

PROGRESSO
MEIO-AMBIENTE

V Seminário de Recuperação e Utilidades

24 e 25 de abril - São Paulo



24/04/96 DE SP
Associação Brasileira Técnica de
Celulose e Papel
CENTRO DE INFORMAÇÕES

Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel



PCC - NALCO

ABTCP

V SEMINÁRIO DE RECUPERAÇÃO E UTILIDADES

24 E 25 DE ABRIL DE 1996

MELHORIAS NO MONITORAMENTO E TRATAMENTO DE CONDENSADO DA PAPEL E CELULOSE CATARINENSE S/A

Apresentação

Rogério Roberto Marchiotti (1)

Walter Almeida de Oliveira (2)

Apoio Técnico

Francisco Leonel das Chagas Lima (3)

Raul Mazza Jr. (4)

Valmor Alves (5)

1. Engenheiro Químico, representante técnico NALCO BRASIL LTDA.
2. Engenheiro Químico, assistente técnico Processo Recuperação PCC
3. Chefe do Departamento de Recuperação e Utilidades PCC
4. Gerente de distrito NALCO BRASIL LTDA.
5. Gerente de distrito NALCO BRASIL LTDA.



MONITORAMENTO E TRATAMENTO DE CONDENSADO DA PAPEL E CELULOSE CATARINENSE S/A

1. INTRODUÇÃO

A Papel e Celulose Catarinense S/A PCC é uma empresa do grupo Klabin, localizada no município de Correia Pinto - Santa Catarina.

A fábrica apresenta hoje uma capacidade de produção de 160.000 t/ano de celulose Kraft natural e branqueada. Conta com duas máquinas no processo produtivo: a máquina da linha Kraft, com produção de 105.000 t/ano de papel Kraft plano e extensível, natural e branco, além da secagem de celulose Kraft branqueada e a máquina da linha Tissue, que produz cerca de 55.000 t/ano de papel absorvente.

Para suprir o processo produtivo, quanto a energia, vapor e água, o Departamento de Recuperação e Utilidades, conta com duas Caldeiras de Biomassa, gerando vapor de 46 Kg/cm², uma Caldeira a óleo e uma Caldeira de Recuperação, gerando vapor de 85 Kg/cm², apresentando capacidade total de produção de vapor de 200 t/h. Na área de geração de energia possui dois turbo geradores de extração e contra pressão e um turbogerador de condensação. O sistema de energia supre atualmente cerca de 70 % da necessidade total de energia da fábrica, sendo o restante comprado da concessionária local.



sistema de energia supre atualmente cerca de 70 % da necessidade total de energia da fábrica, sendo o restante comprado da concessionária local.

Já o tratamento de água pré Caldeiras é feito através de Osmose Reversa e o condicionamento químico interno da água é feito através do programa Transport Plus. O sistema de condensado é responsável pela maior parte da água para alimentação das Caldeiras. O objetivo deste trabalho é apresentar as modificações e melhorias efetuadas no sistema de condensado, monitoramento, tratamento, controle do sistema e redução de custos.

2. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE CONDENSADO E DESSUPERAQUECIMENTO

Cerca de 70% da água para as caldeiras é proveniente do retorno de condensado do processo, que é recebido em um tanque de estocagem com capacidade para 380 m³. O condensado proveniente de sistemas mais críticos como Cozimento e Evaporação, apresenta sistema de controle através da condutividade, onde o condensado contaminado é desviado por válvulas automáticas. Os demais retornos de condensado, apresentam apenas sistema indicativo de condutividade, com alarme em painel sinóptico em caso de contaminação.

Para proteger o sistema de alimentação de água para Caldeiras, é feito controle da condutividade do condensado geral na saída do tanque de estocagem, com intertravamento do sistema de bombeamento, a partir da constatação de contaminação. O condensado do tanque de estocagem, passa por um sistema de



polimento composto por três filtros que trabalham em paralelo. Estes contém resina catiônica com capacidade para reter o ferro, funcionando hoje apenas como filtro físico.

O condensado é misturado com água desmineralizada, proveniente da Osmose Reversa, nos tanques de água mista com capacidade total de 120 m³. O controle de nível dos tanques de água mista é feito em automático, através do sistema de estocagem de água desmineralizada. A partir dos tanques de água mista, é feita a distribuição de água para os três tanques de alimentação das Caldeiras.

Parte do sistema de dessuperaquecimento de vapor é feita com água desmineralizada a uma temperatura de média de 30 °C.

A figura 1 em anexo, mostra o fluxograma geral do sistema de água para Caldeiras e Condensado.

2.1. DADOS TÉCNICOS PARA POLIMENTO DE CONDENSADO

O sistema para polimento de condensado possui 3 vasos com capacidade total para processar 120 m³/h, contendo resina do tipo catiônica, ciclo do hidrogênio e trabalha a uma temperatura de 80 °C.

2.2. DADOS TÉCNICOS DO SISTEMA DESSUPERAQUECIMENTO

O dessuperaquecimento de vapor na extração e contrapressão do turbogerador 3 e nas válvulas redutoras de 46 Kg/cm² para 4 Kg/cm² e 13 Kg/cm² é feito com água



desmineralizada a uma temperatura média de 30°C . Esta mesma água é usada ainda para dessuperaquecimento de vapor na máquina de Papel Tissue e Evaporação.

O sistema trabalha com duas bombas de alta pressão , com vazão máxima cada uma, de 20 m³/h e apresentam intertravamento a partir da pressão da água para dessuperaquecimento. Quando a pressão baixa, automaticamente entra a bomba reserva, assegurando a manutenção do sistema de dessuperaquecimento.

2.3. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA PARA DESSUPERAQUECIMENTO

A água usada no sistema de dessuperaquecimento é desmineralizada a partir da Osmose Reversa e apresenta as seguintes características:

- Temperatura em torno de 30 °C
- Pressão atmosférica
- Teor de Oxigênio em torno de 5,0 ppm
- Teor de Ferro menor que 0,03 ppm
- Teor de Sílica menor que 0,02 ppm
- Condutividade menor que 4,0 µS/cm

2.4 . PRODUTOS USADOS NO CONDICIONAMENTO QUÍMICO DA ÁGUA DE DESSUPERAQUECIMENTO

- **Elimin-Ox** - é um seqüestrante de oxigênio volátil que não requer manuseio especial, nem equipamento especial para sua aplicação. O produto não adiciona sólidos ao sistema. Os benefícios obtidos com sua aplicação são:



- ⇒ Tornar passiva a superfície metálica.
- ⇒ Inibir a corrosão causada por oxigênio.

- **Tri-Act 9541** - inibe corrosão, através da neutralização do gás ácido gerado no sistema. Atua no início, meio e fim das extensas tubulações de condensado.

3. FILOSOFIA DE TRATAMENTO DE CONDENSADO

A qualidade do condensado é resultado direto da qualidade do vapor, que por sua vez depende da qualidade da água de alimentação para as Caldeiras. O processo de tratamento de vapor e condensado da PCC passou por duas fases:

Primeira fase:

O ajuste do pH da água de alimentação era obtido através do tratamento com morfolina. Devido às características do processo e da qualidade da água, o tratamento resultava em alto consumo do produto .

O condicionamento químico interno da Caldeira era feito através do Programa Fosfato Congruente, o qual aumentava a quantidade de sólidos no sistema,



proporcionando uma elevação da condutividade na água da Caldeira. Esta era, uma desvantagem no uso deste programa para Caldeiras de alta pressão.

Outro fator que limitava o uso do Programa Fosfato Congruente estava relacionado com as fugas de sódio (Na), que eventualmente ocorrem no Sistema de Desmineralização. Isto acarretava um deslocamento na relação Na/PO_4 , causando flutuações nos parâmetros de controle do condicionamento químico.

No sistema de polimento de condensado e água para dessuperaquecimento, não era efetuado qualquer condicionamento químico. Como citado anteriormente, a água utilizada para dessuperaquecimento é desmineralizada com temperatura ligeiramente superior à ambiente, portanto introduzindo oxigênio no sistema e também gases ácidos. Justamente por essa razão o consumo de morfolina para a manutenção do pH na alimentação das caldeiras era elevado.

As conseqüências das condições operacionais descritas acima, geravam elevados teores de ferro no sistema, proporcionando ciclos periódicos de regeneração nos vasos de polimento de condensado . A cada regeneração, a operação ficava susceptível às variações de pH para valores baixos, interferindo diretamente na qualidade da água de alimentação. Outra conseqüência, era a geração de efluente ácido, que deveria ser processado pelo ETE (Estação de Tratamento de Efluentes).

Era necessário um ajuste adicional através do condicionamento químico na secção pós caldeira , através da adição de amins neutralizantes.



Segunda fase:

Inicialmente foram obtidas melhorias no sistema de dessuperaquecimento, através do condicionamento químico da água desmineralizada, para este fim. A forma de atuação foi a injeção de um seqüestrante de oxigênio (Nalco 19H) e de um blend de aminas (Nalco D2022), que agem diretamente sobre o controle do produto formado durante a primeira fase, ou seja, a geração de ferro no sistema. Atualmente estão em uso o Elimin-Ox e o Tri-Act 9541 em substituição respectivamente ao Nalco 19H (Hidrazina) e ao Nalco D2022.

O ganho obtido com esta ação pôde ser observado mais intensamente no sistema de polimento de condensado, pois não houve mais necessidade de efetuar-se regeneração do sistema. O ferro formado no sistema, caiu a níveis tão baixos, que estes vasos estão operando apenas como filtros físicos. Em outras palavras, a relação custo benefício para operação de regeneração, não é compensatório.

O principal benefício obtido com as alterações realizadas no processo global, está diretamente relacionado com a qualidade da água de alimentação aos geradores de vapor, sabendo-se que 70 % desta parcela é condensado e fazendo o condicionamento adequado deste , fechamos o ciclo operacional na sua condição ideal.

Com a eliminação da regeneração dos leitos de polimento de condensado foram obtidos outros benefícios adicionais, tais como: eliminação de possível fonte de contaminações (regenerante), sendo então minimizadas as flutuações no controle do sistema, além de eliminar completamente uma fonte geradora de efluente ácido .



Baseando-se na qualidade de água necessária ao processo, o programa de tratamento foi dimensionado de tal forma que, através da utilização do Transporte Plus (7203 e 7205), Elimin-Ox, Tri-Act 9541, pudéssemos atingir os resultados desejados.

4. MONITORAMENTO DO SISTEMA

O monitoramento da qualidade do condensado é efetuado sistematicamente, em conjunto com o sistema total de tratamento de água para Caldeiras. As tabelas abaixo demonstram a sistemática de monitoramento e parâmetros para o controle de processo.



Tabela 3 - Análises efetuadas no sistema de tratamento de água para caldeiras realizadas diariamente pelos operadores do Departamento de Recuperação e Utilidades.

	Silica	pH	Condutividade
CONDENSADO			
OSMOSE R.			
TANQ. ALIM.			
TUBULÕES			
VAPOR SAT.			

Tabela 4 - Parâmetros analíticos para controle do Processo.

Local\Análise	Silica ppm	Ferro ppm	Hidrazina ppm	EliminOx ppb	Tp 7203 ppm	Tp 7205 ppm	Sódio ppm	dureza ppm	pH	Condutividade µS/cm
CONDENSADO	< 0,02	< 0,03							8,8 - 9,2	< 5,0
OSMOSE R.	< 0,02	< 0,03							6,5 - 7,5	< 1,5
TANQ. ALIM.			0,03 - 0,4	1500 - 2500						
TUBULÕES	< 2,0	< 1,0			40 - 100	50 - 100			9,0 - 9,8	< 100
VAPOR SAT.	< 0,02							0,0		

Obs.:

Legenda: área sombreada indica execução de tarefas.



5. RESULTADOS OBTIDOS

⇒O **gráfico 1** mostra a redução efetiva do residual de ferro no retorno de condensado, a partir do condicionamento da água utilizada para o dessuperaquecimento de vapor.

⇒No **gráfico 2** verificamos que a taxa de corrosão decresce sensivelmente a partir do tratamento do sistema de dessuperaquecimento.

⇒Pela fotos 1 e 2 temos a caracterização dos corpos de prova.

- Na **foto 1**, temos o corpo de prova instalado em Janeiro de 1994, onde verificamos com clareza a formação de grânulos, indicando corrosão do metal.
- Na **foto 2** temos o corpo de prova instalado em janeiro de 1996, onde verificamos o metal homogêneo sem formação de grânulos, indicando baixa taxa de corrosão.

⇒Com o fechamento do circuito de controle do sistema de água e condensado, temos um retorno de condensado com características de qualidade constantes, que pode ser verificado pelo **gráfico 3**, onde constatamos que a dispersão dos resultados analíticos referentes a sílica, estão com valores decrescentes e com tendência a baixar ainda mais.

⇒A qualidade do condensado é o resultado da soma de diversas melhorias efetuadas no processo, como foi descrito no item 3.

⇒Após a otimização do sistema de água para dessuperaquecimento do vapor, verificou-se a não necessidade de efetuar regeneração do sistema de polimento de



condensado. Com isto, verificamos pelo **gráfico 4** a eliminação do consumo de ácido clorídrico no sistema de regeneração, e também , conforme **gráfico 5**, do uso de morfolina para o controle das variações do pH no sistema em geral.

⇒ No **gráfico 6** temos a efetiva demonstração da redução de custos no sistema. Os custos foram levantados a partir dos insumos químicos: ácido, morfolina, seqüestrante de oxigênio, inibidor de corrosão e pelo custo operacional do sistema. Os dados correspondem aos anos de 1994, 1995 e 1996.

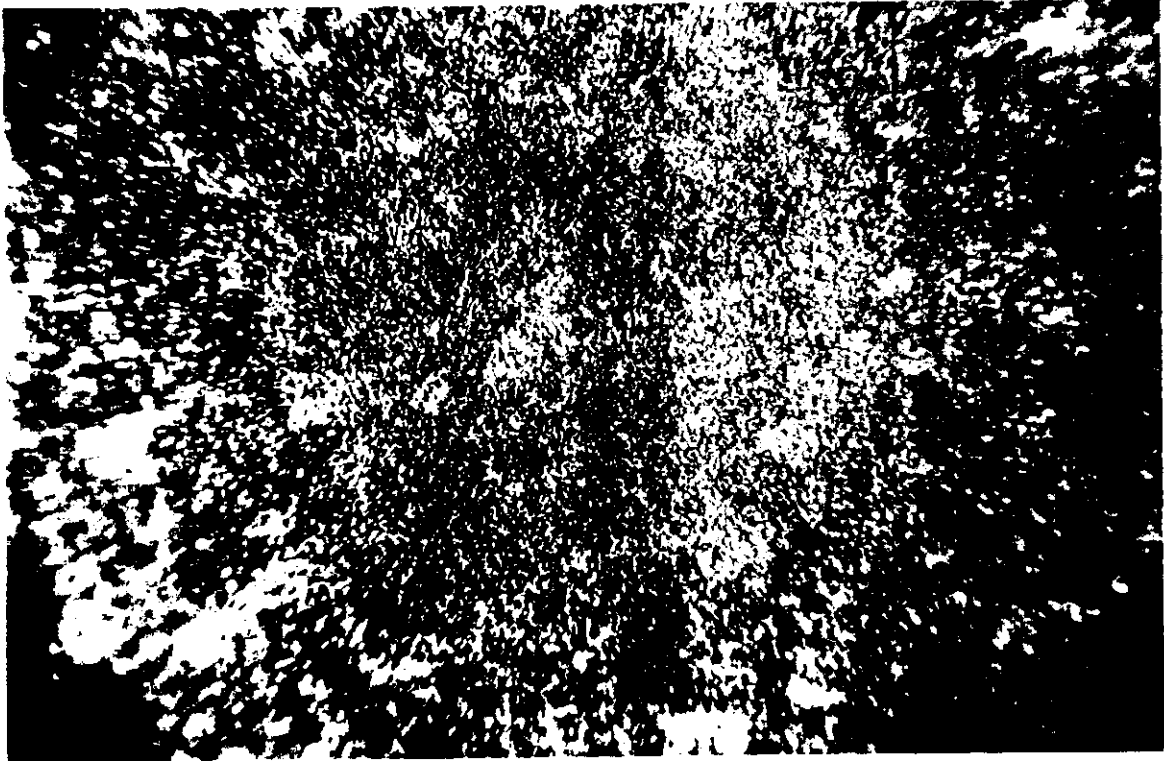


CORPO DE PROVA SISTEMA DE CONDENSADO

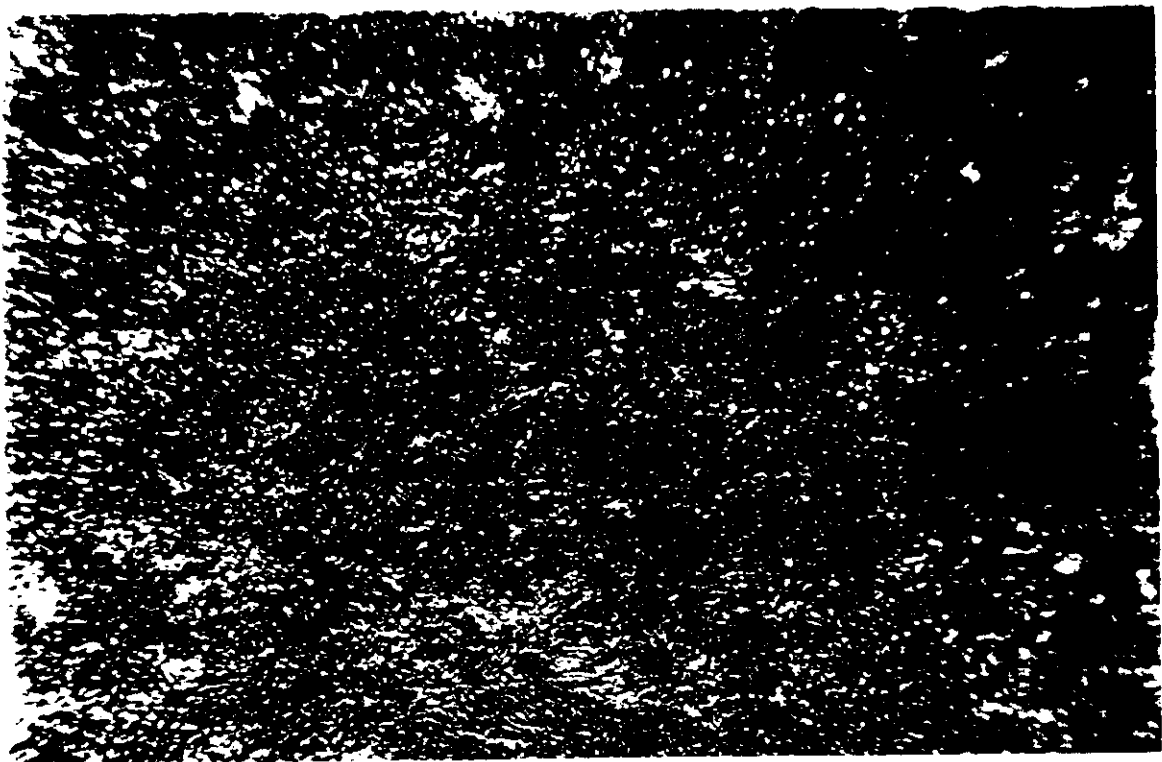


JANEIRO DE 1994

TAXA DE CORROSÃO : MPY 9.54 TEMPO DE EXPOSIÇÃO : 31 DIAS



FOTOGRAFIA 1





CORPO DE PROVA SISTEMA DE CONDENSADO

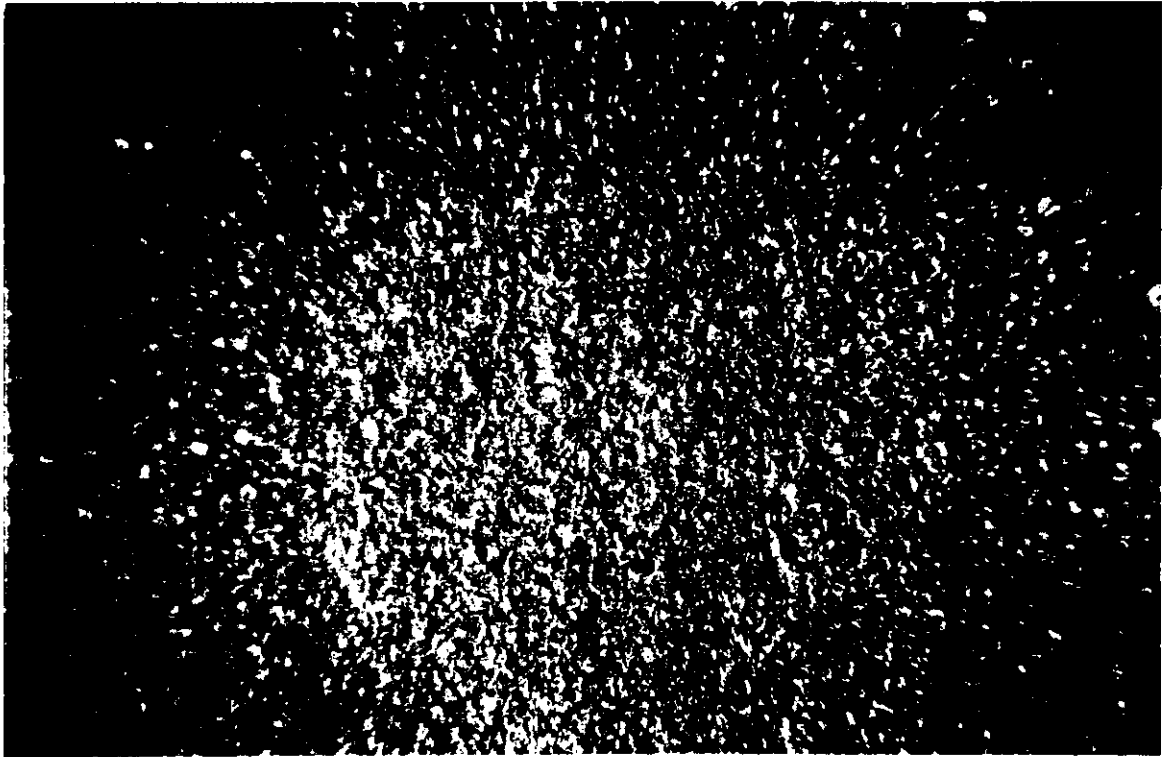


JANEIRO DE 1996

TAXA DE CORROSÃO : MPY 0.2520

TEMPO DE EXPOSIÇÃO : 33 DIAS

S/ OXIDAÇÃO

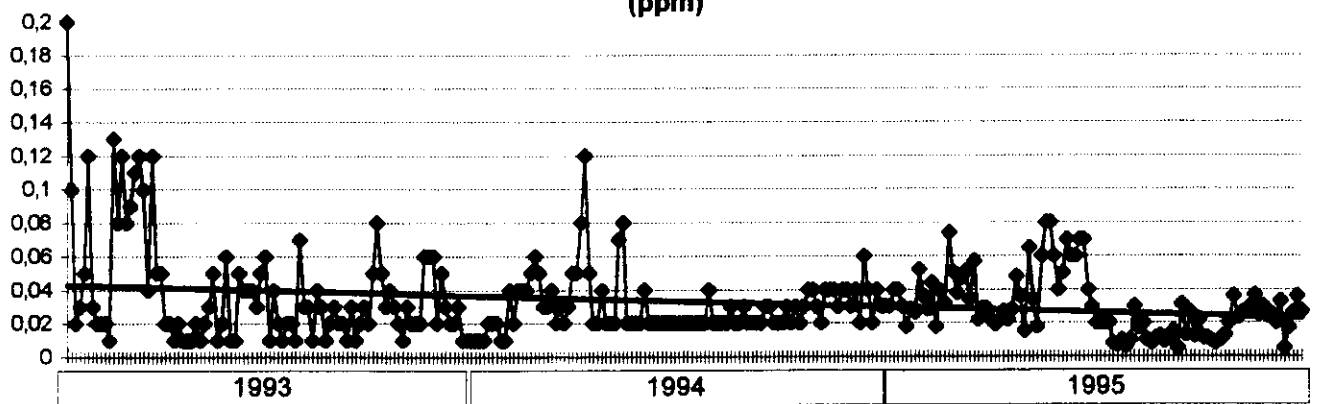


FOTOGRAFIA 2





**Gráfico 3 - SÍLICA NO RETORNO DE CONDENSADO ANO - 1993 - 1994 -1995
(ppm)**





Planilha de custos sistema de tratamento de condensado (%)

	1993	1994	1995
Operacional	12	6	0
Consumo HCl	15	2	0
Consumo Morfolina	29	5	0
Sequestrante de O2	0	5	12
Inibidor de Corrosão	44	21	9
TOTAL	100	39	21

Gráfico 6 - COMPARATIVO DE CUSTOS PARA O SISTEMA DE CONDENSADO (%)

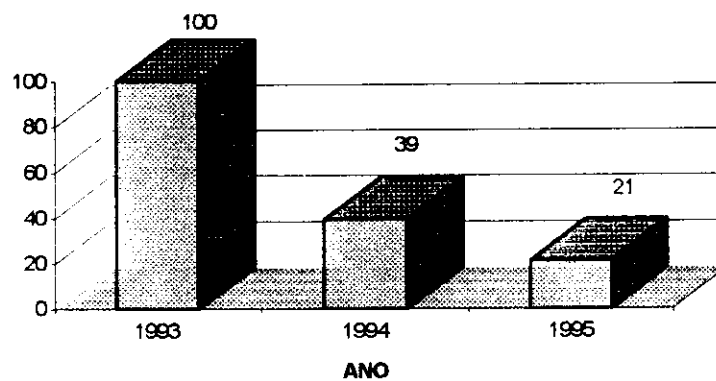
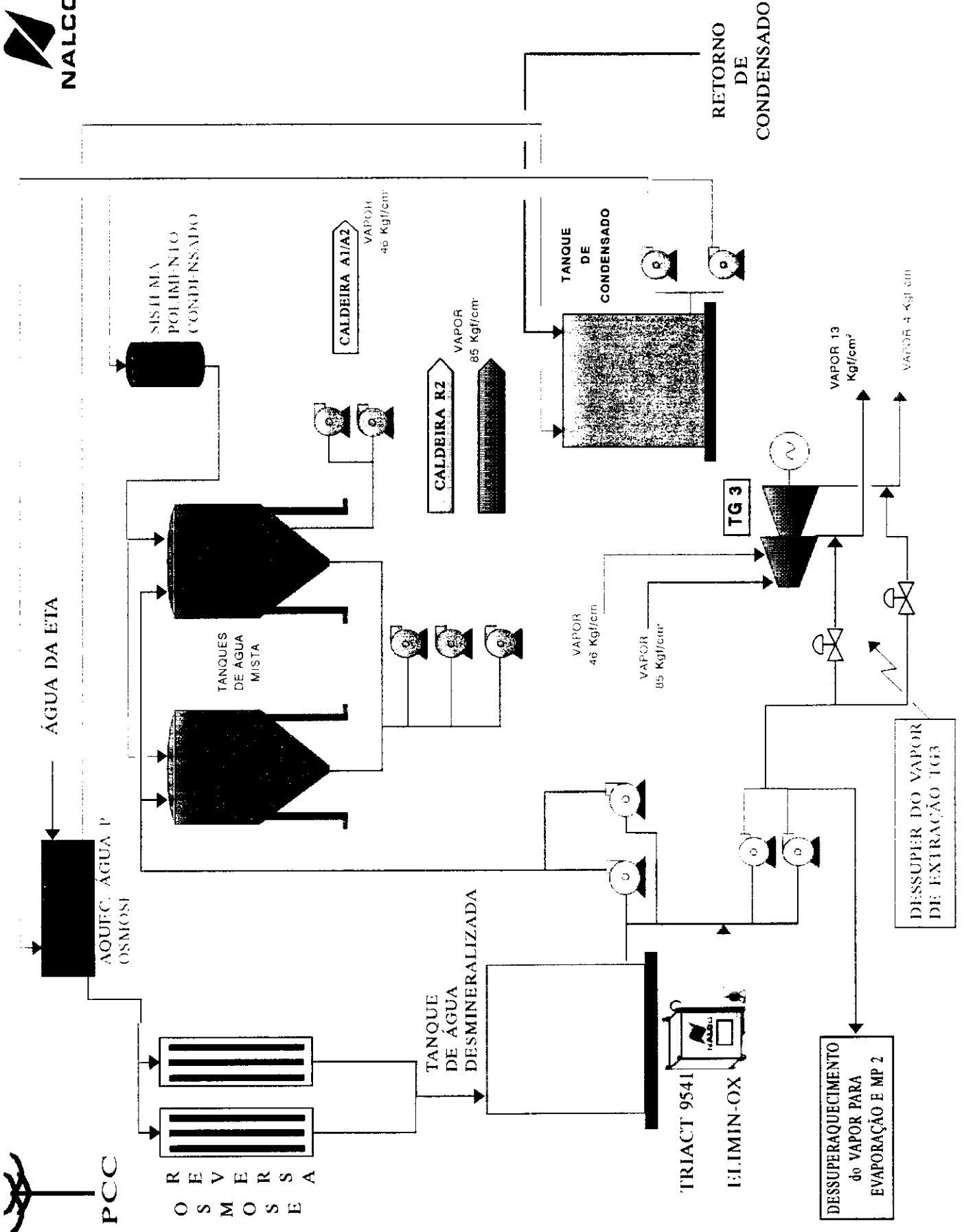


FIGURA 1





6. CONCLUSÃO

A partir de análises efetuadas nos diversos itens de controle, constata-se a melhoria no sistema de tratamento de condensado, sua atual estabilidade e redução efetiva no residual de ferro e, principalmente, a redução de custos com a otimização no condicionamento químico.

A qualidade do condensado é função do controle efetivo do ciclo de água, caldeira e processo, da manutenção dos parâmetros de controle, da correção de pontos de interferência e da utilização dos condicionantes químicos adequados ao sistema, que proporcionam a melhora contínua do circuito.

Este trabalho, em parceria com a Nalco, concretiza idéias e desejos de monitoramento e otimização do processo por parte do Departamento de Recuperação e Utilidades, levando ao atual estágio de desempenho e controle do sistema de condensado e vapor.

Demonstrando, através dos resultados encontrados durante este período, que o desafio e o trabalho em equipe, sempre ousando e vencendo as dificuldades encontradas, levaram as excelentes finalizações técnico-operacionais, hoje vigentes na PCC.

Chloride and Potassium removal at Canton...The First 100 Days.

John A. Fleck

Champion International Corp.
101 Knightsbridge Dr.
Hamilton, Ohio 45020
United States of America

Winston Ladores

Sterling Pulp Chemicals, Ltd.
2 Gibbs Road
Toronto, Ontario M9B 1R1
Canada

Gerald Delaney

Wheelabrator Water Technologies Inc., HPD Division
55 Shuman Blvd.
Naperville, IL 60565
United States of America

Abstract:

A full scale Chloride Removal Process (CRP) has been started up at Champion International Corporation's Canton, North Carolina, mill in the USA. The system is part of a commercial demonstration of Champion's patented Bleach Filtrate Recycle (BFR™) process to allow ECF bleach plant filtrates to be recycled into the Kraft cycle. In the CRP chlorides and potassium are removed by dissolving and recrystallizing the recovery boiler precipitator fly ash. The sodium sulfate is crystallized and recovered as a solid. The remaining solution is rich in chlorides and potassium as well as dissolved sodium sulfate. A portion of this solution is discharged as an effluent to control the potassium and chloride removal. The Canton mill chloride and potassium levels have decreased significantly in the liquor cycle since starting the system in the 3rd quarter of 95. The recovery boiler operation has improved and the effect on mill operations has been minimal. This paper is intended to address the system design, integration, and medium term results from the start up of this CRP system.

Introduction to BFR™

BFR is a process developed by Champion International to reduce the influence a Bleached Kraft Mill has on the local environment. The development work started in 1989 and involved extensive laboratory work, computer

simulations, studies of past efforts on bleach plant closure, and small scale pilot tests. The success of this program led to Champion's commission of a full scale demonstration project for the softwood production line at the Canton, North Carolina mill. The process allows bleach plant filtrates to be used for counter-current washing and final recovery in the brown stock washing system. Once applied in brown stock washing the filtrates become part of the liquor cycle where the sodium and sulfates can be recovered. The process has three major considerations in its design. These are metals management, chloride removal, and bleaching technology. More information can be found on all three of these areas in the following reference papers [1,2,3].

Metals Management: Non-process elements brought in with the wood such as calcium, magnesium, and manganese are washed from the wood pulp and need to be managed to prevent excessive accumulation when washing counter currently. High metal levels can lead to operating problems in the bleach plant and can consume bleaching chemicals. Metals are removed from the first acidic stage filtrate using ion exchange technology to replace these metal ions with sodium.

Chloride Removal: Chloride levels in the recovery cycle are managed to maintain a similar range of chloride concentrations as a mill with an open bleach plant would expect. The chlorides entering with the bleach plant filtrates are much higher than the typical inputs to the recovery system through pulping and recovery operations. This added intake of chloride must be matched by a similar chloride purge to prevent accumulation and elevated chloride levels in the recovery cycle. The Chloride Removal Process (CRP) operates by collecting the precipitator ash, selectively removing chlorides, and returning most of the sodium and sulfate to the recovery process (See Figure 1). This process is also an effective potassium purge.

Bleaching Technology: BFR was developed around using an ECF (Elemental Chlorine Free) bleaching process. At Canton, oxygen delignification is used to lower the Kappa number to around 15 before bleaching. ECF bleaching is tolerant to increased levels of dissolved organics due to the selectivity of ClO_2 to lignin in pulp. This means that the increased ClO_2 charge is small (.3 to .4% as ClO_2 on pulp) to maintain the 86 ISO brightness pulp[1]. The effect BFR has on the recovery cycle is an 8 to 12% increase in evaporation required. The scaling tendency of the evaporators is not expected to increase as a result of the recovery of bleach plant filtrates.

Description of the CRP Process

The CRP process dissolves precipitator ash in water to produce a solution that is roughly 85% saturated in the sodium sulfate (approx. 26% solids). This solution is stored in a tank and then fed to a triple effect evaporator system where it is concentrated. The sodium and potassium salts are very soluble. They remain dissolved in the concentrated mother liquor as the sodium sulfate crystallizes from solution to form a heavy slurry of sodium sulfate. This slurry is pumped through a hydroclone to further thicken the slurry and then applied to a rotary vacuum drum filter designed and manufactured by Sterling Pulp Chemicals Ltd. The filter first dewateres the slurry to form a cake and then washes the cake with fresh warm water to maximize the removal of chloride and potassium. The cake is about 3/4" thick and is doctored off the drum at a moisture content of about 15 percent. The cake drops into an agitated black liquor mix tank where it is slurried with 50% solids liquor and then returned to the recovery boiler. The filtrate and wash water from the filter is returned to the crystallizer system to enrich the concentration of chlorides and potassium in the mother liquor. A portion of this flow is continuously purged to facilitate the removal of chlorides and potassium with a minimal loss of sodium and sulfate.

Integration of the CRP at Canton

The Canton mill is a nominal 1440 ton per day bleached kraft mill. The mill has two recovery boilers each equipped with direct contact evaporators and wet bottom precipitators. The original configuration had used 50% liquor to catch and suspend the solid particulates removed in the ElectroStatic Precipitator (ESP). The ash laden liquor was then sent to the direct contact evaporators to be concentrated for firing. The flue gas leaving the boiler concentrates 50% liquor up to the target 65% firing solids.

The wet bottom precipitators were converted to water service to produce the ash solution. The system is controlled by adding water to maintain the desired solution density. An on-line density meter is used to target the incoming flow of make up water. The pH of the solution is maintained above 10 to prevent precipitator bottom corrosion by adding a small amount of caustic to the make up water. The make up water required to produce the 85% saturated solution is much less than the black liquor flow normally processed through the ESP. A dedicated circulation pump was added to each precipitator to maintain the flow rates in the precipitator at present conditions. This recirculation flow is equally balanced through the three separate bays of each precipitator.

The direct contact evaporator added two challenges to the integration of the CRP. The first is the DCE will resuspend about 15% to 20% of the particulate matter leaving the boiler [3]. These solids would normally be available to process through CRP but their recapture decreases the total amount of available chloride to be removed. The remaining particulate leaving the boiler is estimated to contain enough chlorides to allow the required amount of chloride removal so the overall impact should not be significant.

The second challenge is carryover of black liquor droplets. This causes foaming in the ash solution when processed through the CRP. This carryover is believed to be very fine droplets created when the liquor is tangentially sprayed into the DCE. The effect of this carryover and potential application of antifoam was studied by Sterling Pulp Chemicals Ltd. in lab crystallization studies. There was no effect on the crystallization of sodium sulfate seen in this study [5].

The water requirement for the make up to the ESP is more than satisfied by the process condensate produced in the CRP system. The overall system integration includes provision for times when the CRP is not operational. This is done by pumping the dissolved ash solution to the weak black liquor storage tank. For an unplanned long term outage the black liquor flow and processing can be returned to the original configuration by switching spool pieces.

To control costs the system was built using three heat exchangers in Champion's inventory. The evaporator vapor bodies were supposed to come from corporate inventory but the rework of these vessels proved too expensive and new vapor bodies were purchased. All other equipment was purchased new. The cooling water needed for the vacuum system and final condenser is provided by a dedicated package type cooling tower mounted on the roof of the CRP building.

Mill Preparation

Champion dedicated the time of two senior operators to be part of the CRP engineering process. They also developed training materials, trained other operations personnel, and started up the system. Outside assistance from corporate engineering personnel, Sterling Pulp Chemicals Ltd. and HPD was provided when requested. The ownership that the operators have for the system is outstanding as a result of this level of empowerment.. The start up was smooth, orderly, and well planned with a minimum amount of learning curve related problems.

CRP Initial Operations

The start up of the CRP system in early September, 95 was very successful. Initially only one precipitator was converted to water. The density of the ash solution was kept intentionally low (18% solids) to monitor the precipitator performance. The CRP system was proven to be reliable and the second precipitator was converted three weeks later. The target ash solution solids was increased to 22% in late September and 25% by mid October with no precipitator related operational difficulties encountered. The low feed density overloaded the evaporation equipment so some of the ash solution was returned to the weak liquor system on a regular basis. Since raising the ash solids the system processes 85 to 90% of the ash collected. An artificial maximum operating pressure in the first body prevents processing the entire flow. Changes are planned to eliminate this restriction.

The crystallization and recovery of the sodium sulfate went as the Sterling Pulp Chemicals Ltd. lab results predicted. The organics present in the ash (largely carried over from the DCE) give the solution a significant foaming tendency but this is easily controlled with antifoam.

The recovery of sodium and sulfate has been around 80% while the rejection of chloride and potassium has achieved 90% or better removal. It is possible to over concentrate the mother liquor and produce potassium sulfate salt crystals (glaserite) [4]. This lowers the potassium removal efficiency due to the potassium solids being returned to the liquor system with the salt cake. The cake collected at Canton has contained potassium solids at times.

The start up of the CRP was planned to precede the start of recycling bleach plant filtrate so that the effectiveness of the CRP could be determined. As expected the mill's white liquor chloride level decreased from a steady 3.4 g/l to 1.7 g/l in less than 2 months. The black liquor potassium levels dropped from 1.5% to below .9% over the same time period. The composition of the ash collected also shows the reduction in chloride and potassium levels. Table 1 shows the ash compositions at different times through the initial start up.

Table 1 also shows the elevated carbonate levels seen in the dissolved ash compared to the solid sample of precipitator ash collected in February 1995. This is due the absorption of CO₂ from the flue gas into the salt solution. This absorption is unique to systems with a wet bottom precipitator. Once prevalent in the industry the wet bottom precipitator is now obsolete for new boilers.

The lower carbonate composition seen in the later months is due to the increased ash solution density. The same amount of carbonate is now dissolved in a solution containing higher concentrations of sulfate. This lowers the concentration of carbonate when shown on a dry basis. The carbonate levels are anticipated to decrease as optimization work continues.

The operation of the recovery boilers has improved significantly since the start up of the CRP. The requirement for "chill and blows" every six weeks has been reduced. The steam superheat temperatures are now steady day to day. Previously the superheat temperatures would decline 1 degree F / day.

When the mill begins to operate in BFR conditions (recycling bleach plant filtrate) this spring the black liquor chloride levels are expected to increase to previous levels but the potassium reduction will continue to be a benefit.

Future Consideration

The demonstration of the CRP system at Canton has been very successful. We look forward to the successful demonstration of the entire BFR process. Optimization efforts will continue to increase the capacity of the CRP system so that 100% of the ash can consistently be processed. The purge rate will be optimized to balance the chloride and potassium removal versus the sodium and sulfate recovery. This is to achieve the target of 90% removal of chloride and 90% recovery of sodium sulfate. Work is also in progress to reduce the amount of organics carried over from the direct contact evaporators. The successful operation of the CRP system at Canton is a more rigorous condition for the process than a system for mills with a dry bottom precipitator and without direct contact evaporators.

Champion International, Sterling Pulp Chemicals Ltd., and HPD are presently developing alternatives to process the purge stream to recover the potassium and chloride as value added products.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the contribution of many individuals who participated in the development and demonstration effort. They include managers, production staff, lab technicians and many technical and engineering specialists. Special thanks to Bill Adams, Terry Black, Doug Cherry, Ebi Elaahi, Andy Knoll, Niann Shiang, Les Sowul, Charlie Warren, and Larry Williams.

BFR and MRP are trademarks of Champion International Corporation. CRP is a trademark of Sterling Pulp Chemicals Ltd. BFR and CRP are licensed exclusively by Champion International and Sterling Pulp Chemicals Ltd. to Wheelabrator Water Technologies Inc., HPD Division.

References

1. Maples, G., Ambody, R., Caron, J.R., Stratton, S.C., and Vega Canovas, R.E., 'BFR: A New Process Toward Bleach Plant Closure', presented at the 1994 International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, Canada.
2. Caron, J.R., and Fleck, J.A., "Metals Management in a Closed Kraft Mill Bleach Plant", presented at the TAPPI 1994 Pulping Conference in San Diego, California.
3. Caron, J.R., and Williams, L.D., "Design and Integration of the Bleach Filtrate Recycle process", presented at the TAPPI 1996 Minimum Effluent Mills Symposium, Atlanta, Georgia.
4. Earl, P.F., Dick, P.D., and Patel, J.C., "Removal of Chloride and Potassium from the Kraft Recovery Cycle", presented at the 1995 CPPA Pacific Coast & Western Branches Technical Conference, Whistler, B.C.
5. Fleck, J.A., Earl, P.F., Fagan, M.J., "Kraft Mill Bleach Filtrate Recycle and the Commercial Demonstration of Chloride and Potassium Removal", to be presented at the TAPPI Environmental Conference, Orlando, Florida.

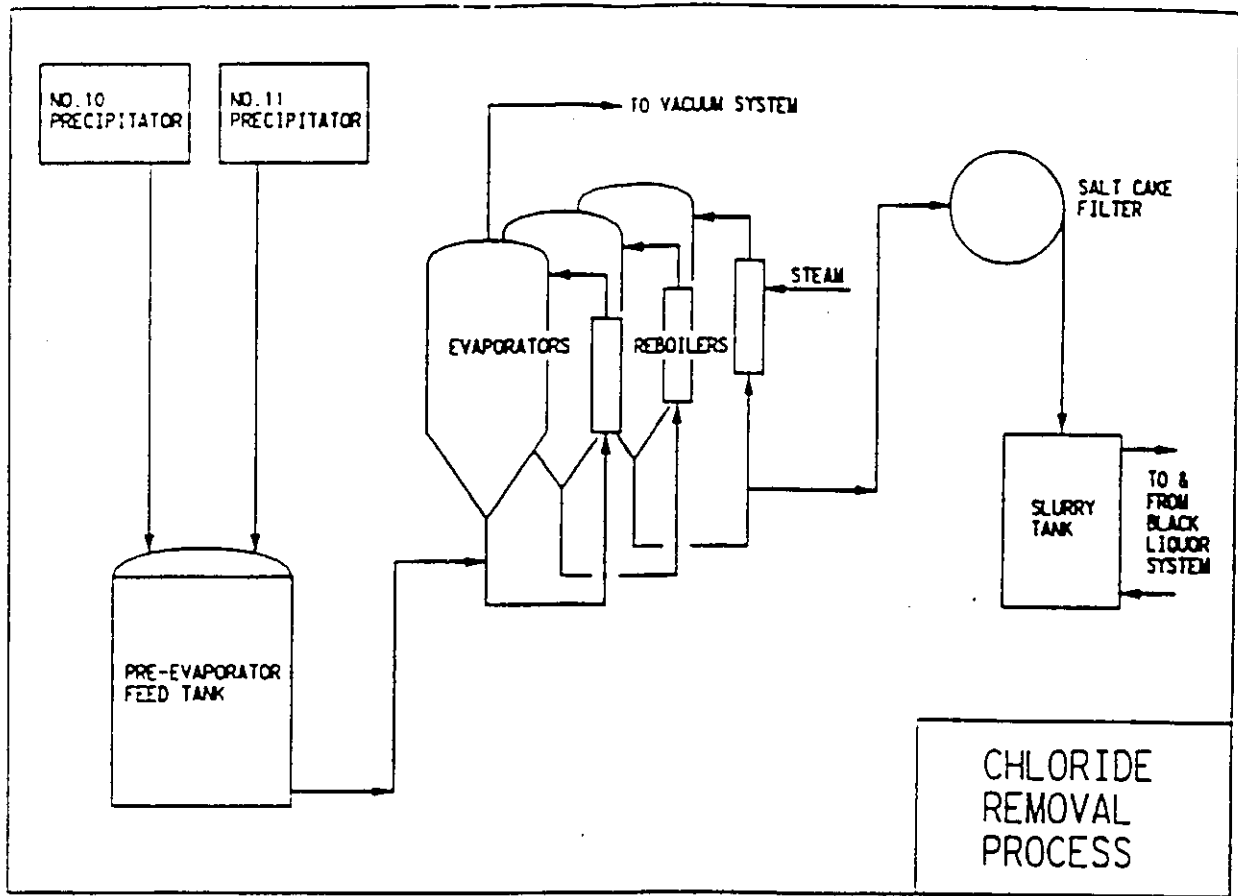
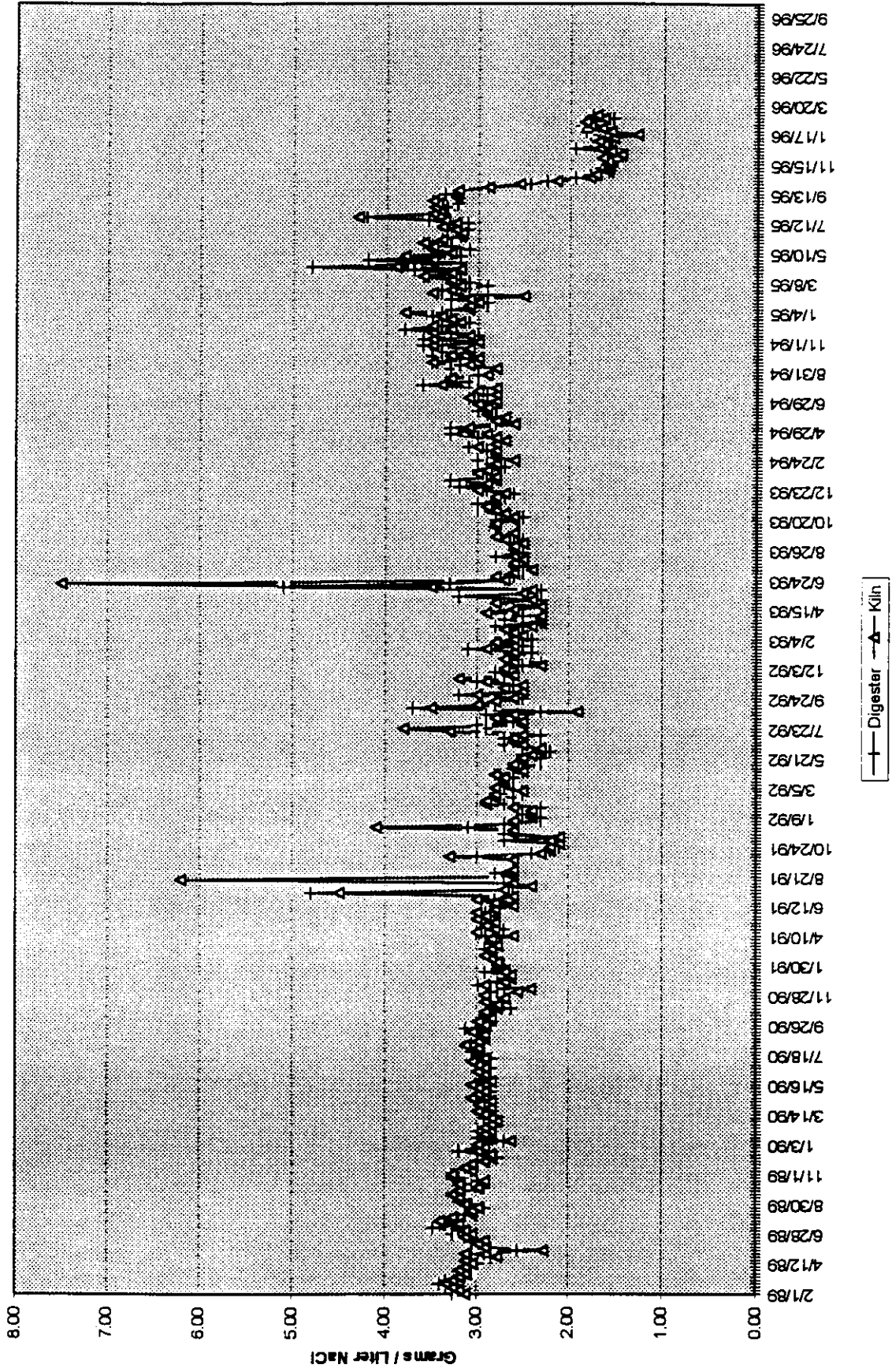


Figure 1. Schematic of the CRP installed at the Canton mill.

White Liquor Chlorides - Weekly



	2/95	8/25/95	9/25/95	10/6/95	10/24/95	11/16/95	11/30/95	1/3/96
%Na	29.90	28.70	31.60	30.40	30.60	30.60	29.40	30.80
%SO4	61.50	52.10	53.90	59.50	60.00	60.20	63.40	60.90
%Cl	3.00	1.90	1.80	2.00	1.30	1.80	1.20	1.40
%K	4.90	4.00	4.60	3.50	3.20	3.00	3.80	3.30
%CO3	1.80	13.30	7.50	3.60	3.70	3.60	2.20	3.00

Table 1: Canton Precipitator Ash Compositions at Different Time

QUEIMA DE ÓLEO ULTRAVISCOSO TIPO 7A NO FORNO DE CAL CELPAV

Roberto Villarroel

Votorantim Celulose e Papel - CELPAV

INTRODUÇÃO

O trabalho apresenta as características e conceitos básicos para a instalação de um sistema de queima de óleo ultra viscoso (Óleo Tipo 7A) em fornos de cal recuperada de fábricas de celulose. O projeto foi desenvolvido na CELPAV (Votorantim de Celulose e Papel - Unidade de Luiz Antônio), a partir de um estudo de viabilidade econômica, seguida de uma série de testes preliminares e da experiência adquirida em fornos de cimento que utilizam este tipo de combustível.

Embora a utilização de óleos ultraviscosos como combustível para fornos rotativos, já seja uma realidade nas fábricas de cimento, no caso particular de fornos de cal de sistemas de recuperação, existem algumas características que o diferenciam, como são o caso do diâmetro interno, a formação de colagem e a temperatura na zona de queima.

No caso do diâmetro interno, o forno de cal recuperada, apresenta um diâmetro menor em relação ao comprimento e a largura da chama, que exige um controle mais rígido do formato da chama. Por outra parte a formação de colagem, como camada protetora do refratário é mínima o que torna a zona de calcinação extremamente sensível ao ataque do refratário. A estabilidade de chama, também apresenta-se mais problemáticas nos fornos de cal recuperada, já que a temperatura da zona de calcinação é aproximadamente 200°C inferior á praticada em fornos de cimento.

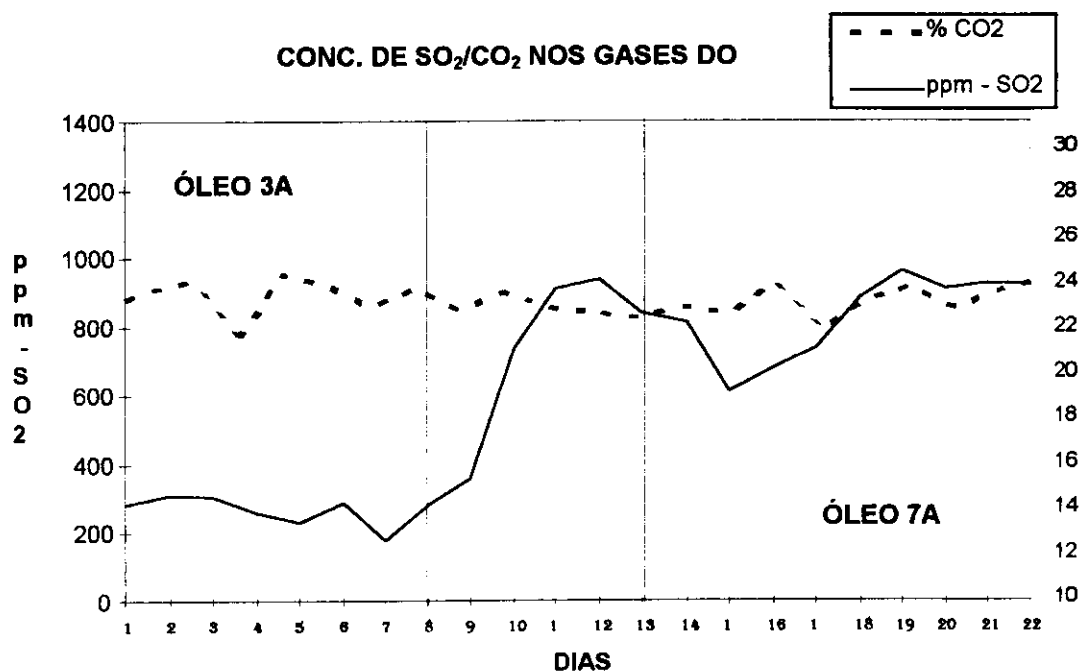
Em função destas considerações preliminares e a experiências adquiridas através de testes, no sistema de queima original do forno foi possível definir os parâmetros básicos do projeto.

CONCEITO:

- Permitir a queima de óleo ultra viscoso tipo 7A sem alteração nos critérios de qualidade do produto e operação.
- Permitir todo o controle e intertravamento via SDCD (Eliminar Painel Local).
- Utilizar o mínimo número de equipamentos, visando minimizar as manutenções e riscos operacionais.
- Simplificação da instalação.
- Aumentar a capacidade da estação para os novos níveis de produção.

5. Conceito de SO₂ nos Gases

A principal diferença observada entre a queima do óleo 3A e 7A é o aumento na concentração de SO₂ nos gases de exaustão do forno. Embora esta variável sofre influências da queima de GNC e da concentração de sódio e sulfeto de sódio no interior do forno a variação em função da mudança de combustível pode ser observada no gráfico a seguir.



6. TABELA COMPARATIVA

TIPO DE ÓLEO	3A	7A
PRODUÇÃO DO FORNO	200 T/DIAS	200 T/DIA
Consumo de Combustível	1300 kg/h	1314 kg/h
Consumo de Kw p/aquecimento	-	60 kw
Potência no ventilador de ar nº 1	7,5 kw	30 kw
Pressão de ar primário mmca	350	1.600
Diâmetro do canhão mm	370	545
Atomização - Cons. Ar 6 kg/cm	-	200 kg/h
Atomização Cons. Vapor 12 kg/cm ²	140	-
Custo do combustível - R\$/T	136,1	97,3
ECONOMIA MENSAL - R\$/MES		34.747,09

TABELA III

Diferenças de preço dos óleos tipo A em relação ao 1A

ÓLEO TIPO A	DIFERENCIAL DE PREÇO EM RELAÇÃO AO ÓLEO 1A - %
1A	100
2A	96,6
3A	89
4A	81,6
5A	-
6A	-
7A	61,6
8A	-
9A	-

Como pode ser observado nas tabelas, a principal diferença entre o óleo 7A e 2A (original do sistema) é a viscosidade que exige uma temperatura maior e o custo por tonelada, outra diferença observada durante a operação foi a variação do teor de enxofre no óleo 7A que pode variar entre 2,8 a 4,2%. Este fator é um ponto a considerar no balanço de enxofre dentro do forno, já que a quantidade de S incorporada pelo óleo pode ser significativa.

Embora a viscosidade seja uma referência importante para o manuseio e queima de óleos ultraviscosos, uma baixa viscosidade por meio do aumento de temperatura além de dispendiosa, não é uma garantia de uma boa atomização ou de um controle adequado do perfil da chama em função das características destes óleos em produzir chamas mais abertas de menos estabilidade. O ajuste da viscosidade pode ser feito basicamente com a utilização de fluídos térmicos ou aquecedores elétricos, sendo que em função do tamanho das instalações de fornos de cal, a utilização de aquecedores elétricos é a alternativa mais vantajosa. Para o caso do sistema de queima, a instalação de um queimador que permita trabalhar com viscosidade maiores e com recursos para manter o confinamento da chama por meio da regulagens de ar complementam o sistema.

2. CARACTERÍSTICAS DA INSTALAÇÃO

O forno de cal da CELPAV foi projetado para produzir 200 t/dia de cal, utilizando como combustível principal o óleo 2A, posteriormente em função da possibilidade de operar com temperaturas maiores sem alterar a instalação, o combustível foi mudado para 3A. O forno também queima os gases incondensáveis de baixo volume e o metanol produzido na coluna de destilação da evaporação de licor negro

3.1 Sistema de Queima

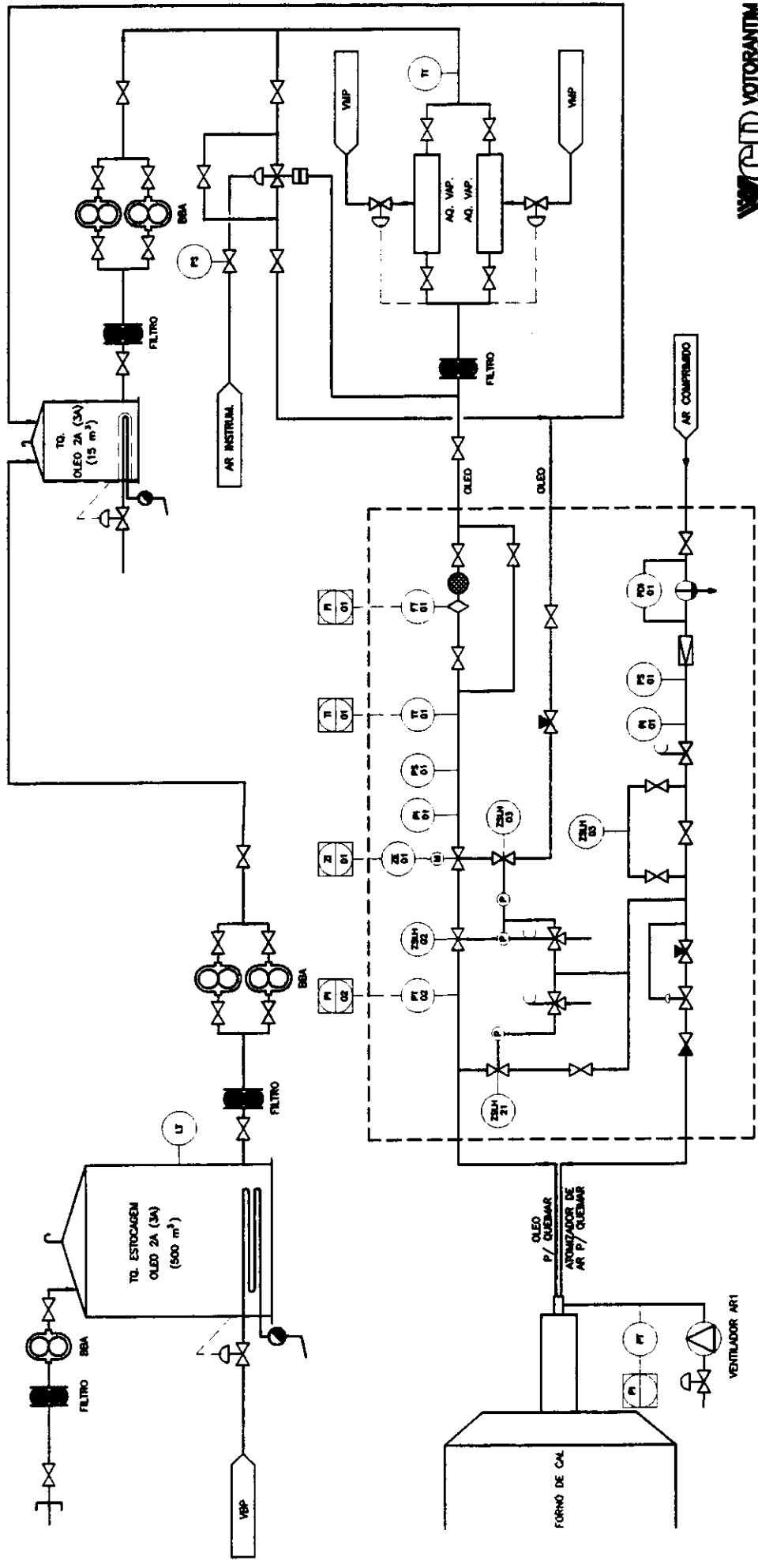
- Troca do canhão queimador do forno, com atomização a vapor e controle do perfil da chama por ar axial e radial de alta pressão. Troca do ventilador de ar 1º por outro de maior pressão.
- Instalação de um 2º aquecedor elétrico para controle da temperatura. Eliminação do painel local com transferência de todos os intertravamentos e controles para o SDCD.
- Trocar a válvula de retorno de óleo auto operada por válvula de controle.
- Troca do medidor de vazão de rodas ovaladas por medidor mássico (e eliminação dos filtros).
- Instalação de estação de controle de pressão de vapor para atomização do óleo.

3.2 Sistema de Queima

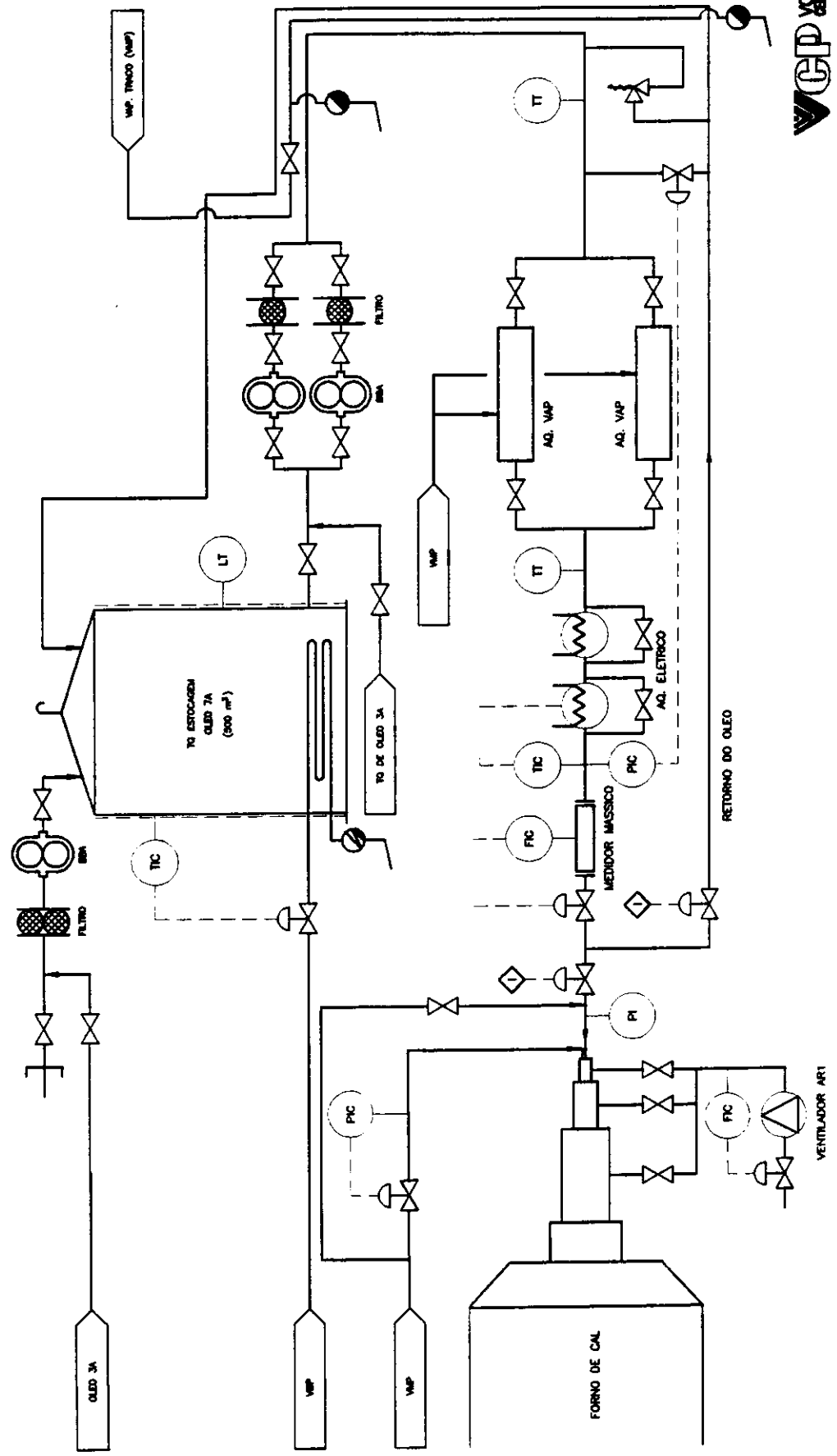
- Eliminação do tanque de estocagem diário com bombas, filtros, controle de nível e temperatura.
- Instalação de isolamento térmico no tanque de estocagem e instalação de controle de temperatura.
- Instalação de duas bombas de engrenagem encamisadas com filtros independentes para bombeamento do óleo para o queimador.
- Instalação de 01 bomba de engrenagem encamisada com filtro para descarrego do óleo do caminhão.
- Instalação de linha nova independente para alimentação e retorno de óleo com traço de vapor.

Para o caso do aquecimento das linhas com traço de vapor, todas foram feitas em aço carbono de diâmetro, 1 e 3/4" para as linhas principais, e 1/2" para linhas menores e envolvidas com fita de alumínio. Desta forma foram eliminados todos os problemas de vazamento comuns nos sistemas com traços de cobre. Esta opção foi preferida ao dimensionamento convencional, em função de que diâmetro pequeno das linhas (1,6 a 2 m³/h) dificulta o contato perfeito com traço provocando esfriamento da tubulação. A situação é agravada em função da distância entre a área de estocagem e consumo que no caso da CELPAV é de aproximadamente 170m, embora não tenha-se optado pelo aquecimento elétrico das linhas, esta é uma alternativa a considerar principalmente no sistema de controle na qual os percursos são menores e as linhas de diâmetro reduzidas .

SISTEMA DE OLEO 2A (3A) – FORNO DE CAL



SISTEMA DE OLEO 7A - FORNO DE CAL/CELPAV



RIGESA - CELULOSE, PAPEL EMBALAGENS LTDA

FÁBRICA DE TRÊS BARRAS - SANTA CATARINA

NOÇÕES DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL

AO SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S)

Guido Schreiber
Supte. de Serviços Fabris

Aula dada durante SIPAT 95

Í N D I C E

A - Ambiente de Trabalho.....	1
B-Exposições.....	2
C - Efeitos Biológicos da Exposição.....	3
D - Relatos Históricos.....	3
E - Possíveis Ocorrências em Fábricas de Cel. Papel.....	4
F - Propriedades Químicas e Físicas do Sulfeto de Hidrogênio H ₂ S..	9
G - Aparelhos de Medição de H ₂ S.....	9
H - Comunicação de Emergência.....	10
I - Emergências Relacionadas ao H ₂ S.....	11

Noções de Exposição Ocupacional ao Sulfeto de Hidrogênio (H₂S)

Sulfeto de Hidrogênio é um gás tóxico e especialmente perigoso quando presente em áreas baixas e espaços confinados. Por isso a monitoração contínua e instantânea é de suma importância, assim como o uso de unidades respiratórias.

"Sulfeto de Hidrogênio" refere-se a formas líquidas ou gasosas deste composto. Sinônimos usados são: ácido Hidrosulfúrico, Hidrogênio Sulfurado, Hidrato de Enxofre gás de ovo podre e gás sulfídrico.

A - Ambiente de Trabalho

a) Concentração

A exposição ao Sulfeto de Hidrogênio deve ser controlada de modo que nenhum funcionário fique exposto ao H₂S numa concentração maior que 15 mg de H₂S por metro cúbico de ar (15 mg/m³ ou aproximadamente 10 ppm), assim determinado por uma amostragem de 15 minutos, até 10 horas de trabalho em turno por uma semana de 40 horas. Evacuação da área deve ocorrer se a concentração do H₂S estiver igual ou superior a 70 mg/m³ (50 ppm).

b) Espaços Confinados

Entrada em espaços confinados, tais como tanques, carros tanques, reservatórios, túneis deve ser controlada por permissão escrita. Permissão deve ser autorizada pela Segurança, que fará a liberação após análise instrumental.

Espaços confinados que continham H₂S devem ser inspecionados e analisados antes e durante a entrada de pessoas. As análises devem ser para Oxigênio, H₂S e gases explosivos. Estes espaços devem ser convenientemente ventilados, limpos e lavados e ser isolados de tanques que contenham conexões de tanques adjacentes.

Os funcionários entrando em espaços confinados devem usar cinturão e cordão umbilical na mão de um outro elemento do lado de fora do espaço confinado que deve ter conhecimento das chaves ou botões de alarme, telefones de emergência, bombeiros, primeiros socorros, etc, e avisar uma terceira pessoa em condições de prestar ajuda necessária.

Os espaços confinados devem ter ventilação constante para manter a concentração abaixo do limite permitido e evitar deficiência de oxigênio.

c) Sanidade

É proibido fumar em áreas contendo H₂S pois este gás é explosivo.

d) Monitoramento pessoal

Monitores automáticos podem acusar piques de < 1 minuto até 70 mg/m³ ou 50 ppm, desde que não haja mais de um pique destes a cada 30 minutos.

c) Alarmes/Evacuação para altas concentrações

Deve haver um sistema ou procedimento de forma continua sempre que o ar ambiente acuse 70 mg/m³ (50 ppm) ou mais de H₂S.

Quando o aparelho indicar 50 ou mais ppm de H₂S, os funcionários devem ser imediatamente evacuados do local. Se houver necessidade de reentrada, as pessoas devem usar aparelhos respiratórios.

Monitores fixos devem ter um alarme na faixa de 10 à 50 ppm. Não há necessidade de evacuação, somente de alerta geral.

Monitores portáteis devem ser usados onde monitores fixos não são apropriados, por exemplo, onde há correntes de ar.

B - Exposições

Pequenas exposições ao H₂S à alta concentração (140 mg/m³) tem causado conjuntivite e à concentrações muito altas (acima de 280 mg/m³) tem causado falta de consciência, paralisia respiratória e morte. Casos históricos tem mostrado distúrbios cardio-vasculares, danos ao sistema nervoso e problemas gastrointestinais quando da exposição ao H₂S.

H₂S é um gás ubíquo ou seja onipresente. Ele ocorre em gases vulcânicos, em fontes sulfurosas, geisers, na putrefação de plantas, de proteína animal e no intestino como resultado da ação bacteriana. O H₂S é um gás perigoso a saúde de trabalhadores empregados em usinas de energia produzida de hidrocarbonetos ou fontes geotérmicas, na produção de fibras de viscose, na produção de óxido de deutério (água pesada), em fábricas de tanino, esgotos, tratamento de efluentes, lixo animal, em trabalhos abaixo do nível do solo, indústria de gás de petróleo.

À concentrações abaixo do limite de 50 ppm deve-se estar protegido de efeitos nos olhos, anorexia, náusea, perda de peso, insônia, fadiga e dor de cabeça. À concentrações acima do limite de 50 ppm, deve-se estar protegido de efeitos graves nos olhos, inconsciência e morte.

C - Efeitos biológicos da exposição

O H_2S é um gás sem cor, inflamável, que pode ser liquefeito sob pressão e que ocorre numa variedade de lugares naturais e industriais.

Em indústrias de mineração, perfuração, e operações de processamento.

Indústrias de celulose e papel, principalmente em instalações que recuperam gases não condensáveis de instalações com evaporadores, alívio de digestores, tanques de massa após início de fermentação e decomposição de celulose e reações químicas em meio ácido.

Normalmente é formado quando Enxofre elementar ou certos compostos de Enxofre estão presentes com produtos químicos orgânicos a altas temperaturas.

H_2S pode ser preparado diretamente de gás Hidrogênio e vapor de Enxofre, mas este processo é econômico somente se o Hidrogênio é obtido de lixo ou outro efluente qualquer. A maioria do Hidrogênio é obtido como um subproduto de outros processos. Algumas vezes a recuperação do H_2S é motivado mais pela necessidade de purificar a matéria prima do que pelo valor do gás recuperado. O H_2S é geralmente recuperado de gás natural e de operações de refino e é convertido para ácido sulfúrico ou Enxofre de alta qualidade ou usado para queimar nas chamas de refinarias.

H_2S é também usado na preparação de vários sulfetos e compostos orgânicos sulfurosos e é um reagente comum em laboratórios.

D - Relatos históricos

No século 18, um compêndio sobre saúde ocupacional, chamado De Morbis Artificum Diatriba, foi inspirado por observações físicas em limpadores de esgoto. O autor italiano Ramazzini, considerado o pai da medicina do trabalho, descreveu casos de irritação nos olhos idêntico ao observado nas pessoas expostas prolongadamente ao Sulfeto de Hidrogênio.

Scheele, em 1777, foi o primeiro a fazer um estudo sobre este gás. Ele estudou a solubilidade do H_2S na água e sua oxidação para Enxôfre por ar, ácido nítrico ou Cloro e observou as reações com soluções de sais metálicos.

Em Paris no ano de 1785 foi formada uma comissão para estudar a causa das inúmeras mortes acidentais de gases emitidos de redes de esgoto. Idem no sistema de esgoto de Londres em 1861 por Holden e Letheby.

Nos anos de 1930 a 1945 muitas pessoas na indústria petrolífera foram intoxicadas por H_2S em serviços de perfuração de poços e tamponamento de poços de petróleo de alta composição de enxofre. Nos poços de petróleo de Wyoming e Texas, 26 pessoas morreram resultante de exposição ao H_2S em 28/04/76.

Um motorista de caminhão morreu em 1971 quando limpava o tanque sanitário do veículo. Concentração medida foi de 12 000 ppm. Passarinhos ao redor do local também morreram. Mistura acidental de ácido com soluções sulfurosas num curtume, ou em linhas de esgoto, resultaram no dispndimento de H_2S para matar 8 trabalhadores e hospitalizar mais de uma dezena de pessoas.

Foi reportado por Michal que numa indústria açucareira em que água bombeada de um rio contendo sulfetos foi estocada num reservatório. Microorganismos converteram os sulfetos em H_2S . Funcionários usando esta água para lavar a matéria prima notaram anéis coloridos em volta dos focos de luz, irritação ocular, dores, lacrimejamento. Após 2 à 4 dias de repouso os funcionários retornaram ao trabalho.

E - Possíveis ocorrências em fábricas de celulose e papel

1. Estudos de K.H. Wharton em 14/03/89 sobre "Controle de Emissões de H_2S na Sala de Controle dos Refinadores da Maq. nº 3" de Charleston.

Foi determinado uma fonte de H_2S decorrente de bactéria anaeróbica. O tanque de estocagem de massa propicia seu crescimento. Estas bactérias afetam a emissão de H_2S de 2 maneiras:

a) As bactérias baixam o pH da massa que por sua vez, propicia o aumento de H_2S .

b) As bactérias, por si só, geram gás H_2S .

As bactérias anaeróbicas crescem em bolsões de massa onde o oxigênio não pode matá-los. Verificamos que quando decresce o nível do tanque, soltam-se acúmulos de massa das paredes, o que gerou H_2S . Às vezes até concentrações como 200 ppm foram medidos diretamente na saída de gases do tanque da máquina de papel. Foram então adicionados bactericidas, como Nalco 7648 e outros, na tentativa de reduzir a emissão de H_2S . Resultados positivos, ou seja ausência de gás só foram alcançados após a instalação de uma linha de recirculação neste tanque. Verificou-se também que variando o nível do tanque de massa, em princípio +/- 75%, obteve-se diferentes valores de H_2S .

2. Estudos de P.W. Kane em 06/02/89 sobre "Monitoramento de H_2S em prensas de lodo" em Charleston.

Relatório de funcionários que trabalham ao redor de prensas e roscas de lodo reportaram mal estar e motivaram a medição dos níveis de H_2S . Os resultados indicaram que H_2S está presente nesta instalação em níveis acima de 20 ppm. Por isso foi recomendado que as pessoas precisam de cuidados quando entrarem nesta área. Monitores individuais foram exigidos para serem usados neste setor.

3. Estudos de K.H. Wharton em 30/12/88 sobre "Emissões de H_2S no caso de Derramamentos de Licor" na fábrica de Charleston.

Baseado em informações colhidas em literatura pelo autor, chegou-se a conclusão que no derramamento de licor branco, verde ou preto todo o sulfeto de sódio (Na_2S) seria convertido em sulfeto de hidrogênio (H_2S). Devido, no entanto, ao grande volume de água encontrado no esgoto, o pH teria pouco ou nenhum efeito sobre o volume do gás emitido mas pode ser crítico sobre a taxa de desprendimento. Na faixa de pH 7 ou menos, a conversão seria muito rápida.

4. Estudos de M.D. Matzinger em 15/02/95 sobre "Medição de Enxofre Total Reduzido (TRS) volátil em fluxos de condensado na fábrica de Charleston".

Houve medição de H_2S (sulfeto de hidrogênio), metil mercaptana (CH_3SH), dimetil sulfeto (CH_3SCH_3) e dimetil disulfeto (CH_3SSCH_3) medidos em 16 fluxos de condensado em vários pontos da fábrica. Valores para H_2S variaram de 4,1 até 2251,2 ppm.

5. Estudos de C.B. Balcholz em 13/07/82 sobre "Níveis de H_2S no prédio do filtro de lama" de Charleston. Foram medidos os níveis de H_2S no prédio do filtro de lama com um analisador contínuo marca RAC entre 10 e 20/06/82. O Dept° de Engenharia estava planejando instalar um microprocessador de TRS nesta área para medir emissões na chaminé do forno de cal. O objetivo da experiência era determinar se haveria necessidade de instalar um microprocessador para evitar corrosão ambiental nos equipamentos. O resultado médio de H_2S foi de 7,9 ppb com picos de até 170 ppb. Permitido máximo é 5,0 ppb nesta área.

6. Estudos de C.B. Bolcholz em 25/03/82 sobre "Medição de Níveis de H_2S na sala Accuray (computador) da Maq. de Papel n° 1 de Charleston.

Altas taxas de corrosão foram determinadas na sala do computador desta máquina, onde valores de H_2S chegaram a 170 ppb. Concentração máxima neste local pode chegar a 30 ppb. Inicialmente achou-se que o H_2S estava entrando pelos dois alívios perto do prédio. Mais tarde descobriu-se que o problema era uma unidade antiga de ar condicionado que permitia entrada de H_2S .

7. Estudos de C.B. Bolcholz em 28/05/82 sobre "Medição de H_2S na sala da Turbina n° 5" de Charleston. Medições foram feitas nos painéis de controle desta turbina. Valores de até 50 ppb foram encontrados, mas os valores médios ficaram abaixo de 30 ppb permitido pelas normas da companhia.

8. Estudos de M.A. Ponzio e R.L. Bracey em 21/04/80 sobre "Medição de TRS nos alívios dos tanques de dissolução n° 6, 7 e 8, nas respectivas caldeiras de recuperação".

Foi constatado valores médios de 35 ppm H_2S equivalente no alívio n° 6, 30 ppm no alívio n° 7 e 46 ppm no alívio n° 8, com picos de até 50 ppm.

9. Estudos de S.J. Carlyle em 20/11/81 sobre "Medição de H₂S na sala de painéis da Celulose" de Charleston.

Uma bateria de testes foi feita para determinar o nível de H₂S na atmosfera da sala de comando e painéis da Celulose. Há relação direta entre a corrosão dos equipamentos e a quantidade de H₂S conforme já comentado nos trabalhos anteriores. O limite é 30 ppb. Nesta experiência os valores registrados foram até 40 ppb.

10. Livro de J. Drew e M. Propst sob título "TALL OIL" relata na pág. 135, Capítulo 10: "Emissões gasosas de uma fábrica de óleo de pinheiro que acidula sabão sobrenadante com ácido sulfúrico consiste primariamente de sulfeto de hidrogênio, metil mercaptana, dimetil bisulfeto e dimetil sulfeto".

Na pág. 136: "Sulfeto de hidrogênio é formado no reator com produto do ácido sulfúrico, que é usado na acidificação do sabão e do sulfeto de sódio componente do licor preto".

Na pág. 142: "Concentrações tóxicas de sulfeto de hidrogênio ocorrem durante a fase de acidificação e neutralização (se for usado licor branco). No entanto, a concentração tóxica raramente existe fora das imediações da área das reações. A concentração dos poluentes deve ser reduzido na área do reator, especialmente se a reação ocorre em prédio fechado, afim de evitar danos à saúde.

11. Estudos de J.A. DeLoach e H.E. Sparks de 17/10/90 sobre "Emissões de gases sulfurosos de vários alívios da fábrica de Charleston".

Foram selecionados várias chaminés de alívio para testar emissão de gases sulfurosos. Estes alívios incluíram os alívios da cobertura dos lavadores da Celulose, dos tanques de condensados contaminados da Recuperação e Produção de Químicos, nas coberturas dos filtros EIMCO e do filtro de Dregs. As amostras foram analisadas num Cromatógrafo de Gás específico para H₂S, dimetil mercaptana (CH₃SH) e dimetil sulfeto (CH₃SCH₃). As mais altas concentrações de CH₃SCH₃ e CH₃SH foram encontradas nos alívios dos tanques de condensado contaminado. No entanto o fluxo de ar destes alívios foi tão baixo que não puderam ser medidos. Dos alívios remanescentes, os do segundo e terceiro estágios dos lavadores da Celulose foram os que apresentaram as maiores emissões de CH₃SCH₃. Por outro lado, CH₃SH não foi detectado nestes lavadores, e, H₂S não encontrado em nenhuma das amostras investigadas.

12. Estudos de J.A. Biggerstaff e V.T. Gautreaux em 04/06/91 sobre "Concentrações de H₂S e CH₃SH perto dos lavadores de celulose marron e a influência das variáveis no processo da fábrica de Luke".

Devido a preocupação geral dos funcionários de Luke sobre a exposição de compostos odoríficos, foram coletadas amostras no piso de operação dos lavadores entre 9 à 11 abril de 91. Essas amostras indicaram que a média dos níveis de H₂S e CH₃SH era menos que 0.1 e 0.15 ppm, respectivamente. Essas concentrações estão bem abaixo do

limite máximo permitido pela OSHA. Num esforço para determinar quais as variáveis do processo que contribuem mais para o nível ambiental, foram coletadas amostras dos lavadores de celulose marron e dos alívios respectivos. Nos estágios finais (2° e 3°) de lavagem, o H_2S e CH_3SH foram mais altos (3.5 e 6.7 ppm) do que no primeiro estágio (0.1 e 0.35 ppm).

13. Estudos de C.B. Bolcholz de 13/07/92 sobre "Medições de nível de H_2S no prédio do filtro de lama de cal".

O Dept° de Engenharia estava programando instalar um microprocessador de TRS nas chaminés dos fornos de cal. Este estudo foi feito para ver se havia necessidade de proteger os equipamentos de ar corrosivo. Limite máximo para este equipamento é 5 ppb. Os valores médios foram de 7.9 ppb com piques de concentração máxima de 170 ppb.

14. Estudos de K.H. Wharton de 23/09/95 sobre "Efeito da adição de ácido residual no esgoto com relação a desprendimento de H_2S ".

Por solicitação da Divisão Oleoquímica foram monitorados emissões de H_2S na linha de esgoto Norte. Foram tomados dados antes e depois da adição de ácido. Não houve aumento de H_2S nas amostras. Faixa de variação foi de 0 à 97 ppm.

15. Caso fatal na Rigesa - Acidente ocorrido em 25/07/95 com um funcionário de firma empreiteira, provavelmente devido à H_2S .

Descrição do Acidente acima

Em continuidade ao programa de inspeção de tanques estabelecido pela Westvaco, foi esvaziado o tanque clarificador de licor verde nº 2 até se chegar ao resíduo sólido-pastoso de fundo, chamado de Dregs, o qual apresentou pH 13, e de acordo com a lei 5793 da Fatma, Capítulo II, Seção II, artigo 22, p. 4, é necessário fazer a neutralização, para evitar poluição do solo. Para diminuir o risco com manuseio de ácidos fortes como o sulfúrico, foi optado usar um sal deste ácido ou seja sulfato de alumínio líquido, produto usado no tratamento de água. Em laboratório foram realizados vários testes para determinar a quantidade de sulfato necessário para neutralizar o Dregs. Não houve suspeita nem foi notado qualquer desprendimento de gás no laboratório ao se fazer a reação de neutralização. Foi determinado pelo DST que o local de despejo do material neutralizado seria o depósito de entulhos nº 20 que foi mostrado pelo Sr. Zido ao proprietário do caminhão.

Foi então iniciada a operação, colocando-se Dregs no caminhão Limpa Fossa até 80% do nível. Não houve vistoria no caminhão tanque quanto a limpeza interna, por não ser isto um procedimento de rotina.

Em seguida, iniciou-se a adição de sulfato de alumínio pela tampa superior do caminhão. O ajudante do caminhão subiu no mesmo para verificar o nível e mandou nosso supervisor Sr. Geraldo parar de adicionar o produto. Então o ajudante deitou para trás, desmaiando.

Sr. Geraldo subiu no caminhão para ajudá-lo, notou que precisava chamar mais gente, desceu, sentiu-se mal, quase sem sentidos, e não lembra quantos minutos podem ter passado até que conseguiu chamar alguém para acionar o alarme de emergência. O ajudante foi levado de ambulância para o ambulatório, reanimado por massagem cardíaca e respiração boca à boca, levado ao Hospital de Canoinhas às 18:30, horas e levado ao Hospital de União da Vitória no dia seguinte ficando lá em estado de coma, até dia 14/08, quando veio a falecer.

Segundo afirmações do empreiteiro (motorista), o caminhão tinha sido carregado com material de caixa de gordura e fossa do Clube ADCR e em seguida entrado na fábrica. Pode ter havido liberação de H_2S que foi expulso ao se levantar nível do tanque com Dregs.

É possível também que resíduos de enxofre no Dregs tenham reagido com sulfato de alumínio formando H_2S . No entanto, o pH da mistura medido em duas amostras retiradas do caminhão após o acidente foi 11,7 e 12,2.

Foi distribuído pelo Sr. Cliff uma lista com 6 itens (cópia anexa) sobre as medidas de segurança tomadas pela Rigesa como resultado deste acidente.

F - Propriedades Químicas e Físicas do Sulfeto de Hidrogênio (H₂S)

H₂S - Gás, peso molecular 34.08 g sem cor, inflamável, odor ofensivo, ponto de fusão - 85,5°C, ponto de ebulição - 60,33°C. Ocorre em tanques e minas de carvão, poços perfurador de petróleo, água, etc. em fontes sulfurosas de água mineral, em material orgânico em putrefação que contenha enxôfre.

É produzido pela reação de ácido sulfúrico com sulfeto de ferro, hidrogênio com enxôfre gasoso e aquecendo enxôfre com parafina. Obtém-se em laboratório dissolvendo CaS e MgS em água. Solúvel em glicerina. O pH de soluções saturadas recentes é 4.5.

Toxicidade Humana: Extremamente perigoso. Colapso, coma e morte de deficiência respiratória podem acontecer em alguns segundos após 1 ou 2 inalações. Venenoso, porque ofusca o cheiro e inibe aviso quando em alta concentração. Em baixa concentração provoca irritação da conjuntiva e membranas mucosas. Provoca dor de cabeça, tontura, náusea e perda de controles vitais.

Uso: na fabricação de produtos químicos, na indústria metalúrgica e como reagente analítico.

G - Aparelhos de medição de H₂S

Hoje existem vários equipamentos eletrônicos que medem instantaneamente a presença deste gás, em quantidade expressas em ppm.

- a) Aparelhos individuais - Atualmente foram comprados 9 unidades, e distribuídos pela fábrica nos seguintes locais:

- 1 - Mestre do DRU
- 1 - Assistente de CR-1 - Evaporação
- 1 - Mestre Celulose
- 1 - Mestre Máq. de Papel
- 1 - Supervisor Engenharia
- 3 - Manutenção (Campo)
- 1 - Operador de Efluentes

Este aparelho é do tipo "alarme pessoal", miniatura, com pilha de lítio de 3V e um sensor de alto desempenho, ambos com duração de um ano. Peso é 100 gramas, tamanho 3,2 x 7,6 x 5,1 cm e pode ser usado preso ao cinto, bolso, lapela ou capacete de segurança para facilitar operações que exijam mãos livres. Os alarmes são visuais (luzinha vermelha) e sonoro (bip) quando a concentração chega entre 5 e 15 ppm. Neste momento o elemento deve sair da área que se encontra até que parem os alarmes e comunicar o fato a Supervisão antes de retornar ao local.

b) Aparelho Medidor com leitura digital

É um instrumento compacto, portátil, recentemente adquirido pela Rigesa, alimentado por uma bateria, deve ser usado onde houver suspeita de exposições que necessitem monitorações contínuas de H₂S. Oferece leitura direta da concentração de H₂S no ar, na escala 0 a 200 ppm em um mostrador digital de cristal líquido (LCD). Um alarme soará e um LED vermelho acenderá quando a concentração exceder os limites pré-estabelecidos. Um conjunto de fone de ouvido é fornecido como parte do equipamento para que o usuário possa ouvir mesmo em áreas de muito ruído.

c) Aparelho medidor Modelo 360

Este aparelho do tamanho de um rádio cabeceira serve para medir H₂S, O₂ e gases combustíveis. Construído com sensores para estes três gases. Cada gás tem o seu circuito. Existe um alarme pulsante audível. O alarme sonoro pode ser desligado mas o visual permanece ligado até a concentração voltar ao normal. A leitura é digital para cada gás e a amostragem pode ser feita com sonda de comprimento pré estabelecido (+/- 1,5 m). Na Rigesa existe um aparelho destes em uso para liberação de espaço confinado e é usado pelo Serviço de Segurança, manuseado pelo inspetor de segurança.

d) Estações fixas de medição. (Série MGA)

O instrumento tipo "estação" possui unidade de controle microprocessada de alta densidade até 32 canais (4 canais por unidade), que permite a detecção de vários tipos, se desejável, de gases tóxicos. O monitoramento simultâneo de até 4 pontos diferentes gases por unidade. Esta tecnologia permite atender as necessidades de redução de espaço exigidas em plataformas marítimas, em plantas químicas e petroquímicas. Mede gases como H₂S, CO, HCN, Cl₂, O₂, NO₂ e SO₂, em ppm e também deficiência de O₂ (oxigênio).

H - Comunicação de Emergência

A comunicação imediata de uma emergência irá assegurar que a resposta apropriada seja dada pela equipe despachada para atenuar a situação. A resposta imediata servirá para minimizar a gravidade do acidente ou o dano ao patrimônio.

a) Definição - Uma emergência é definida como um evento não usual que pode provocar ferimentos ou malifícios a pessoas ou ao patrimônio.

1. Ferimento pessoal a um funcionário, visitante ou contratado.

2. Fogo ou presença de fumaça que pode ocorrer com ameaça ao patrimônio da empresa.
3. Qualquer escape ou derramamento não permitido de químicos na área de trabalho ou no meio ambiente.
4. Qualquer ameaça de eventos naturais que podem causar ferimento ou dano ao patrimônio (enchente, raios, tufão, etc.)

b) Comunicação

1. As emergências da fábrica devem ser comunicadas usando os botões de incêndio, quebrando o vidro de proteção, e em seguida usando o telefone 58, e ou Portaria 5382 (Dia) 5381 (Noite)
2. Todas as emergências serão respondidas pela Segurança/Portaria.
3. Quando você comunicar uma emergência, informe o seguinte:
 - Nome de quem está telefonando
 - Natureza da emergência (tipo: queda, choque, etc.)
 - Local da emergência
4. Todos os telefones da fábrica possuem o número da emergência colados com um adesivo.

I - Emergências relacionadas ao H₂S (sulfeto de hidrogênio)

1. Como vimos anteriormente, existem vários locais onde o H₂S pode estar presente, entre as quais:
 - a) Evaporadores
 - b) Forno de Cal
 - c) Linhas de Esgoto e Drenos
 - d) Prensas de Lodo de Efluentes
 - e) Tanque de Descarga Digestores
 - f) Área dos Lavadores Celulose
 - g) Tanques de Massa após 24 horas (fermentação) e/ou licor
2. Nestas áreas deve haver orientação para que as pessoas respeitem as áreas de espaço confinado, e ninguém deve entrar no espaço confinado sem a permissão por escrito, e somente após análise dos gases pela segurança, e usando equipamento de segurança. (Todas as linhas raqueteadas)
3. **Treinamento**
Todas as pessoas trabalhando nestas áreas, onde há um possível risco da presença de H₂S, devem receber esclarecimentos sobre os efeitos de gases tóxicos, via SIPAT, CIPA ou explicação no próprio Dept° em seus treinamentos rotineiros.

4. Procedimento quando trabalhando nestas áreas

- 4.1 Haverá orientação nas áreas onde H₂S pode estar presente.
- 4.2 Os alarmes portáteis estão ajustados para disparar entre 10 e 15 ppm.
- 4.3 Entre as pessoas que trabalham nestas áreas e em espaços confinados sempre deve haver um funcionário usando monitores pessoais.
- 4.4 Se tocar um alarme destes monitores, o funcionário deve imediatamente deixar a área e se locomover para uma área segura e avisar o Supervisor e a Segurança.
- 4.5 Se houver necessidade de trabalhar num ambiente maior que 10 ppm, deverá ser usado um respirador autônomo ou um respirador com linha de ar natural.

5. Emergências em espaços confinados ou contaminados.

"O TEMPO É O MAIS IMPORTANTE FATOR NUM SALVAMENTO DE ESPAÇO CONFINADO OU CONTAMINADO".

O Serviço de Segurança (Primeiros Socorros, Ambulância + Bombeiros) prestarão os devidos serviços para salvamento em espaços confinados ou contaminados.

5.1 Resposta Pessoal

Quando chegar o Serviço de Segurança, estes elementos devem localizar a vítima, retirá-la do ambiente poluído, se informar da natureza dos malefícios e do número de vítimas.

- ##### 5.2 Havendo vítima, a mesma deve ser socorrida com cuidado e observado se a língua não está obstruindo a garganta, principal passagem do ar aos pulmões. Se for o caso, puxar a língua com os dedos para desobstrução da garganta. A vítima deve ser colocada na maca e transportada até a ambulância, aplicando a devida respiração artificial com bocal apropriado, afim de expelir o gás tóxico do pulmão e restabelecer a respiração do mesmo. Aplicar massagem cardíaca se for o caso e levar ao Ambulatório "AOBEM".

Caso o acidente seja entre 22 e 06 horas a vítima deverá ser transportada ao Hospital de Três Barras para tratamento médico imediato. O Médico e o enfermeiro da Rigesa serão contactados pela Portaria da Fábrica. Os Hospitais da região serão usados dependendo do caso, após análise médica.

- Não esquecer que durante o transporte de vítimas com dificuldades respiratórias e cardíacas, dentro da ambulância não pode haver interrupção da respiração artificial e ou massagem cardíaca.

O tempo médio para evitar danos irreparáveis no sistema nervoso central é de 4 (quatro) minutos após a inconsciência, por isso a urgência do caso.

- Telefones da Área Médica
 - Dr. Saulo 22-0589/22-2626
 - Dr. João 22-1475
 - Dr. Eloi 23-0096
 - Dr. Valdir 23-0237
 - Enfermeiro Silvio Vila II 139
 - Enfermeiro Jair 22-0018

5.3 Entrada em Espaço Confinado tipo "PIVS"

PIVS - Perigo Imediato à Vida e/ou Saúde

- a) A entrada em espaço confinado "PIVS" deve ser feito somente com pessoas treinadas com respirador autônomo (RA).
- b) Dois elementos usando o equipamento acima devem entrar no espaço confinado. Dois outros devem servir de socorro, usando RA.
- c) A comunicação entre as duas equipes deve ser feita por rádios tipo "walkie-talkie" disponível na portaria.
- d) Caso haja necessidade de auxílio adicional, a Segurança irá contactar a equipe de resgate do Corpo de Bombeiros da Polícia Militar em Canoinhas.

LEMBRE-SE QUE UM CASO DE ACIDENTE EM ESPAÇO CONFINADO É CRÍTICO E O TEMPO É GERALMENTE ESSENCIAL. SEMPRE SIGA OS PROCEDIMENTOS PARA ASSEGURAR A VIDA DA VÍTIMA E DOS SALVADORES.

- Obs.:**
- 1) O tempo é essencial, mas não esquecer que antes de entrar num espaço confinado, deve ser feita análise do gás pela segurança. Só então devem ser efetivadas ações corretivas, afim de evitar vítimas subsequentes, muito comum em acidentes envolvendo gases tóxicos.
 - 2) O presente trabalho teve por objetivo ampliar as noções sobre o gás sulfeto de hidrogênio, suas origens e efeitos à sua exposição ocupacional. Este resumo está aberto a revisões que se fizerem necessárias a qualquer tempo.

Bibliografia Consultada

1. Occupational Exposure to Hydrogen Sulfide U.S. Department of Health, Education and Welfare N.I.O.S.H. - May 1977
2. SAX's - Dangerous Properties of Industrial Materials 8th Edition - Richard J. Lewis, Sr.
3. Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens - Marshall Sittig - Volume 2
4. The MERK INDEX - 11th Edition - page 761
5. TALL OIL - John Drew and Marshall Propst Pulp Chemicals Association - New York
6. MSA - Miniguia - Produtos de Segurança e Proteção. Agosto 94 - Boletim 5555P-01
7. Following studies at Westvaco "Information Services Center"
 - a) J.A. DeLoach and H.E. Sparks
"Sulfur Gas Emissions from Various Vents in the Charleston Mill"
 - b) J.A. Biggerstaff and W.T. Gautreaux
"Ambient H₂S and CH₃SH Concentrations Near Luke Brown Stock Washers and the Influence of Process Variables"
 - c) C.B. Bolcholz - H₂S Levels - Lime Mud Filter Building
 - d) K.H. Wharton - Effect of Spent Acid Addition on H₂S Sewer
 - e) K.H. Wharton - H₂S Emission Control in No. 3 Paper Machine's Refiner Room
 - f) P.W. Kane - H₂S Monitoring around Sludge Press
 - g) K.H. Wharton - H₂S Emissions in the Event of a Liquor Spill
 - h) M.D. Matzinger - Measurement of Volatile TRS Components in Condensate Streams at the Charleston Mill
 - i) C.B. Bolcholz - H₂S Levels - Accuray Room
 - j) C.B. Bolcholz - H₂S Levels - No. 5 Turbine Area
 - k) M.A. Ponzio and R.L. Bracey
TRS Measurements at No.s 6, 7 and 8 Recovery Smelt Dissolving Tank Vents
 - l) S.J. Carlyle - H₂S Levels - Main Washer Switch Room

cont. bibliografia consultada

- m) S.J. Carlyle - H₂S Levels - Storeroom
- n) J.C. Merk - Sulfur Measurements in Electrical Control Room Areas
- o) W.J. McLane - H₂S Gas Levels at the proposed Roll Grinder Building Site

8. Health and Safety Procedures
Westvaco/Kraft Division/North Charleston, SC

Permissão para Entrada em Espaço Confinado

Renovar Diariamente

Sim Não

DATA:...../...../.....

INÍCIO/HORA:.....

Local de Trabalho:

Motivo da Entrada:.....

% de oxigênio mín./máx.	Nível Permitido 19.5 a 23.0%	Nível Atual
Gases Tóxicos	15 PPM Máxima	
Gás Combustível	20% Máximo	
Monóxido de Carbono	48 PPM Máximo	
Temperatura		

Todas linhas fechadas e drenadas () sim () não

Equip. de iluminação 12 ou 24 volts () sim () não

Prot. individual de segurança EPI () sim () não

Se necessário providenciar equipamento de resgate como cordas, macas, guinchos de elevação E. T. C. () sim () não

Retirado Fusíveis () sim () não

RESPONSABILIDADE DA OPERAÇÃO

Liberação do Serviço Nome Assinatura

Dado pelo.....

Visto Depto. Segurança Pessoal:.....

Relacionar pessoal que irá entrar no espaço confinado

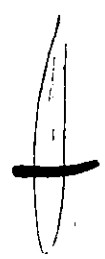
..... / /

..... / /

..... / /

Término do Trabalho Data:..... /

Recebido por Nome:..... / Ass.:.....



H₂S

EFEITO	CONCENTRAÇÃO (ppm)	DURAÇÃO
PERCEPÇÃO	0.0005 - 0.13	1 minuto
IRRITAÇÃO OCULAR	10 - 21	6 - 7 Hs
CONJUNTIVITE AGUDA	50 - 100	4 Hs
PERDA SENS. ODOR	160 - 200	2 - 15 min.
INCONSCIÊNCIA	200 - 300	20 minutos
INCOSCIÊNCIA QUEDA DE PRESSÃO EDEMA PULMONAR CONVULSÃO		
HEMATURIA	900	>25 min.
INCOSCIÊNCIA E MORTE	900	>30 min.
SEQÜELA SIST. NERVOSO E MORTE	900 - 1800	>20 min.
INCOSCIÊNCIA, ECG ANORMAL, MORTE	900	>1 min.
MORTE	1800 - 3700	>20 min
MORTE	11.200	---

NIOSH 1977

ASSUNTO: _____

Nº _____