ}C$)	+0,558	0,05 %	-84,024942	0,657001
74. Amperagem do motor do exaustor	-0,399	5 %	1554,234	-6,477607
47. Oxigênio residual nos gases de exaustão (%)	-0,393	5 %	27,500069	-4,393749
14. Consistência do filtrado (%)	+0,388	5 %	4,427552	3,182681
17. Sólidos no filtrado (kg/h)	+0,356	5 %	5,099615	0,0155685
6. Peso de sólidos ao filtro (kg/h)	+0,348	5 %	-45,053504	0,00390646
48. Peso de O_2 nos gases de exaustão (kg/h)	+0,348	5 %	24,486577	-0,00812421
3. Consistência da lama ao filtro (%)	+0,326	5 %	-89,100168	2,612155
79. Calor total ao forno/lama seca ao forno	-0,322	5 %	738,9299	-0,00063369
73. Abertura do damper de ar	-0,319	5 %	314,62094	-5,692945

* O sinal do coeficiente de correlação indica o tipo de proporcionalidade: + significa que o aumento da variável X conduz a um aumento das emissões, - significa que o aumento de X diminui as emissões.

** Sulfidez média do licor branco: ~ 20%

controlado para se evitar um desperdício de energia com os gases de exaustão. A equação relacionando Y x X_{47} permitiu encontrar como nível desejável de O_2 residual para $Y \leq 10$ ppm, o valor de 3,98%. Valores acima disso são demasiados, a menos que se deseje trabalhar com níveis menores de TRS. Nesse caso, é preferível tentar melhor lavagem da lama.

Expressão matemática múltipla

Selecionadas as principais variáveis, procurou-se, através de análise de regressão linear múltipla, expressar Y em função das principais variáveis operacionais passíveis de serem atuadas para se melhorar o nível das emissões. Assim, decidiu-se apresentar um modelo matemático relacionando Y (emissões) em função de 6 variáveis, a saber:

- X_3 = consistência da lama ao filtro;
- X_4 = álcali total da lama ao filtro;
- X_6 = peso de sólidos ao filtro
- X_{12} = álcali residual da lama ao forno;
- X_{47} = oxigênio residual nos gases de exaustão;
- X_{70} = temperatura na câmara de fumaça.

O modelo obtido foi:

$$Y = -80,762110 + 1,807618 X_3 + 0,740933 X_4 + 0,00115515 X_6 - 7,265283 X_{12} - 5,252816 X_{47} + 0,156718 X_{70}$$

$$R = 0,831$$

Baseando-se na equação, é possível, sempre que houver um desequilíbrio no sistema, e que acabe conduzindo a emissões altas, atuar sobre o processo de forma matemática, visando restabelecer os níveis de TRS a valores normais.

É ainda possível, por exemplo, melhorar a lavagem da lama através do estudo matemático relacionando a variável 12 com as variáveis 3, 4 e 6.

$$Y_{12} = 0,550235 - 0,0154664 X_3 + 0,0523118 X_4 + 0,000007705 X_6$$

$$R = 0,912$$

Valores de $r_{parciais}$

$$r_{12,3} = -0,115$$

$$r_{12,4} = 0,909$$

$$r_{12,6} = 0,042$$

Os valores de r demonstram a importância que tem o teor de álcali da lama que adentra os filtros. Quanto maior esse teor, pior lavada será a lama após filtro lavador/engrossador.

5.2. Análise de dados do período 04.03 a 05.07.82

Após definidas algumas das causas operacionais de emissões e procedimentos capazes de reduzir rápida e efetivamente a poluição desses gases mal-odorosos, conforme relatado nos itens 4 e 5.1 desse artigo, decidiu-se pesquisar um novo conjunto de observações, optando-se agora por dados instantâneos e não balanços térmico/mássicos. Escolheram-se menos variáveis, no caso, 15 variáveis X_i e Y = emissões de TRS em ppm de H_2S . O número de observações era agora de 93, o que resultava em 1488 dados analisados.

As variáveis analisadas e suas médias foram:

VARIÁVEL	\bar{X}	UNIDADE
1. Oxigênio residual nos gases de exaustão	5,14	%
2. Alimentação de lama ao filtro	482	ℓ/min
3. Consistência da lama ao filtro	37,48	%
4. Fluxo de lama seca ao filtro	238,7	kg/min
5. Variação absoluta do fluxo de lama úmida da hora em que ocorreu a emissão para o valor horário de fluxo imediatamente anterior (Δ lama úmida ao filtro)	45,7	ℓ/min
6. Δ lama seca ao filtro/forno	22,4	kg/min
7. Óleo ao forno	1,46	m ³ /h
8. Volume de óleo por tonelada de lama seca ao forno (dm ³ bruto/t)	101,9	dm ³ /t
9. Volume de óleo por tonelada de lama seca + conchas de "make-up" (dm ³ bruto/t)	97,6	dm ³ /t
10. Fluxo de concha e lama seca	249,2	kg/min
11. Δ óleo combustível	0,1612	m ³ /h
12. Fluxo de concha ao forno	10,55	kg/min
13. Na ₂ S na lama na entrada do filtro	1,42	g/ℓ
14. Alkali residual na lama ao forno	0,77	% NaOH
15. Δ alkali residual	0,016	% NaOH
16. Emissões de TRS	29,14	ppm H ₂ S

Para a composição desse novo conjunto de dados foram propositadamente escolhidos momentos com mais alta emissão de H₂S para serem mesclados a dados com emissões mais baixas. O objetivo era se dispor de dados em faixa mais ampla de variação.

Os mesmos procedimentos adotados para os dados do item 5.1. foram também aqui aplicados. No Quadro II estão relacionadas as variáveis que mostraram efeito sobre emissões ao nível mínimo de 5% de probabilidades.

QUADRO II: Emissões vs variáveis significativas ($Y = a + b X_i$)

Variável	r (Coeficiente de correlação)	Nível significância	a	b
1. O ₂ residual nos gases de exaustão (%)	-0,403	0,05 %	147,707718	-23,059008
14. Alkali residual na entrada da lama ao forno	+0,268	5 %	-12,813390	54,416252
13. Na ₂ S na lama na entrada do filtro	+0,183	5 %	14,962352	9,952455

Mais uma vez foram confirmados, como causas importantes de emissões, o oxigênio residual dos gases de exaustão, o teor de Na_2S na lama adentrando o filtro lavador/engrossador e o álcali residual da lama ao forno.

A equação de regressão linear múltipla expressando Y em função dessas três variáveis X_i foi:

$$Y = 90,471826 - 20,386735 X_1 + 2,643600 X_{13} + 51,531840 X_{14}$$

$$R = 0,528$$

Esse novo conjunto de dados indica que para casos mais graves de emissões (acima de 30 ppm) as primeiras providências para trazê-las à faixa $Y \leq 10$ ppm, são: elevar o O_2 residual para cerca de 6% nos gases de exaustão, lavar a lama de forma a se obter 0,4% máximo de álcali residual e entrar com a lama no filtro isenta de Na_2S , o que pode ser conseguido por oxidação da lama de cal com ar.

6. Comentário final

O controle das emissões de TRS do forno de cal pode ser conseguido em grande parte pela operação do mesmo. Toda empresa que dispuser de fornos de cal com problemas de altas emissões deve, antes de investir em esquemas complicados e onerosos de tratamento dos gases de exaustão, dedicar especial esforço para a minimização da carga poluente por otimização operacional. Especial atenção deve ser dada ao setor de lavagem da lama e à quantidade de ar de combustão. Recomenda-se manter o forno em operação uniforme, sem alterações bruscas e sem sobrecarga. Quando o problema de emissões altas persistir mesmo após as medidas operacionais aqui recomendadas, resta ainda como alternativa proceder a uma alcalinização com $NaOH$ da água de lavagem dos gases, o que evita a hidrólise do Na_2S e absorve parte dos compostos de enxofre.

É importante para o sucesso do procedimento, uma íntima integração do setor de operação do forno com o setor de controle de qualidade ambiental.

7. Bibliografia

DANILEVICZ, D. Relação entre as emissões de gás sulfídrico e a quantidade de sulfeto de sódio na lama do forno de cal. Relatório Riocell/Dipro nº 003/78, 12p., 1978.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Environmental Pollution Control Pulp and Paper Industry. Part 1: Air. EPA-627/7-76-001. 1976.

8. Agradecimentos

Os autores agradecem a toda a equipe do Departamento de Recuperação da Riocell, nas pessoas dos eng^{os} Antônio Luiz Raffin, Floreal Puig e Renato Peres Pinto, por todo esforço mostrado no dia-a-dia e do qual resultou no desempenho ambiental do nosso forno de cal.