

ABTCP / TAPPI Curso de Recuperação Química,

Julho 2003

TRATAMENTO DE GASES NÃO CONDENSÁVEIS

Roberto Villarroel

VCP

INDICE

- GERAÇÃO DO GNC
- CARATERÍSTICAS DOS GNC
- CLASSIFICAÇÃO DOS GNC
- GASES DO STRIPER /METANOL
- RECOMENDAÇÕES
- EQUIPAMENTOS
- QUEIMA DE GNC
- GNCD DO TANQUE DISSOLVEDOR
- IMPLICAÇÕES DA QUEIMA DE GNC NA EMISSÃO DE NO_x
- FUTURO
- REFERENCIAS

GERAÇÃO DOS GNC

COMPOSTOS DE ENXOFRE REDUZIDO (TRS)

TRS

SULFETO DE HIDROGÊNIO



METIL MERCAPTANA



DIMETIL SULFETO



DIMETIL DIFULFETO



OUTROS COMPOSTOS DOS GNC

- TEREBINTINA
- METANOL
- VAPOR DE ÁGUA
- NITROGÊNIO
- OXIGÊNIO

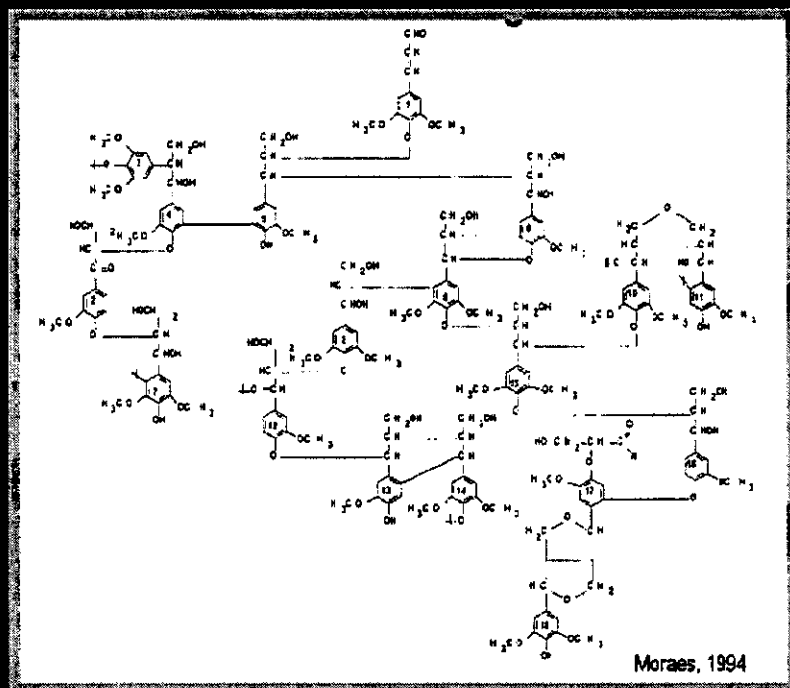
GERAÇÃO DOS GNC (I)

TRS

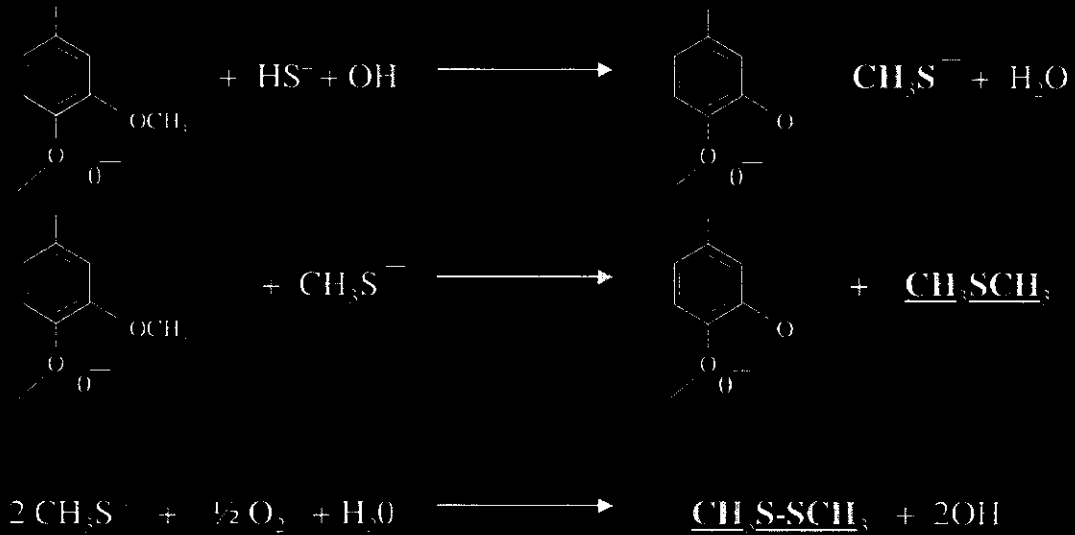
Lignina

X

Enxofre



GERAÇÃO DOS GNC (II)



GERER

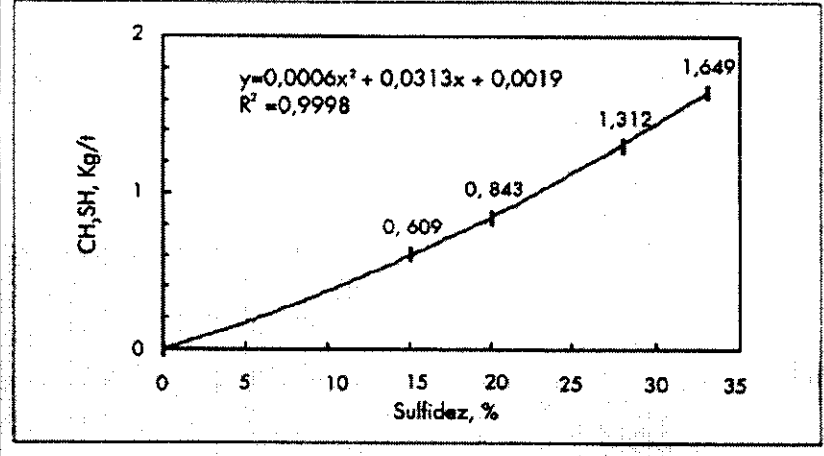
GERAÇÃO DOS GNC (III)

FATORES DE COZIMENTO

- SULFIDEZ
- TEMPERATURA
- TEMPO DE COZIMENTO

SULFIDEZ

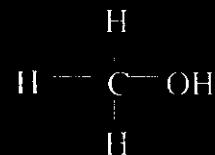
Figura 4 - Efeito da redução da sulfidez e adição de AQ na formação de CH_3SH



Silva F, Gomide Colodette, Carvalho A.

GERAÇÃO DOS GNC

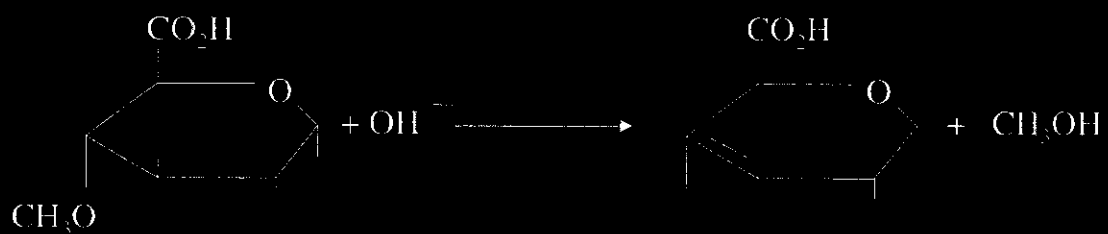
METANOL (CH_3OH)



GERAÇÃO

- AC. EXENURÓNICOS (XILANAS) 40%
- DESMETILAÇÃO DA LIGNINA 25%
- PRESENTE NA MADEIRA 35%

GERAÇÃO DO METANOL

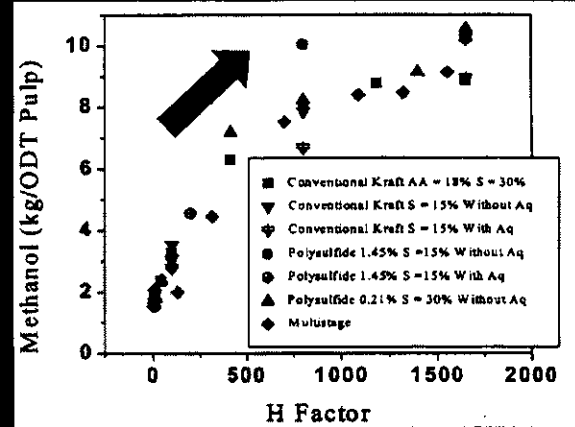
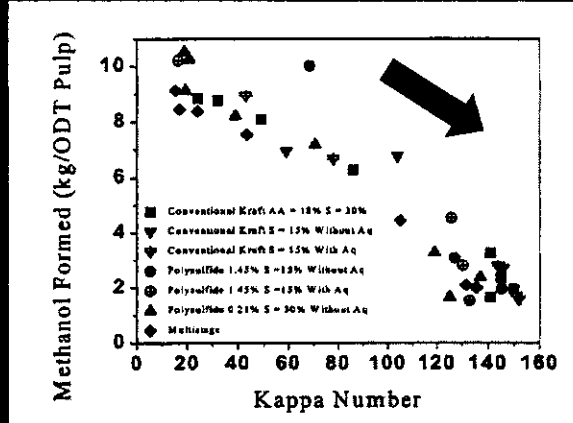


©Zhu J. Liu, et alii.

METANOL

- TEMPO DE COZIMENTO
- ANTRAQUINONA
- SULFIDEZ
- PROCESSO SODA
- ESPÉCIES

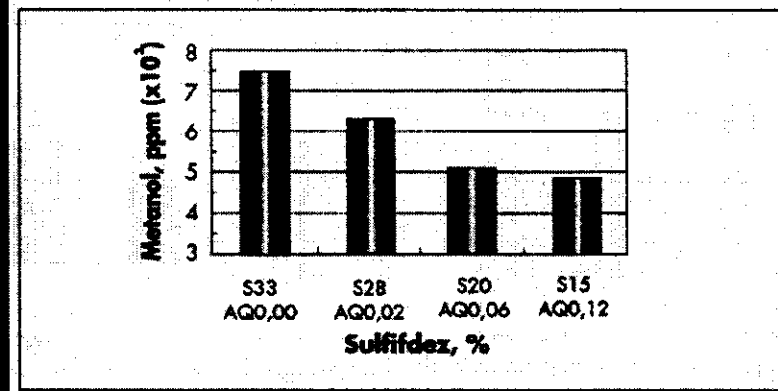
CONDIÇÕES DE COZIMENTO



Ref: Zhu J., Liu, et alii

METANOL

Figura 5 - Efeito da redução da Sulfidez e adição de AQ na formação de metanol



Ref: Silva F., Gomide, Colodette, Carvalho, A.

TEREBINTINA

(SOFTWOOD)

- VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA
- SEPARAÇÃO
- CONTAMINAÇÃO DOS GASES
- GNCC/GNCD

NITROGÊNIO DOS GNC

- STRIPPER
- METANOL
- TANQUE DISSOLVEDOR
- CAUSTIFICAÇÃO

CARATERÍSTICAS DOS GNC

CARACTERÍSTICAS DOS GNC

LIMITES DE EXPLOSIVIDADE

	LIE(%Vol)	LSE(%Vol)
Terebintina	0,8	-
Metanol	6,7	36,0
H ₂ S	4,0	44,0
CH ₃ SH	3,9	21,8
CH ₃ SCH ₃	2,2	19,7
CH ₃ SSCH ₃	1,1	16,1

CARACTERÍSTICAS DOS GNC

VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA

Concentração de mercaptanas (% Vol)	Velocidade de propagação da chama (m/s)
18,8	0,55
22,8	0,46
23,1	0,4
23,7	0,37
25,5	0,18
25,7	0,15

CARACTERÍSTICAS DOS GNC

AUTO IGNIÇÃO

	Temperatura de auto ignição (°C)
Metanol	464
H ₂ S	260
CH ₃ SH	-----
CH ₃ SCH ₃	206
CH ₃ SSCH ₃	300

CARACTERÍSTICAS DOS GNC

TEMPERATURA DE VAPORIZAÇÃO

	Temperatura de vaporização (C)
Terebintina	154
Metanol	64,7
H2S	-59,6
CH3SH	7,6
CH3SCH3	37,5
CH3SSCH3	117

CARACTERÍSTICAS DOS GNC

DBO, PERCEPÇÃO

	DBO (Kg/Kg)	PERCEPÇÃO (ppb)
Terebintina	0,67	----
Metanol	1,0	1000.000
H2S	0,6	0,4
CH3SH	0,07	0,4
CH3SCH3	0,31	1,0
CH3SSCH3	0,61	2,0

FONTES

DIGESTOR (COZIMENTO)

- LAVAGEM DE CELULOSE
- EVAPORAÇÃO
- CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO
- CAUSTIFICAÇÃO
- TRATAMENTO BIOLÓGICO

CLASSIFICAÇÃO DOS GNC



CLASSIFICAÇÃO

GNCD Gases Não Condensáveis Diluídos

GNCC Gases Não Condensáveis Concentrados

GNCD

$<1 \text{ kgS/adt}$ $100\text{--}(900) \text{ m}^3\text{/adt}$

- TANQUES DE LICOR PRESTO
- TANQUES DE CONDENSADO (FIBRA CURTA)
- VENTILAÇÃO DO SILO DE CAVACO
- COIFAS DOS LAVADORES
- CANALETAS
- TANQUE DE MISTURA DE CINZAS DA C.R.
- TANQUE DISSOLVEDOR DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO
- SEPARAÇÃO DE TAIL OIL (FIBRA LONGA)

GNCC

1,5 A 7,5 KgS/ adt- <25 m3/adt

- PRE-AQUECEDOR DE CAVACOS
- SISTEMA DE VÁCUO DA EVAPORAÇÃO
- CONDENSADORES DO SUPERCONCENTRADOR
- COLUNA DE METANOL
- GASES DO STRIPPER (SOG)

GNCC

Exemplo

GNCC (fibra curta)

Densidade 1,02 Kg/m³

Temperatura 90 °C

H₂S 31,0 Kg/h

CH₃SH 52,2 Kg/h

(CH₃)₂S 16,8 Kg/h

(CH₃)₂S₂ 4,5 Kg/h

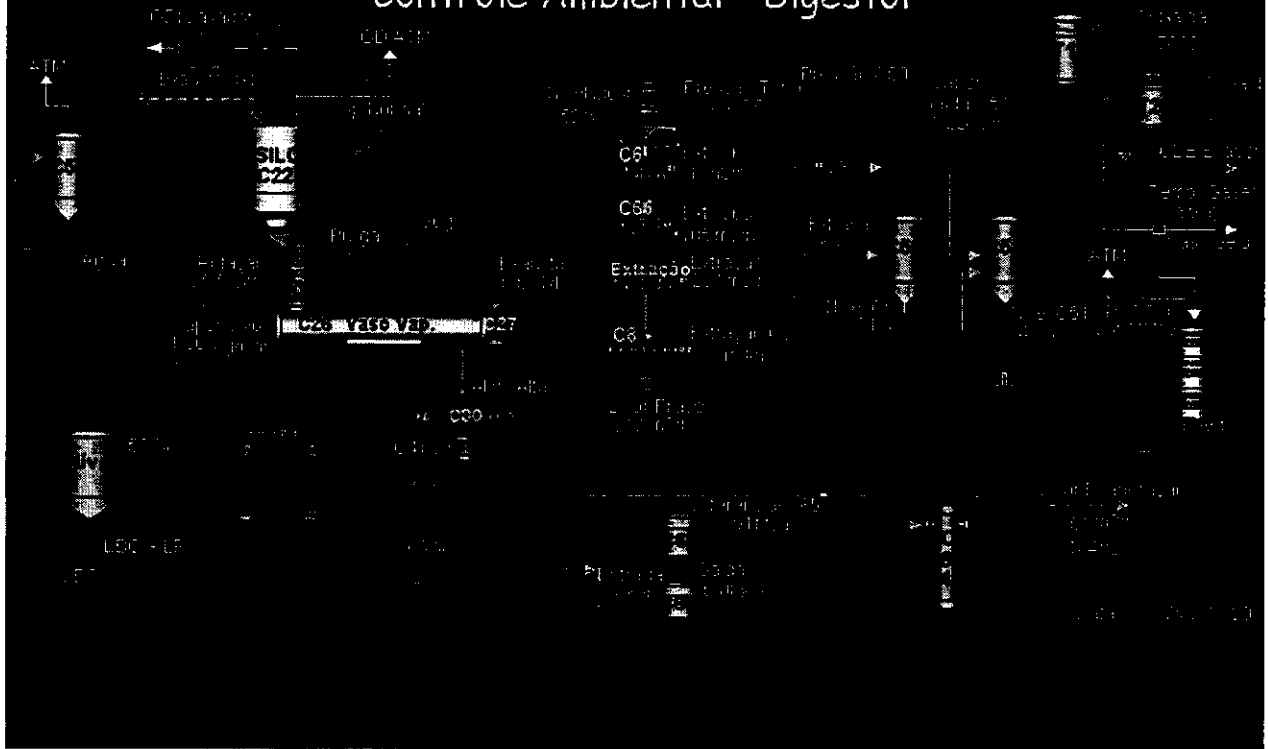
O₂ 43,7 Kg/h

N₂ 289,3 Kg/h

H₂O 562,5 Kg/h

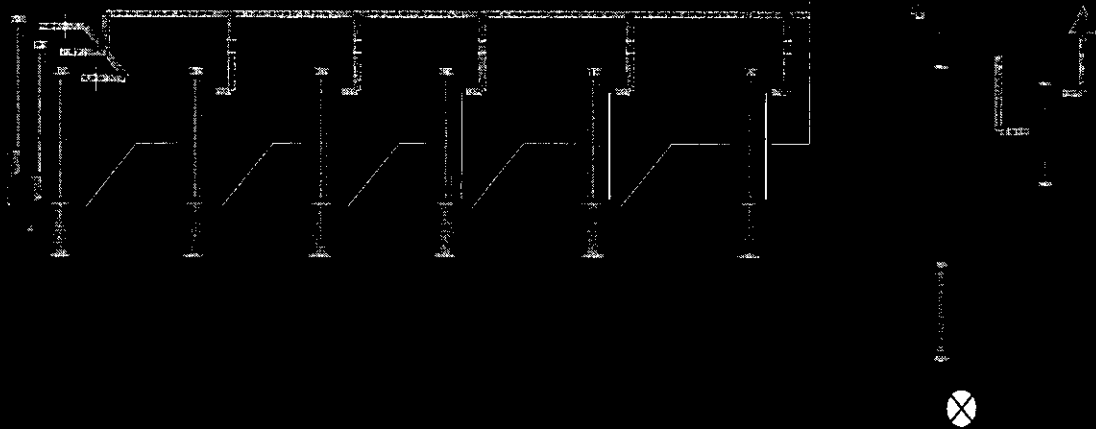
DIGESTOR

Controle Ambiental - Digestor

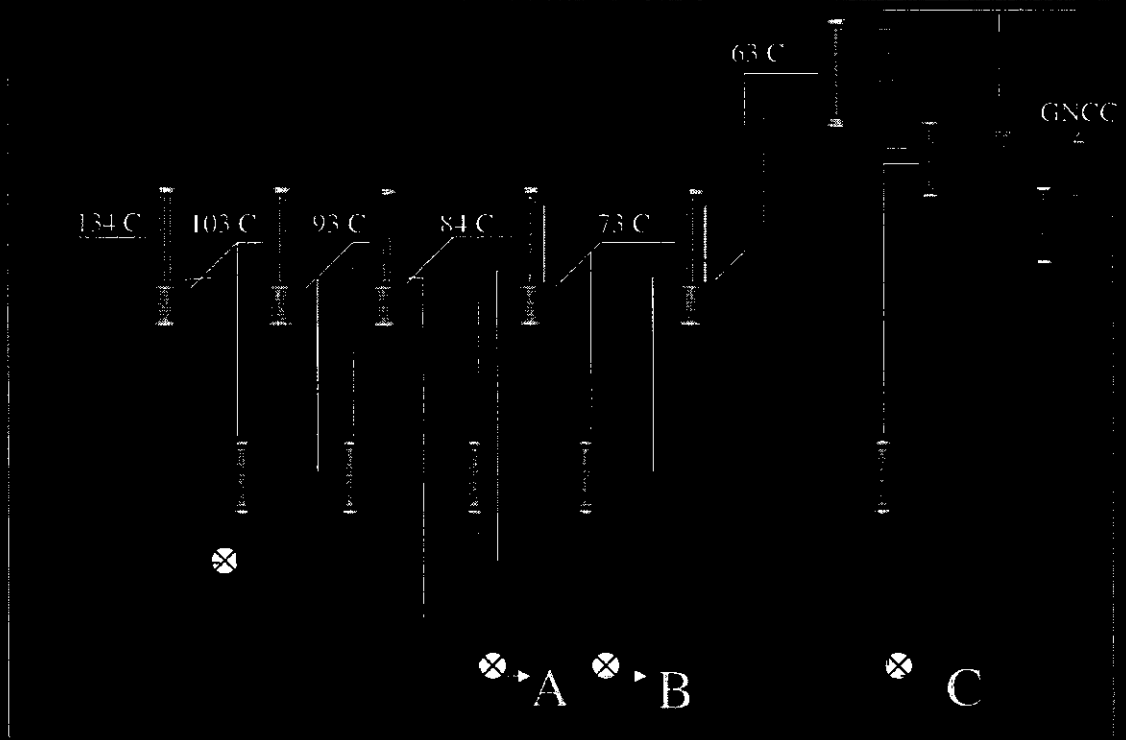


EVAPORAÇÃO

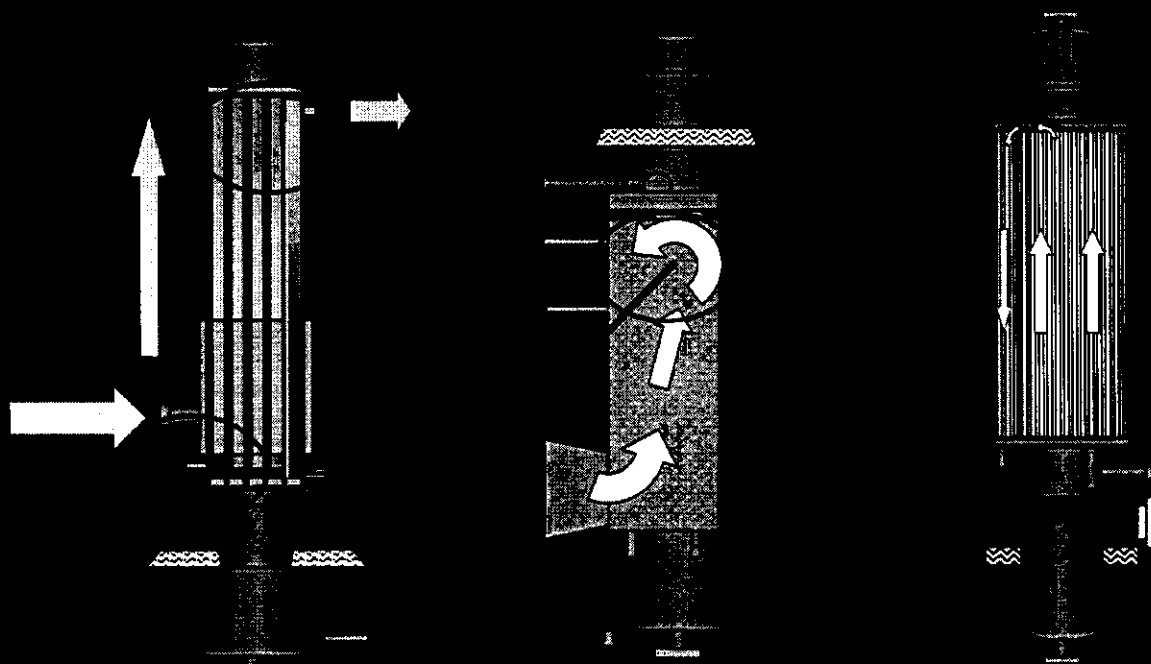
REMOÇÃO DOS GNCC



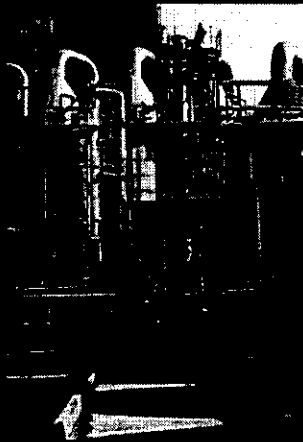
GNCC NOS CONDENSADOS



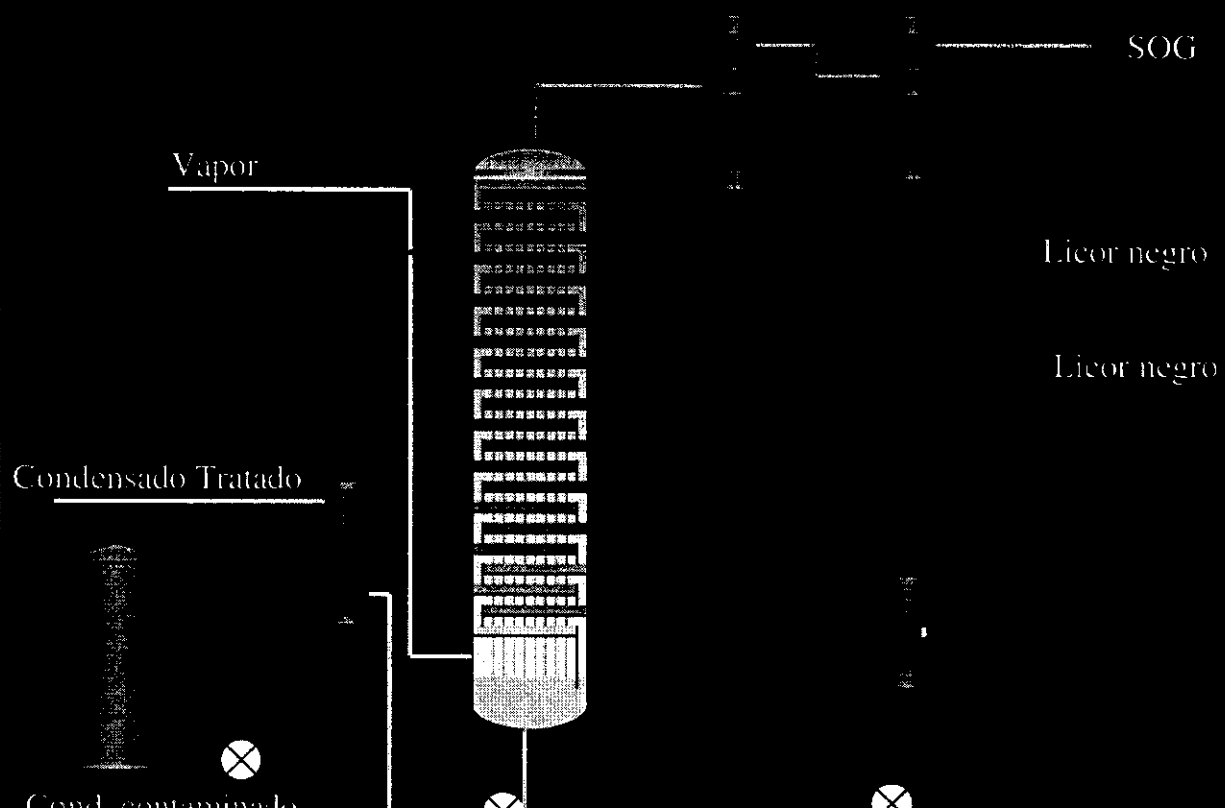
GNCC-SEGREGAÇÃO



GASES DO STRIPPER / METANOL



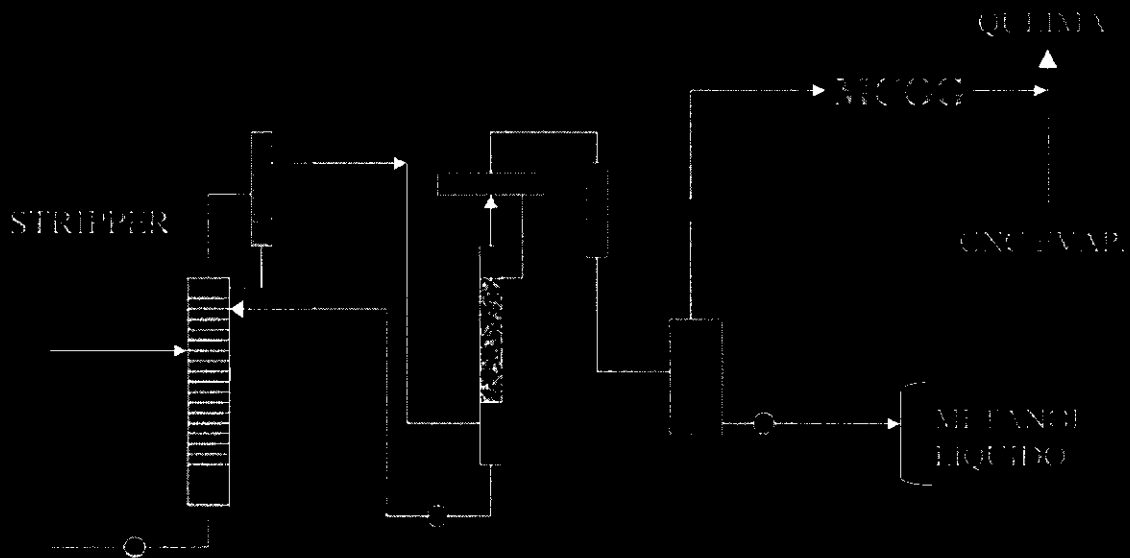
STRIPPER



GASES DO STRIPPER (SOG)



GASES DA COLUNA DE METANOL

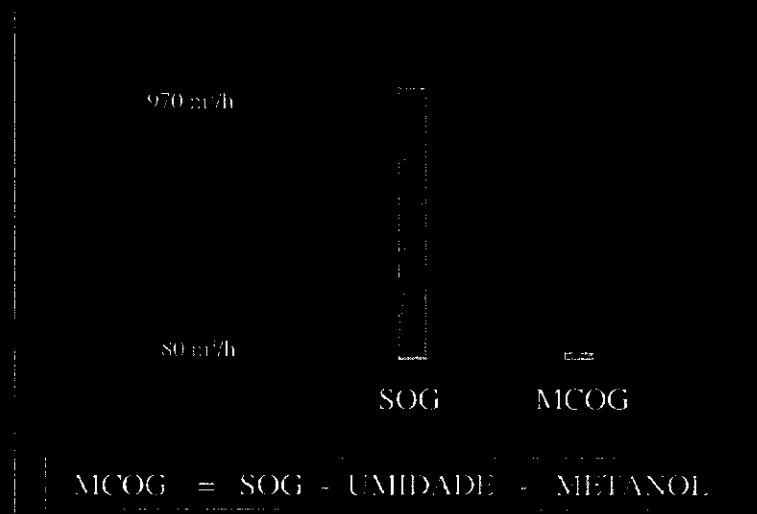


IMPLICAÇÕES DA CONDENSAÇÃO DO METANOL

- TEMPERATURA DO GÁS
- CONDENSAÇÃO
- VARIAÇÕES DE VAZÃO
- PRESSURIZAÇÃO
- VOLUMEM DE GÁS

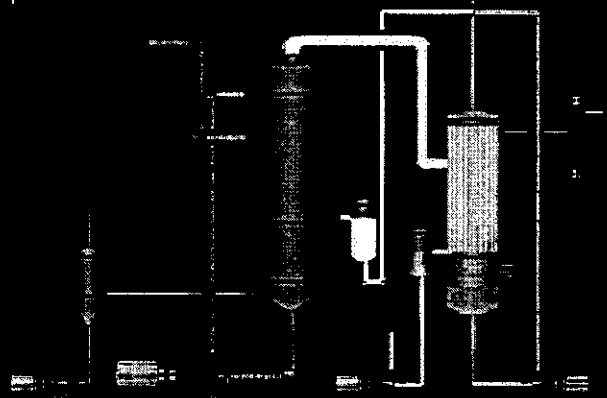
IMPLICAÇÕES DA CONDENSAÇÃO DO METANOL(II)

DIMINUIÇÃO DO VOLUME DE GASES



GNCC DO SUPERCONCENTRADOR

- GERAÇÃO 2-10 KgS/ADT*
- DECOMPOSIÇÃO
TÉRMICA
- AJUSTE DE PRESSÃO
- SISTEMA
INDEPENDENTE



RECOMENDAÇÕES



RECOMENDAÇÕES

GNCC

GNCC/GNCD

SOG

AR

GNCC



GNCD

SOG



GNCC

RECOMENDAÇÕES

TEREBENTINA

RECOMENDAÇÕES

EXPLOSSIVO

INFLAMÁVEL

GERAÇÃO DE
CALOR

SOLDA

PRESSURIZAÇÃO

TOXIXIDADE

OS GNC SÃO ALTAMENTE

TÓXICOS

CORROSIVIDADE

H₂S ,CH₃SH

- GNC CORROEM O AÇO CARBONO (VAZAMENTOS)
- AÇO INOXIDAVEL 304/ 316/316L
- FRP (GNCD)

TRANSPORTE DOS GASES

- PRESSÃO
- VELOCIDADE
- DRENAGEM DOS CONDENSADOS
- TEMPERATURA.

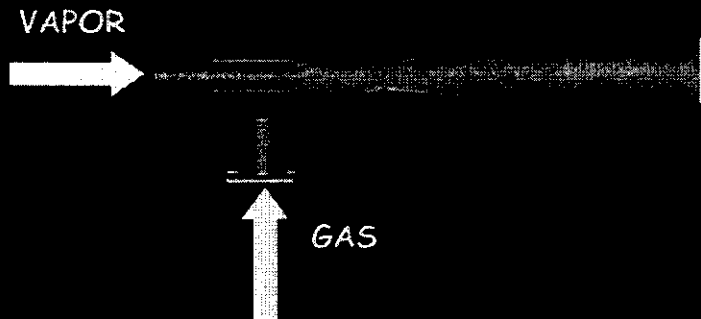
MANUTENÇÕES

- SOPRAGEM DAS LINHAS
- VENTILAÇÃO
- MEDIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DOS GASES
- SUPERVISÃO
- MÁSCARA
- EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO AUTÔNOMA.

EQUIPAMENTOS



EJETORES (GNCC)

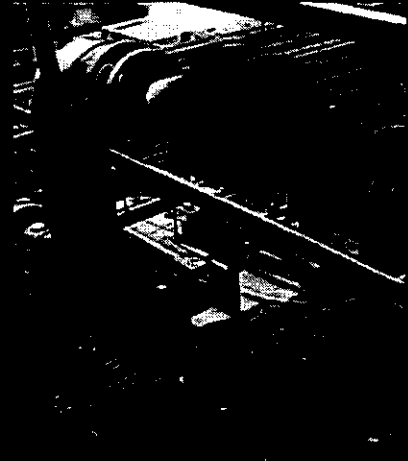
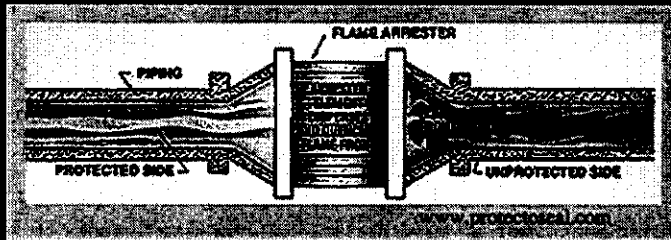


MISTURADOR DE AR (GNCD)

- PH
- SISTEMA DE LAVAGEM
- AJUSTES
- TRANSBORDOS

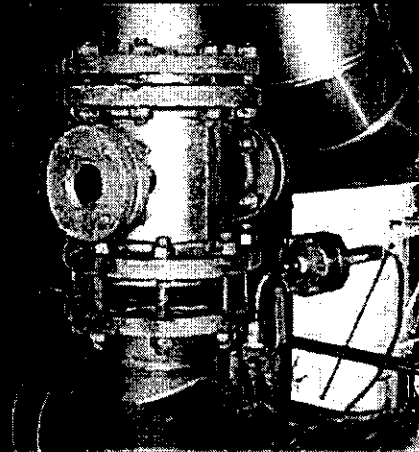


QUEBRA CHAMAS



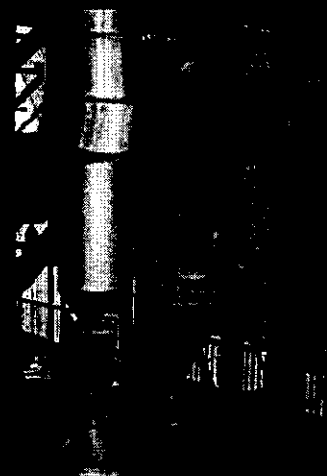
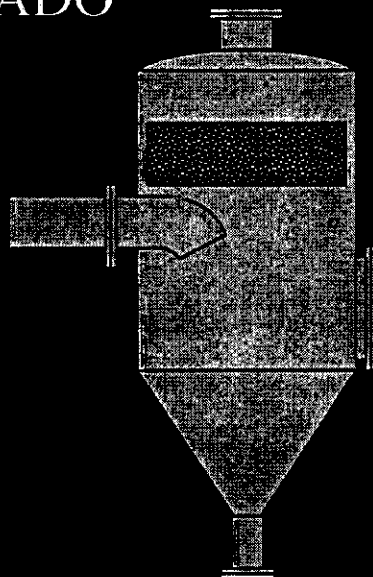
DISCO DE RUPTURA

P_{atm}



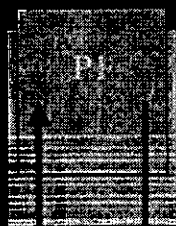
SEPARADOR DE GOTAS

- CONDENSADO
- ÁLCALI



SELOS HIDRÁULICOS

P1



(1)



(2)

P1

P2

P3

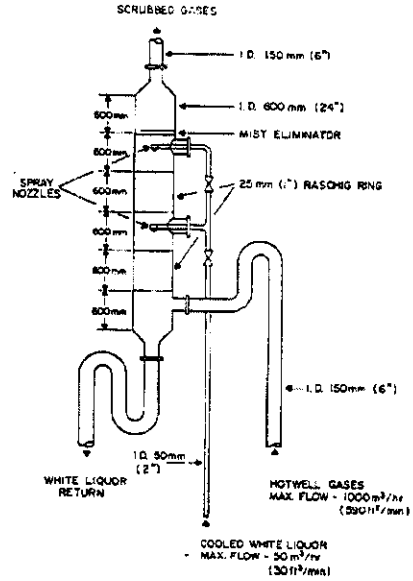


(3)

LAVADOR DE H₂S

- H₂S
- CH₃SH

FIGURE 80: HOTWELL GAS SCRUBBER FOR 100 METRIC TONS PER HOUR (440 gpm) EVAPORATION PLANT FOR H₂S SEPARATION OF 95% OR MORE



EPA

EQUIPAMENTOS

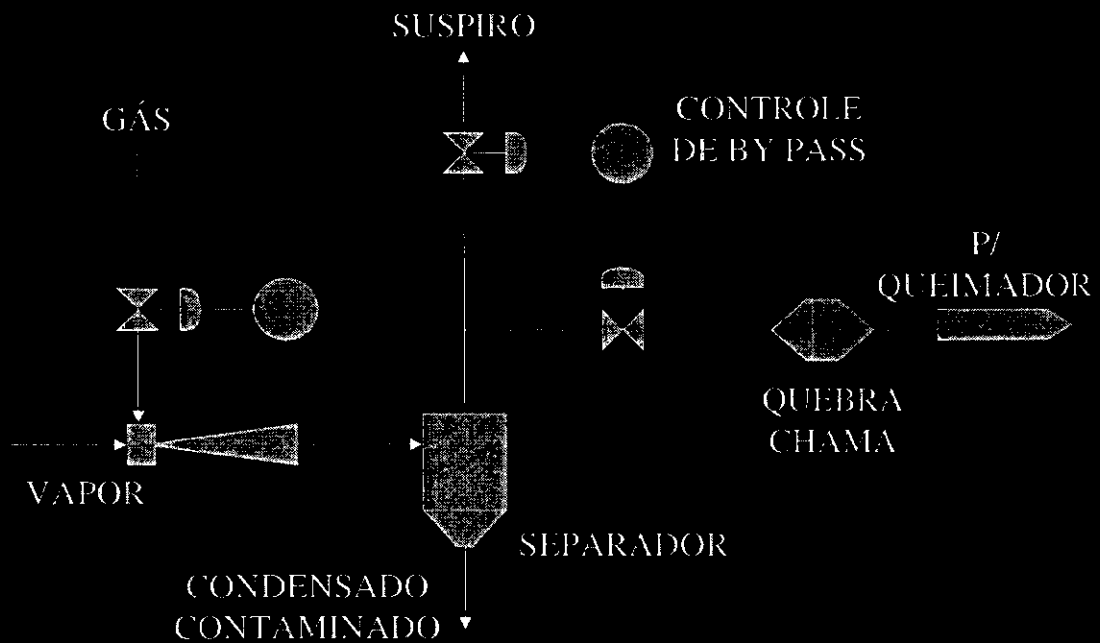
- BOMBAS DE ANEL LÍQUIDO
- VENTILADORES
- CONDENSADORES
- AQUECEDORES

LAVADOR DE GNCC

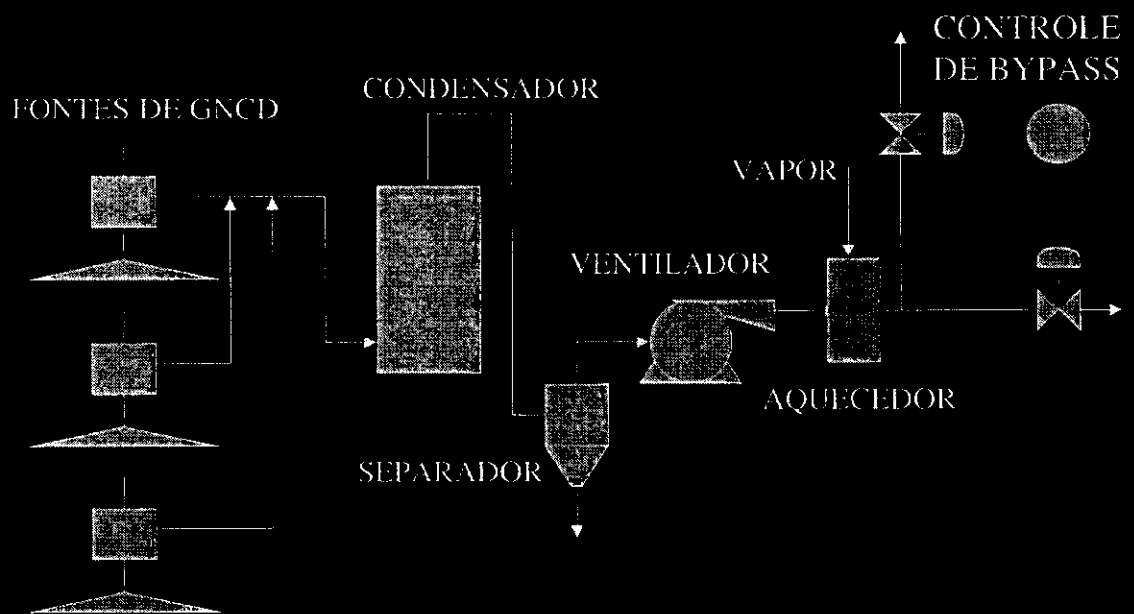
- LAVAGEM ALCALINA
- OXIDAÇÃO QUÍMICA
- NEUTRALIZAÇÃO
- LAVAGEM



TRANSPORTE DE GNCC



TRANSPORTE DE GNCD



QUEIMA DOS GNC'S



ASSOCIAÇÕES

• **CSCRB** (Práticas recomendadas para Oxidação Térmica de Gases Não Condensáveis em Caldeiras de Recuperação)

• **BLRBAC** (Recommended Good Practice for the Thermal Oxidation of Waste Streams in Black Liquor Recovery Boiler)

• **Finish Recovery Boiler Committee** (Publication 11/2001 18.10.2001)

REQUICITOS

TEMPERATURA MÍNIMA	870 °C
TEMPO DE RESIDÊNCIA MÍNIMO	0,75 SEG.
MÍNIMO EXESSO DE OXIGÊNIO	3 A 4 %

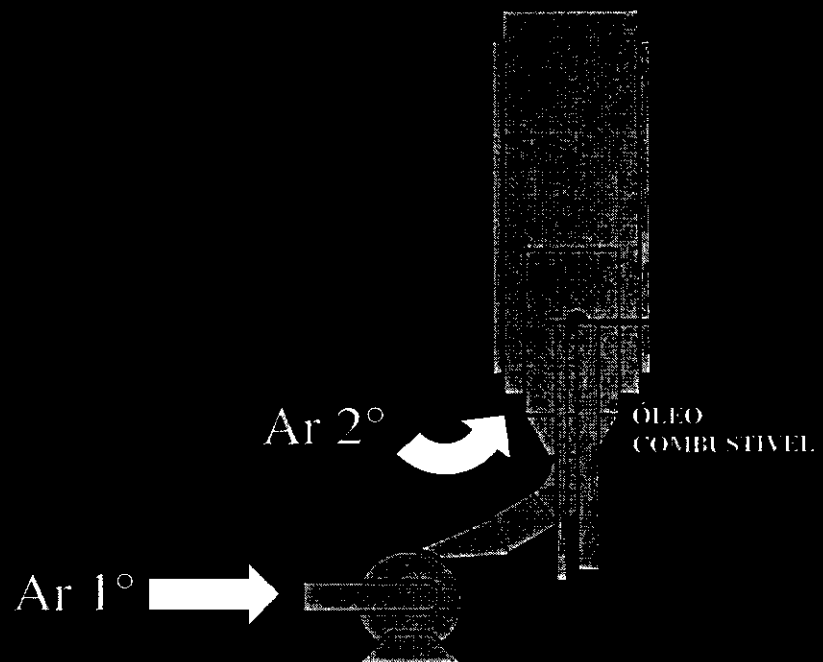
EQUIPAMENTOS PARA QUEIMA DOS GNC

- QUEIMADOR TIPO FLARE
- FORNO DE CAL
- CALDEIRA DE BIOMASSA/ÓLEO
- INCINERADOR
- CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

QUEIMADORES TIPO FLARE



Jaubianen E.



FORNO DE CAL

VANTAGENS

- SIMPLIFICAÇÃO DO SISTEMA
- ALTA CAPACIDADE
- RECUPERAÇÃO DO SO₂ (Lavador de gás)

DESVANTAGENS

- FORMAÇÃO DE ANÉIS
- DEFORMAÇÃO DO PERFIL DE CHAMA
- AUMENTO DO EXESSO DE OXIGÊNIO
- QUALIDADE DA LAMA

FORNO DE CAL (Cont.)

Injeção de GNC

- Concêntrico ao Queimador
- Independente.

REAÇÕES DO S NO FORNO

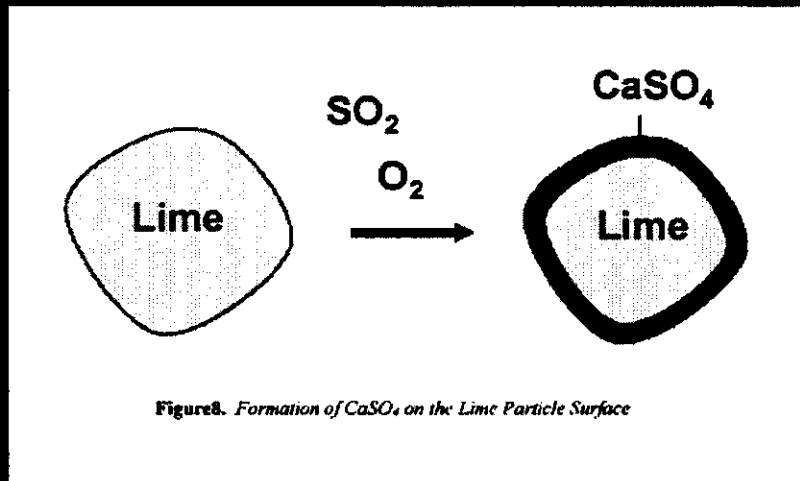
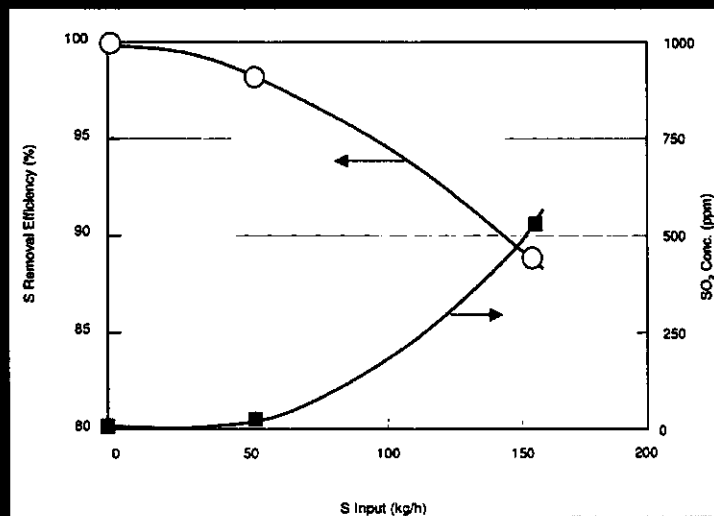


Figure 8. Formation of CaSO₄ on the Lime Particle Surface

Formação do CaSO₄ na superfície das partículas de Cal

RANHA, V. G. F. APBIOI

RECUPERAÇÃO DO S DOS GNCC



EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DO S E EMISSÃO DE SO₂ NO FORNO DE CAL DA VCP

RANHA, V. G. F. APBIOI

INCINERADOR

VANTAGENS

- EQUIPAMENTO DEDICADO

DESVANTAGENS

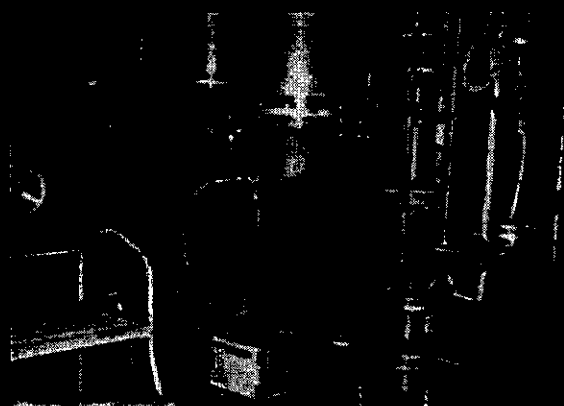
- ALTO CUSTO OPERACIONAL
- COMPLEXIDADE (C/caldeira)
- LIMITAÇÃO DE RECUPERAÇÃO DO SO_2 (ALTO CONSUMO DE ALCALI)
- LIMITAÇÃO DE CAPACIDADE (GNCD)

INCINERADOR

- COMBUSTÍVEL: ÓLEO
GÁS
METANOL

- FOTOCÉLULA
- IGNITOR
- TERMOPAR

- RECUPERAÇÃO DE CALOR
- LAVADOR DE GASES



McDo Chemetics

CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO.

VANTAGENS

- CAPACIDADE NATURAL DE RECUPERTAÇÃO DO SO₂
- ALTA CAPACIDADE
- ALTA DISPONIBILIDADE

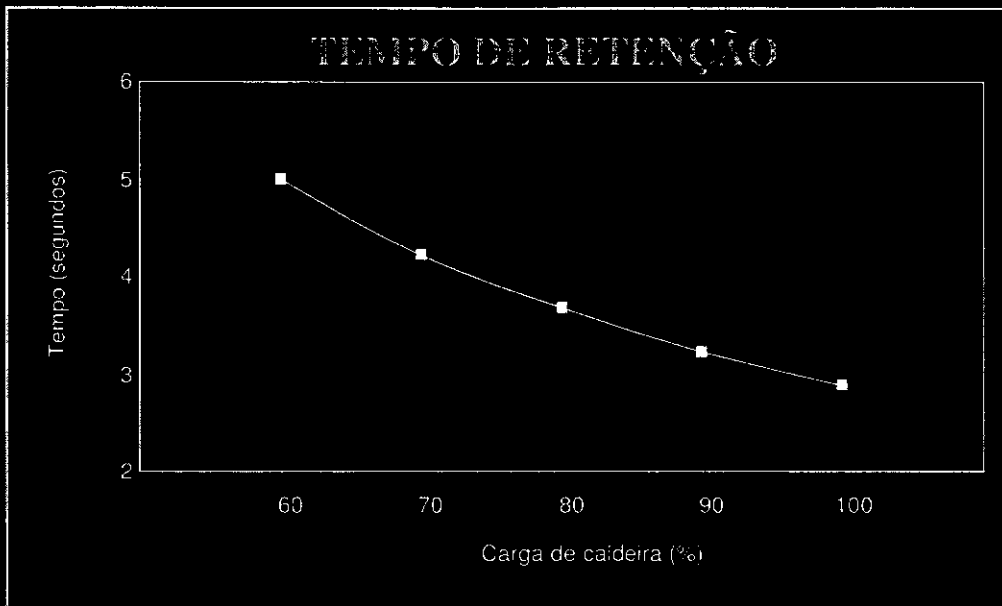
DESVANTAGENS

- MAIS UMA VARIÁVEL DE RISCO PARA A CALDEIRA
- NÃO APLICÁVEL PARA TODAS AS INSTALAÇÕES

CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO.

- CONCENTRAÇÃO DO LICOR NEGRO / SO₂
- TEMPERATURA DA FORNALHA /CARGA
- TEMPO DE RETENÇÃO
- ESTABILIDADE DOS GASES
- GASES DO STRIPPER (?)
- SEGURANÇA DO SISTEMA

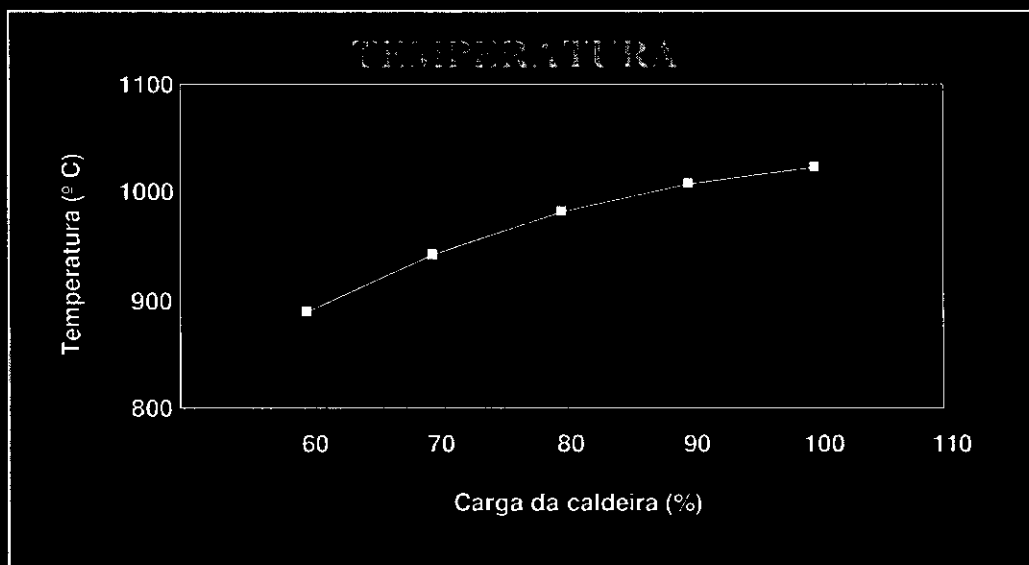
TEMPO DE RETENÇÃO



TEMPO DE RETENÇÃO DOS GASES NA FORNALHA DESDE O AR TERCIÁRIO ATÉ O NARIZ DA CR, EM SEGUNDOS (VCP, T.A.)

Villarreal

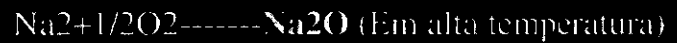
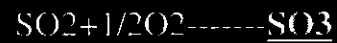
TEMPERATURA DE INCINERAÇÃO



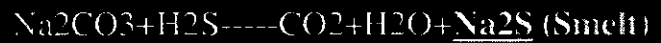
TEMPERATURAS DOS GASES ANTES DO SUPERAQUECIMENTO EM FUNÇÃO DA CARGA DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO (VCP, T.A.)

Villarreal

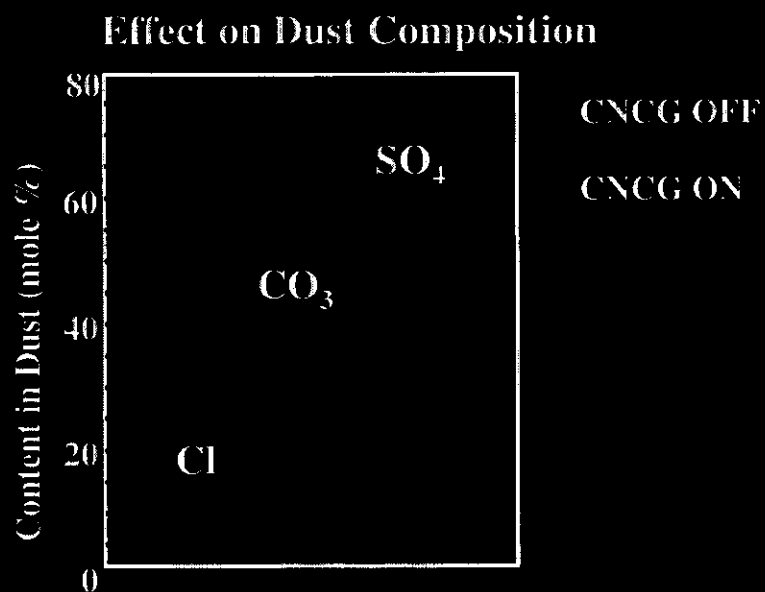
REAÇÕES NA CALDEIRA



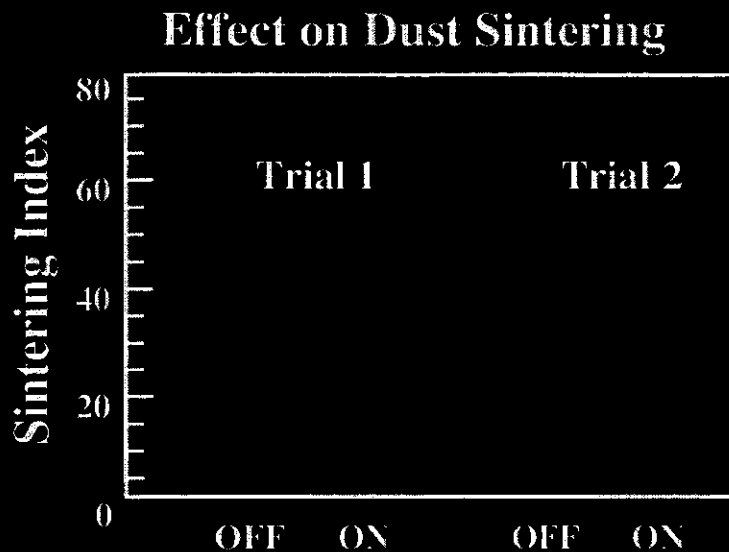
Pirólises (Emissão de H_2S_2 gases)



EFEITO NA COMPOSIÇÃO DA CINZAS



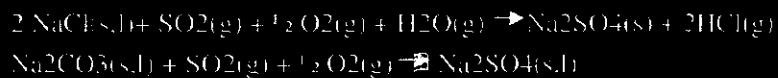
EFEITO NA SINTERIZAÇÃO DAS CINZAS



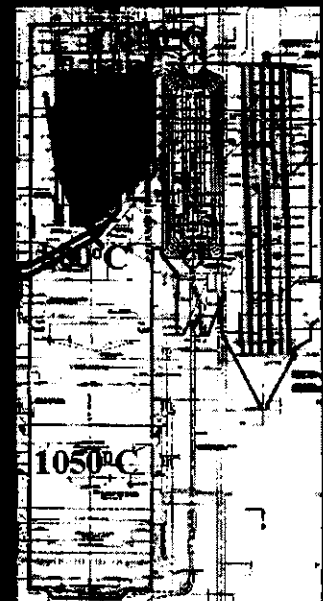
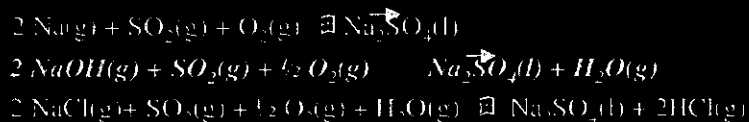
Leah & Vitorico

MECANISMO DE SULFATAÇÃO

FACE LÍQUIDA E SÓLIDA, REAÇÕES LENTAS



FACE GÁS, REAÇÕES RÁPIDA



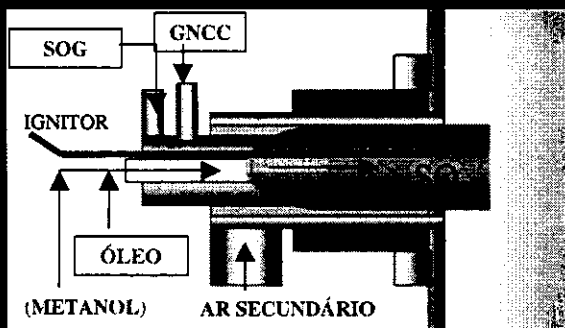
Leah & Vitorico

SEGURANÇA DA INSTALAÇÃO

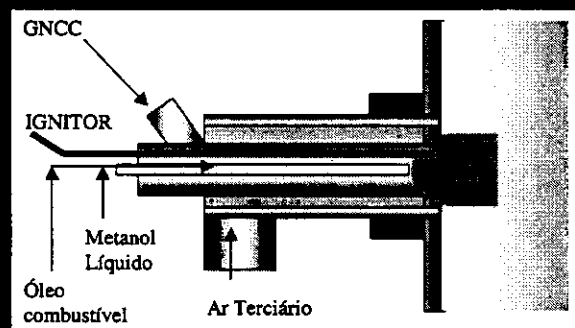
- NÃO INJEÇÃO DE ÁGUA
- NÃO ACÚMULO DE GASES
- ESTABILIDADE OP. DA CALDEIRA
- ESTABILIDADE DOS GASES

QUEIMADOR DE CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

INCINERADOR COM CÂMARA DE COMBUSTÃO

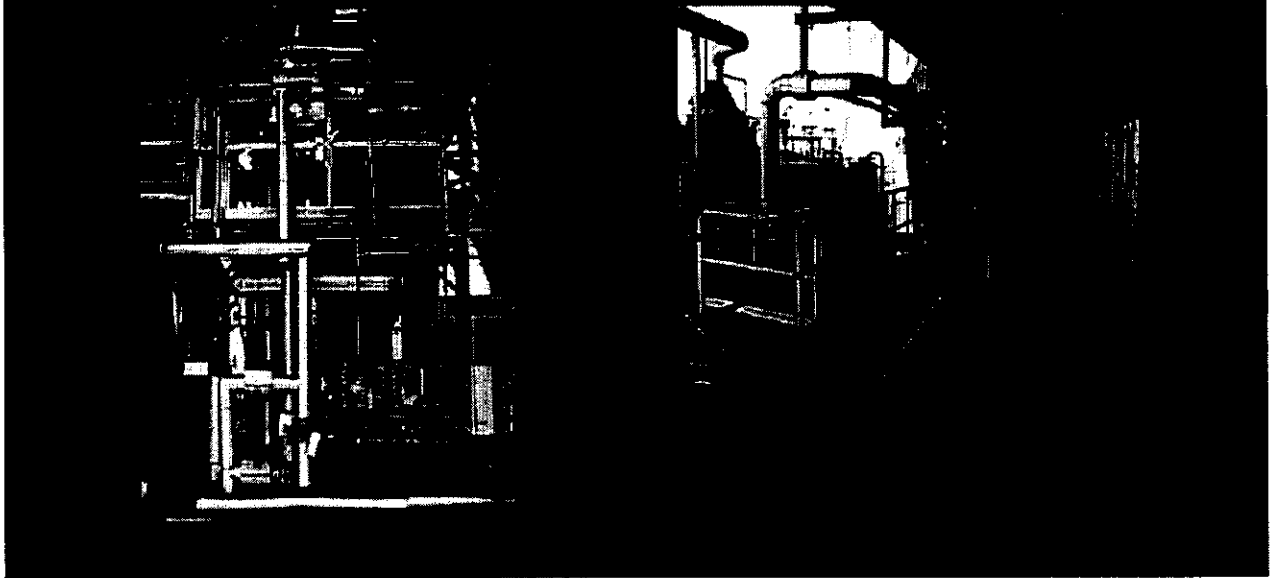


INCINERADOR SEM CÂMARA DE COMBUSTÃO



SISTEMA DE INJEÇÃO DIRETA

SISTEMA DE QUEIMA DE GASES DA VCP_LA



FLUXOGRAMA SISTEMA GNCC (VCP_LA)

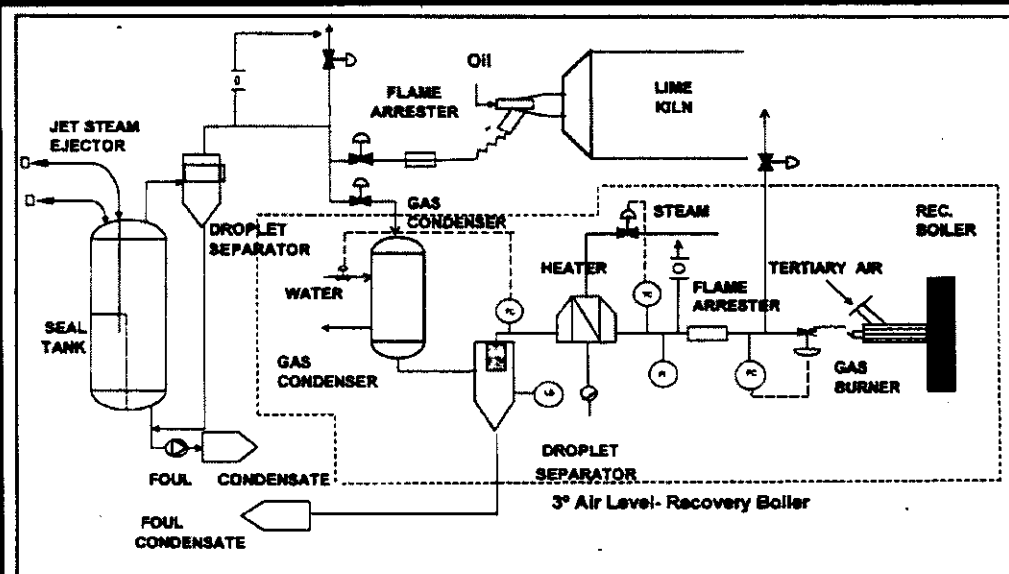


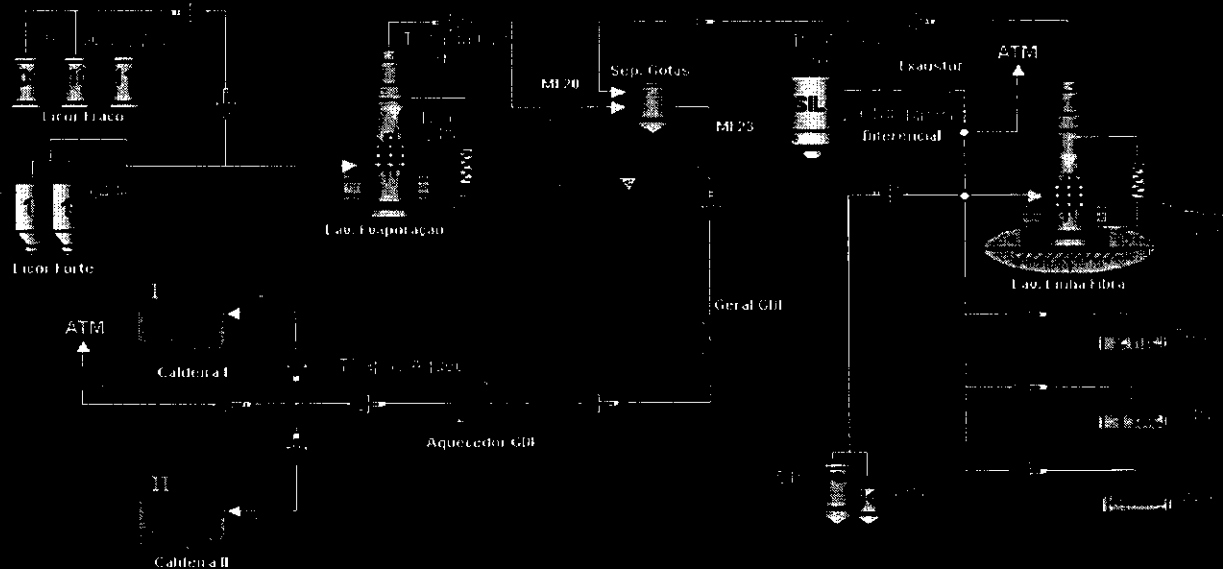
Figure 1. The CNGC Delivery System at VCP-Unidade Luiz Antonio mill [5].

QUEIMA DE GNCD EM CALDEIRAS AUXILIARES

- EMISSÃO DE SO_2
- CORROSÃO
- EXESSO DE AR

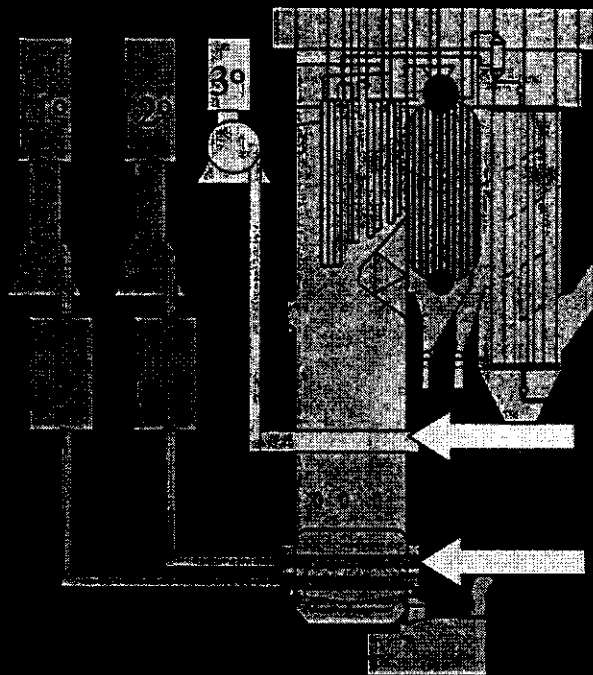
QUEIMA DE GNCD EM CALDEIRA DE BIOMASSA

Controle Ambiental - GDI



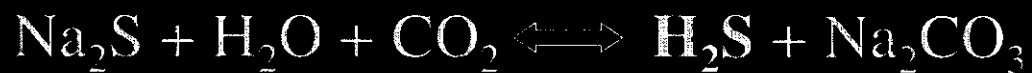
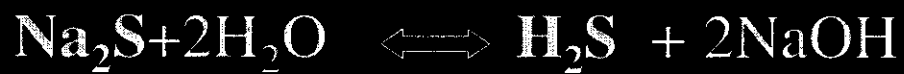
QUEIMA DE GNCD EM CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

- ALTA VAZÃO DE AR (>1:10)
- CORROSÃO
- CONTROLE DE O₂
- VAZAMENTOS (ÁREA C.R.)
- MÍNIMA CARGA TÉRMICA



GNCD DO TANQUE DISSOLVEDOR

GERAÇÃO DE H₂S

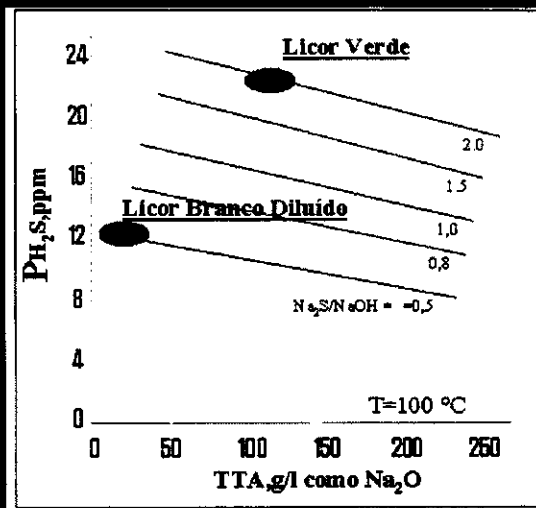


Frederick W. Danko P. Ayer R

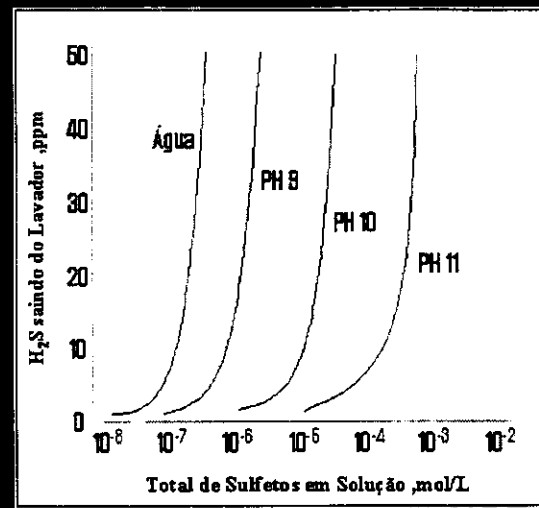
VARIÁVEIS OPERACIONAIS

- CONCENTRAÇÃO DE H₂S
- ESPARGIDORES A VAPOR
- CONTRAPRESSÃO
- VAZÃO DE SMELT
- TIPO DE LICOR DE LAVAGEM

EMISSÕES DO TANQUE DISSOLVEDOR



Pressão parcial de H₂S (PH₂S) em gases em equilíbrio com uma solução aquosa de Na₂S e NaOH vs. TTA a 100 °C (razão de sais de sódio são molares)

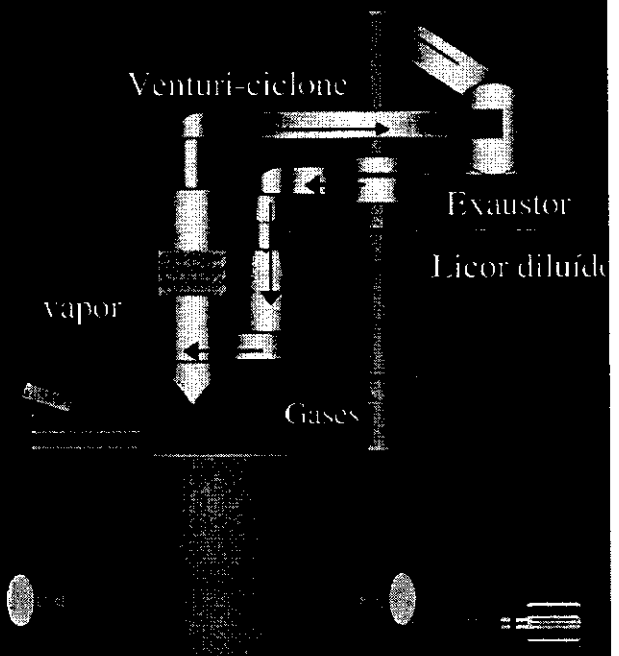


Concentração de H₂S gasoso em equilíbrio com compostos de TRS em solução de PH 7 a 11 a 100 °C

Res: Frederick W. Danko P. Ayer R

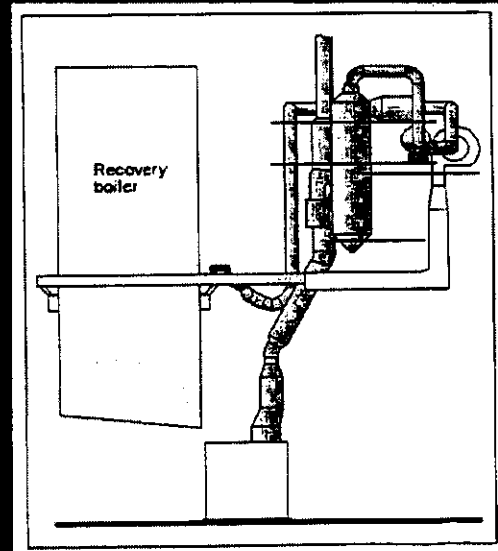
LAVAGEM DOS GASES

- LICOR BRANCO DILUÍDO
- SODA DILUÍDA
- LICOR BRANCO OXIDADO
- ÁGUA



QUEIMA DOS GASES DO TANQUE DISSOLVEDOR

- LAVAGEM
- CONDENSAÇÃO
- AQUECIMENTO
- INJEÇÃO DIRETA
- CONTROLE DO PH
- ΔP NO LAVADOR



Kuvaerner

Gases de Nitrogênio

- NH_3
- NO_x
- (N_2O)

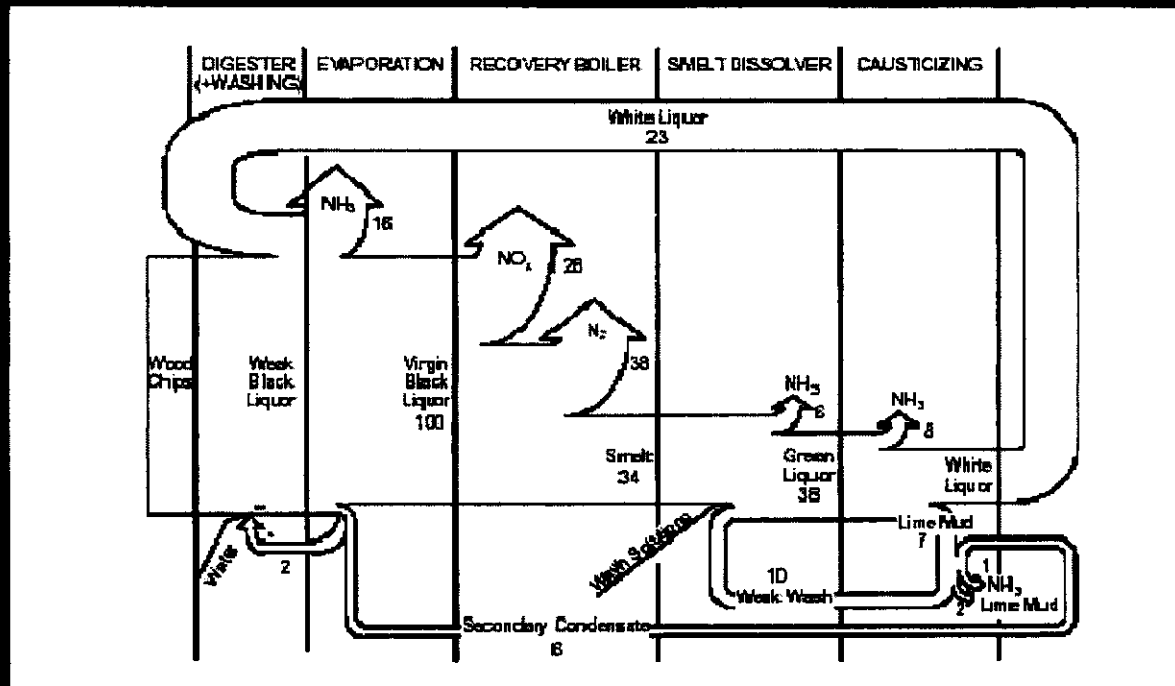
Origem dos gases de N

- O nitrogênio contido nas madeiras está entre 0,05 a 0,15% em peso.
- Uma parte substancial do Nitrogênio é dissolvido durante o processo de polpação nos primeiros estágios de cozimento
- As condições do cozimento tem uma efeito marginal na liberação do nitrogênio dos cavacos.
- Aproximadamente 10 a 15% do nitrogênio da madeira é convertido em amônia durante o cozimento.
- Amônia e outros compostos voláteis são transferidos para o condensado nos primeiros estágios da evaporação.
- A remoção do nitrogênio durante a evaporação pode ser aumentado em sistemas com alta temperatura do licor.

Origem dos gases de N

- A amônia e outros compostos voláteis são segregados e separados nas colunas de stripper e metanol.
- O tratamento dos condensados contaminados é importante para diminuir as emissões de amônia.
- O nitrogênio entrando com o licor preto na caldeira é convertido em N_2 , NO e cianato (OCN^-) no fundido, durante o processo de combustão.
- Cianato originado presente no fundido é lentamente convertido em amônia durante a preparação e produção do licor verde e branco.
- Uma parcela da amônia é removida liberada do licor verde e branco porem a maior quantidade acompanha o licor de cozimento produzido na caustificação.

IMPLICAÇÕES DA QUEIMA DOS GNC NA EMISSÃO DE NO_x



Kymäläinen M, Forssén M, De Martini N, Hupa Mikko.

Geração de NO_x nas Fábricas de Celulose



Caldeira de Recuperação

- Fuel Nox
- Thermal Nox

Forno de Cal

- Thermal NO_x

Gases nos Efluentes

- TRS
- NH₃
- Metanol
- VOC

FUTURO

- AUMENTAR A CONFIABILIDADE E DISPONIBILIDADE DOS SISTEMAS DE GASES
- MINIMIZAR A EMISSÃO DE NO_x (NH₃) ?
- TRATAMENTO DOS GASES DA CAUSTIFICAÇÃO ?
- MELHORAR A QUALIDADE DOS CONDENSADOS ?
- ADEQUAR BALANÇO DE S ?
- PROCESSO SEM S ? (SULFUR-FREE PROCESS)

REFERENCIAS (I)

Silva F., Gomide J., Colodette J., De Oliveira Filho A. Efeito da Redução da Sulfidez com Adição de antraquinona na Emissões Poluentes e na Qualidade da Polpa Kraft de Eucalipto. O Papel Março 2002 P77-87.

Tran, H., Villarroel, R., Effect of CNCG Combustion on Recovery Boiler Operation and Dust - Dust Composition Proceeding of the Engineering/Process and Product Quality Conference & Trade Fair TAPPI Press 1999, 133-140.

Villarroel, R. Metanol Como Fator de Risco na Queima de GNCC em Caldeiras de Recuperação. 9º Seminário de Recuperação e Utilidades, ABTCP 2000.

Villarroel, R. Incinerating NCG/HCLV in a Recovery Boiler without Auxiliary Fuel. International Chemical Recovery Conference Proceeding TAPPI Press Atlanta GA, P777-781, 1998

Meissner, D.C., Kling, J.C., Villarroel, R., Incinerating NCG in Recovery Boiler. International Environmental Conference Proceedings TAPPI Press Atlanta GA p 157, 1998

REFERENCIAS (II)

BLRBAC Waste Stream Sub Committee. Recommended Good Practice for The Thermal Oxidation of Waste Streams in a Black Liquor Recovery Boiler. January 1999

Zhu, J.Y., Yoon, S.-H., Liu, P.-H. and Chai, X.S. Methanol Formation During Alkaline Wood Pulping. Tappi Journal v83, n.7, 2000.

Zhu, J., Liu, P., Hyoon, S.-H., Chai, X., Thomas, J. Understanding Methanol Formation in Pulp Mills. Engineering/Process and Product Quality Conference & Trade Fair TAPPI Press 1999, P 114-122

Janka, K., Ylitalo, M., Kilpinen, P., Brink, A., Zabetta, C. How to Minimize Nox Emissions in the case of CNCG Combustion in Recovery Boiler Furnace?. Proceedings International Chemical Recovery Conference, TAPPI Press P261-267, 2001

Kynäläinen M., Forssén M., DeMartini N., Hupa M. Effects of Differences in the Kraft Recovery Process On Harmful Nitrogen Emissions. Engineering Conference Proceedings TAPPI Press, 2000

REFERENCIAS (III)

Burgess, Tom. Course Notes - Kraft Recovery Short Course - Tappi 2001

EPA 625/7-76-001. Environmental Pollution Control and Paper Industry - AirEPA office of Technology Transfer Cincinnati, Ohio, 1976

William, Jet all. Controlling TRS Emission From Dissolving-Tank Vent Stacks. TAPPI Journal. P. 144-148. June 1996

Lopes P, Tammänen A. Incineração de GNC na Caldeira de Recuperação. 31 Congresso Anual de Celulose e Papel. ABTCP1998. P673-682

Tran H., Frederick, Jr. W., Lisa K., Tavares A., Villarroel R. Relationship Between SO_2 Emissions and Precipitator Dust Composition in Recovery Boilers

Tran H., Villarroel R., Gazoni A. Effects of NCG Burning on Lime Composition and SO_2 Emissions from the Lime Kiln at VCP Luiz Antonio Mill. Unpublished Paper - Annual Research Review Meeting, University of Toronto Pulp & Paper Centre, November 2001.