

Emissoes de TRS na chaminé do tanque de dissoluçao de Smelt

MFN -0621

N CHAMADA:

TITULO: Emissoes de TRS na chaminé do tanque de dissoluçao de Smelt

AUTOR(ES): RATNIEKS, E.CALMANOVICI, C.E.HERRERA, J.PEREIRA, J.C.GREHS, J.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 17

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 19-23.11.1984

IMPRESSA: Sao Paulo, 1984, ABTCP

PAG/VOLUME: p.237-265, v.1

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 17, 1984, São Paulo, v.1, p.237-265

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR: smelt, compostos de enxofre

RESUMO:

EMISSÕES DE TRS NA CHAMINÉ DO
TANQUE DE DISSOLUÇÃO DE SMELT

Ratnieks, E. - CRF 2508
 Calmanovici, C.E.
 Herrera, J. - CRQ 05300173
 Pereira, J.C.
 Grehs, J. - CRQ 05200110

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



1. Histórico

O processo de produção de celulose kraft é mundialmente difundido e é responsável por alta parcela de produção de polpa. Representa um processo em alta escala com razoável rendimento e economicidade. Mas apresenta sérios inconvenientes ambientais. Um destes incômodos é a emissão de compostos mal-odorosos devido ao uso de sulfeto de sódio no licor de cozimento da madeira. Isto gera formação e escape em diversos pontos e com graus variados de compostos, reduzidos de enxofre voláteis (TRS - total reduced sulfur). São eles^{15, 16} o sulfeto de hidrogênio (H_2S), a metil-mercaptana (CH_3-SH), o dimetil sulfeto [$(CH_3)_2S$], o dimetil dissulfeto [$(CH_3)_2S_2$] e ainda outros sulfetos orgânicos de cadeia carbonada maior, mas estes aparecem geralmente com muito pouca frequência e extremamente baixa concentração. Toda esta classe de compostos chamada comumente pela sigla inglesa TRS são originados nas reações de fragmentação da lignina no processo de cocção da madeira no digestor por reações de substituição de grupamentos metoxila, no alívio dos digestores e evaporação do licor negro. A partir daí podem aparecer nas mais diversas concentrações em todas partes do processo de fabricação de polpa.

Historicamente, cerca de 15 anos atrás, as principais fontes de emissões de gases mal cheirosos eram a caldeira de recuperação, através de sua chaminé principal, o alívio da descarga dos digestores, o sistema de evaporação e em menor relevo, o forno de cal.

O progresso na identificação de fatores que afetam as emissões de compostos odorosos no sistema da caldeira de recuperação e a capacidade demonstrada de manusear as emissões não condensáveis dos digestores e operações de evaporação serviu para focalizar a atenção dos especialistas nas chamadas fontes menores³. Isto ocorreu naturalmente, visto que sendo diminuídas as cargas lançadas pelas fontes maiores, estas em alguns casos passaram a equivaler-se ou serem menores que cargas de TRS em outras fontes menores. Isto acarretou que essas fontes passassem a ter importância no conteúdo global das emissões gasosas nas fábricas de celulose kraft, visto nem sempre haver diminuição das reclamações de cheiro na localidade de instalação da unidade fabril.

Como fontes menores, as principais são enumeradas a seguir, sem ordem de importância:

- a. ciclones de oxidação do licor negro;
- b. exaustão de tanques de dissolução de smelt;
- c. exaustores dos lavadores de polpa marrom;
- d. suspiros de tanques de estocagem de licores no departamento de recuperação de licor negro;
- e. chaminés dos sistemas de caustificação e lavagem de lama; suspiros dos tanques decantadores;
- f. suspiros de lavadores difusores, digestores; exaustão de trocadores de calor de contato direto, suspiro do alimentador de cavacos nos digestores contínuos, suspiros de tanques de filtrado.

É importante citar que em geral, na medida que as fontes são ditas menores, há também um decréscimo de altura de lançamento dos gases à atmosfera e/ou temperatura e vazão. Isto em geral torna as emissões de difícil monitoramento e quase sempre tem baixa dispersão atmosférica, pelos motivos acima citados, causando então problemas locais de percepção de odor, ao contrário de emissões de gases em chaminés de grande porte e altas temperaturas que somente causam, por adversidades atmosféricas, percepção de mau odor a muitos quilômetros do ponto de origem, mas pouco frequentemente.

A Rio Grande Cia. de Celulose do Sul - Riocell vem desenvolvendo programas de monitoramento intensivo nas ditas fontes maiores de emissão, sendo que dentro da tecnologia atual de controle de emissões, as mantêm extremamente baixas com suas chaminés da caldeira de recuperação (TRS ~ 0,3 ppm H_2S) devido a sistema de oxidação de licor negro forte e cuidados operacionais apurados; forno de cal (TRS ~ 5 ppm H_2S) através de manutenção ótima do controle operacional e eventualmente o "scrubbing" alcalino. O sistema de gases do digestor (alívio, descarga, suspiros, etc) e evaporação de licor preto (suspiros de tanques e gases não condensáveis são dirigidos à coluna de dessorção de gases, que são posteriormente queimados em incinerador especialmente projetado para tal fim).

A chaminé dos gases do tanque de dissolução de smelt possui scrubber munido de uma série de três fileiras com três chuveiros aspersores de lavado fraco. Acima destes, existe sistema de pás abatedoras de gotas. Dentro dos programas contínuos de monitoramento e reavaliação das fontes de emissão, por parte do Departamento de Controle Ambiental da RIOCELL, notou-se que as emissões naquele local tinham comportamento significativamente variável, chegando a representar em cargas médias mensais, valores de emissão de TRS às vezes maiores que as do forno de cal. Estas irregularidades e emissões levaram a promover uma busca à literatura disponível para explicar tais comportamentos. Surpreendentemente pouco encontrou-se acerca de estudos de perfis de emissões e causas das mesmas. As melhores citações são de agências americanas de controle de poluição que procuraram simplesmente quantificar emissões, citando equipamentos de abatimento de particulados e TRS frequentemente utilizados por indústrias americanas. As publicações de artigos de fábricas e autores simplesmente citam equipamentos de abatimento e quando muito valores típicos de emissão.

Dentro deste contexto, a RIOCELL resolveu desenvolver um programa de busca de motivos, correlações e conseqüente melhora das emissões nesta fonte considerada menor, mas de grande importância, devido sua carga de emissão, altura da chaminé e temperatura dos gases emanados, podendo porventura ter não só importância local devido ao exposto acima.

2. Revisão bibliográfica

2.1. O tanque de dissolução de smelt^{7,8}

Os tanques dissolvedores normalmente são tanques grandes (85-140 m³), medindo cerca de 7m de diâmetro por 3m de altura localizados abaixo da fornalha da caldeira de recuperação. Dentro dele, o carbonato de sódio e sulfeto de sódio fundidos que se acumulam no fundo da fornalha são dissolvidos em água ou lavado fraco para formar o licor verde. Este tanque está equipado com agitadores para melhorar a dissolução e sistemas de jateamento de líquido ou vapor são usados para atomizar o fluxo de smelt provido da fornalha, antes que ele entre na solução do tanque dissolvidor.

O carbonato de sódio dissolvido no licor verde é posteriormente caustificado, formando (juntamente com o sulfeto de sódio dissolvido) o licor branco de cozimento, completando assim o ciclo de recuperação de produtos químicos. Após clarificação, o licor branco está pronto para uso como produto químico de cozimento nos digestores. O sobrenadante da lavagem da lama de cal, cujo líquido tem proveniência do scrubber do forno de cal, é chamado lavado fraco e pode ser usado como diluente do smelt no tanque dissolvidor e até mesmo ser utilizado como líquido de lavagem dos gases emanados por este mesmo tanque.

O contato do material fundido (smelt) com água ou lavado fraco causa a evolução de grandes volumes de vapor, que são ventilados a cerca de 100°C.

No caso da RIOCELL¹⁷, o smelt flui pela base da fornalha e escorre por três canaletas refrigeradas a água para o tanque de dissolução. Nêle, o smelt é misturado com lavado fraco proveniente dos lavadores de lama de cal. O tanque dissolvidor possui 120m³ e está localizado no fundo da caldeira de recuperação, possuindo seção reta transversal de formato aproximadamente elipsoidal. O smelt ao adentrar o tanque de dissolução é atomizado por espalhadores de vapor, os "bicos de pato", entrando em contato com o lavado fraco e formando assim o licor verde. Sendo a descarga de smelt da fornalha irregular e seu contato direto com a água extremamente explosivo, os "bicos de pato" tem função intermediária importante. Logo devem ser ajustados quanto a sua direção e pressão dos jatos dispersivos regularmente. Os controles operacionais sensoriais para que o sistema trabalhe em equilíbrio são feitos através do controle de vazão de lavado fraco para que haja densidade constante no licor verde formado. Há ainda ajuste sensorial automático para nível do tanque. No tocante à agitação do tanque, existem dois agitadores alinhados no eixo de maior diâmetro do mesmo, que submersos, produzem movimentos forçados de homogeneização. Existe ainda uma instalação de bomba de recirculação neste tanque que simplesmente recircula licor extraído da parte de baixo do mesmo, injetando-o na parte superior em três pontos. Cabe ainda salientar que é comum durante a operação, ocorrer obstrução das bicas na fornalha, em geral por "pedras" de fundido (ou mal fundido). Estas devem ser removidas manualmente através de lanças desobstruidoras, ocasionando muitas vezes explosões violentas durante esta operação manual.

2.2. Emissões de matéria particulada^{7,8,9,13}

As emissões de particulados do tanque de dissolução de smelt são primariamente causadas pelo arraste de partículas pelos gases de exaustão. Visto haver reações violentas neste tanque, é razoável que a turbulência da água ou lavado fraco de dissolução espalhem gotículas contendo tanto sais inorgânicos dissolvidos como não dissolvidos acima da superfície. Estas gotículas podem ser arrastadas pelos gases de exaustão, se elas não tiverem suficiente peso para voltar ao líquido emanante¹³.

A matéria particulada consiste tanto de NaOH , Na_2CO_3 , Na_2S dissolvidos ou não dissolvidos que são smelt finamente dividido, desde tamanhos do submicra até algumas centenas de microns em diâmetro. Estudos feitos pelo "National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement Inc". - NCASI e "Environmental Protection Agency" - EPA dos Estados Unidos, através de envio de formulários e amostragens revelaram que as emissões típicas de particulados nos tanques dissolvedores estão entre 0,01 a 0,5 kg/tAD após sistemas abatedores variados. A maioria dos tanques de smelt usam simples recheios eliminadores de névoas para filtrar a matéria particulada dos gases de exaustão⁷.

O eliminador de névoa^{14,16} citado consiste de malhas finas com espessura aproximada de 30 cm. As gotículas desprendem-se do gás sobre a malha e são lavadas novamente para dentro do tanque de dissolução por meio de chuveiros. A eficiência típica para este sistema abatedor é relatada ser de 70-90%^{7,9}. Maiores eficiências podem ser alcançadas ao se associar eliminadores de névoas com sistemas de chuveiros ou torres empacotadas. Alternativamente, algumas fábricas possuem scrubbers tipo venturi de baixa pressão (150-200 mm H_2O) de água, scrubbers com spray ciclônico ou torres empacotadas sem eliminadores de névoas. Uma destas torres empacotadas gerou eficiência de coleção de 98%⁷.

É possível combinar os gases de exaustão de tanques dissolvedores com o fluxo principal de gases da caldeira de recuperação antes do sistema coletor de particulados da caldeira. Uma dificuldade possível com esta tentativa pode ser o efeito do vapor d'água dos gases do tanque de smelt na eficiência de coleção de partículas do precipitador eletrostático. Um segundo problema potencial pode ser a formação de H_2S quando o Na_2S arrasado pelos gases do tanque de dissolução entram em contato com o CO_2 provindo da fornalha da caldeira de recuperação.⁸

O controle de particulados não tem sido necessário nos tanques dissolvedores dos países escandinavos. Entretanto, algumas fábricas usam condensadores de contato indireto para recuperação de calor dos gases. O condensado retorna ao tanque de smelt e a água quente produzida é usada para lavagem. A possibilidade de projetos para recuperação de calor em combinação com controle de partículas é estimulada pelo aumento do custo dos combustíveis⁸.

É importante salientar que quando se usam equipamentos de lavagem ou abatimento de particulados, geralmente deve-se associar algum meio de "by-pass", visto que muitas vezes grandes volumes de vapor podem projetar-se abruptamente e provocar ruptura do tanque ou duto.⁷

Como exemplo típico de fábricas que possuem bons programas de controle de poluição atmosférica pode-se citar relato de Walter & Amberg²⁰ da fábrica Crown Simpson na Califórnia (EUA). A fábrica produz 500 toneladas de celulose branqueada por dia. Sua chaminé do tanque de smelt é equipada com simples eliminador de névoas e emite particulados a taxa de 0,26kg/tAD.

Existe ainda um artigo¹² citando uma fábrica da Mead Corp. em Michigan (EUA), que em 1973 foi considerado o projeto mais avançado e possuindo o sistema mais efetivo de controle de poluição do ar no mundo em indústrias de celulose. Conforme nota do editor esta indústria recebeu em 1974 o "API Environmental Improvement Award" na convenção anual API daquele ano. O sistema usado pela Mead consiste em um scrubber tipo ciclônico de baixa energia combinado com uma seção de leito empacotado com anéis de polipropileno para remoção de TRS. Existe ainda associado um eliminador de névoa após o lavador. Este sistema usando lavado fraco como líquido de lavagem é relatado como eficiente. Infelizmente, os editores não relatam dados característicos de eficiência e emissão.

2.3. Emissões de TRS^{7,8,9}

A presença de alguns compostos reduzidos do enxofre (Na_2S) no próprio smelt e, ocasionalmente, alguns gases de enxofre reduzido da caldeira de recuperação, podem causar emissões de TRS na exaustão do tanque dissolvidor de smelt. A quantidade de tais gases é altamente variável sendo relatada na faixa de 0,0005 a 1,85 kg/tAD^{7,8}.

A composição das emissões, levantada através de formulários respondidos por 18 fábricas americanas à NCASI, é mostrada na tabela abaixo⁷.

TABELA I - Emissões gasosas em tanques de dissolução conforme respostas de formulários NCASI

COMPOSTO	EMISSIONES			
	Concentração em ppm por volume		Taxa, kg/tAD como H_2S	
	faixa	mediana	faixa	mediana
SO_2	2 - 385	92,2	0,0025 - 1,1	0,040
H_2S	0 - 337	37,2	0 - 0,9	0,025
CH_3SH	0 - 400	47,2	0 - 1,0	0,025
$(CH_3)_2S$	0 - 150	27,2	0 - 0,9	0,080
$(CH_3)_2S_2$	0 - 25	7,5	0 - 0,19	0,085

Estudos especiais feitos pela EPA⁷ em duas fábricas americanas consideradas padrão, revelaram os seguintes perfis:

TABELA II - Emissões gasosas em tanques de dissolução conforme estudos especiais da EPA

FÁBRICA	SO_2 ppm	Gases de enxofre reduzido, ppm por volume				TRS como H_2S		
		H_2S	CH_3SH	$(CH_3)_2S$	$(CH_3)_2S_2$	ppm	kg/h	kg/tAD
A	Tr	3,7	1,1	2,3	0,05	7,2	0,64	0,0180
C	0,17	2,0	ND	ND	Tr	2,0	0,12	0,0055

ND - não detectável

Tr - traços

As variáveis que afetam a taxa de emissão de TRS são o conteúdo de sulfeto na matéria particulada, a turbulência do tanque dissolvidor, o tipo de solução usada em um scrubber, se presente, e o pH do líquido de lavagem⁸.

Segundo estudos feitos pela NCASI⁹, a taxa de emissão de TRS em chaminés com ou sem equipamentos para controle de particulados são quase idênticas. As taxas de emissão com e sem elemento abatedor variam igual-

mente de 0 a 0,6 kg H₂S/tAD. As medianas idêntica e respectivamente são 0,005 e 0,0075 kg H₂S/tAD, enquanto da mesma maneira as médias são semelhantes, ou seja, 0,0125 kg H₂S/tAD aproximadamente. Os comportamentos operacionais estudados pela NCASI em várias fábricas apresentaram indicações importantes. Os dados obtidos numa fábrica nomeada "E" indicaram que a operação com eliminador de névoa e água fresca era responsável por uma melhor absorção de compostos de enxofre reduzido. A mesma observação foi feita em outra fábrica. Mas ao se trocar a água pelo lavado fraco nesta última, resultou num aumento das emissões, comprovadas como contribuição do lavado fraco. Os dados indicaram alguma correlação entre a vazão real da chaminé em m³/tAD e a taxa de emissão de TRS para as unidades equipadas com chuveiros de água fresca ou eliminadores de névoa. Algumas unidades eram operadas com águas ricas em sulfetos solúveis e o particulado coletado também era rico em sulfeto de sódio, especialmente quando os scrubbers possuíam recirculação de água de lavagem. Os mecanismos responsáveis por emissões nestas unidades pareciam ser gerados dentro do sistema, devido a queda do pH do líquido de lavagem por absorver CO₂ gasoso. Ao se trocar a solução por água fresca as taxas de emissão caíram de 0,6 para 0,01 kg H₂S/tAD. O mesmo aconteceu ao se trocar condensados contaminados e lavado fraco por água fresca nestes sistemas.

O balanço de águas dentro das fábricas favorece o uso de lavado fraco nos sistemas de controle de particulados do tanque de smelt e seu subsequente uso para dissolução do fundido. Seu uso satisfatório pôde ser demonstrado em uma fábrica. A opção lavado se torna mais segura quando se tampona a solução de entrada do scrubber com hidróxido de sódio como um meio de minimizar a queda de pH ao longo do sistema de controle de particulado, se isto provar ser necessário. O uso de condensados contaminados decididamente gera emissões de sulfetos orgânicos⁹.

Jones¹³ cita que os sulfetos orgânicos podem ser introduzidos via sistema de caustificação por meio do scrubber do forno de cal, cujas águas contribuem para a formação do lavado fraco, que por sua vez pode alimentar o tanque de smelt onde a temperatura é favorável para volatilização. O autor acredita que esta contribuição seja pequena.

Ainda Walther & Amberg da Crown Simpson Pulp Mill²⁰ relatam seus dados dentro de seus programas de controle de uma fábrica nova. Os valores são discriminados assim:

TABELA III - Emissões do tanque de smelt da Crown Simpson Pulp Co.²⁰

	kg/h, calculados como S	
H ₂ S	< 0,25	Σ = 0,0105 kgH ₂ S/tAD
CH ₃ SH	0,15	
(CH ₃) ₂ S	0,05	
(CH ₃) ₂ S ₂	0	

Finalmente, os estudos da NCASI⁹ indicam que o controle mais efetivo para TRS é a lavagem úmida dos gases com água fresca. Já a EPA⁷ cita que as regulamentações específicas para emissões de tanques dissolução de smelt postulam o uso de torres empacotadas ou se possível finos abatedores de névoa equipados com chuveiros de alta vazão e recirculação. Com

vistas a todas as exposições feitas nas citações bibliográficas dos dois órgãos norte-americanos aqui nesta revisão incluídas, aconselham-se maiores estudos nas chaminés equipadas com equipamentos de controle de alta eficiência, para determinar os efeitos da fonte de líquido para os chuveiros, taxa de recirculação e conteúdo de sulfeto do particulado coletado sobre a taxa de emissão de compostos de enxofre reduzidos. Ainda a EPA⁷ cita que seus estudos indicaram que a concentração de sulfetos na emissão poderia ser mantida a 10 ppm ou menos. Os compostos presentes são principalmente o sulfeto de hidrogênio e metil-mercaptana. Por outro lado a EPA¹ cita que as necessidades maiores ou menores de tratamento das emissões estão ligadas com a maior ou menor sensação de odor nos arredores da fábrica.

Vale por fim citar que a EPA⁷, em estudos de limites de percepção de odor para as duas fábricas citadas na Tabela II, analisou estes valores em painéis sensitivos de odor. Curiosamente a Fábrica A gerou dado de percepção de odor médio de 0,85 ppb para emissões médias de TRS=7,2 ppm H₂S do tanque de dissolução de smelt, enquanto a Fábrica B com emissões de 2,0 ppm H₂S no tanque dissolvedor gerava percepção de odor para estes gases de 10 ppb. Como dado comparativo para este estudo sobre gás total de fonte específica (tanque de smelt) citamos a tabela abaixo, que expressa os limites de percepção de odor por seres humanos conforme Leonardos et alii em "Odor Threshold Determinations of 53 Odorant Chemicals" e Wilby, em "Variation in Recognition of odor Threshold of a Panel" citados em EPA⁷ para cada composto em separado.

TABELA IV - Limite de odor de alguns compostos odorantes

COMPOSTO	LIMITE DE ODOR, ppb
H ₂ S	4,7 ^a
CH ₃ SH	2,1 ^a
(CH ₃) ₂ S	1,0 ^a
(CH ₃) ₂ S ₂	5,6 ^b
(SO ₂)	470 ^a

^a limite de percepção de odor como a concentração na qual todos membros do painel detectam o odor

^b limite de percepção de odor definido como a concentração média detectada pelos membros do painel

3. Métodos analíticos utilizados

Como proposição inicial de trabalho, teve-se a preocupação de avaliar o sistema de exaustão dos gases do tanque de dissolução de smelt. Como dito na introdução deste trabalho, a RIOCELL já vinha sistematicamente monitorando as emissões de TRS e particulados nesta chaminé, desde aproximadamente 1982. As análises de H₂S eram feitas a princípio uma vez por semana e com o passar dos tempos sendo intensificadas até chegarem atualmente a três vezes ao dia. As determinações são feitas através de tubos detectores de H₂S, no gás seco. Está em andamento um projeto de monitoramento

contínuo desta fonte através de titulador coulométrico marca BARTON 400 do gás total (vapor + gás). As taxas de emissão de particulados são realizadas mensalmente através de aparelho amostrador isocinético conforme o método nº 5 da EPA para fontes de emissão estacionárias intitulado "Determination of Particulate Emissions from Stationary Sources". O ponto de coleta foi escolhido conforme método nº 1 da EPA intitulado "Sample and Velocity Traverses for Stationary Sources" e localizado após o scrubber da chaminé.

O programa que resultou neste trabalho levou em consideração os seguintes aspectos, cujos métodos serão aqui enumerados, e os resultados discutidos em seções posteriores:

- a. Levantamento das emissões totais de TRS (gás + vapor)
- b. Verificação estatística da variabilidade dos níveis de emissão de TRS dentro de um período de análises relativamente curto (espaço amostral compreendido pelo período total do programa - Fevereiro de 1984).
- c. Verificação dos perfis de distribuição dos compostos reduzidos de enxofre. Obtenção do coeficiente de partição de compostos de TRS entre as fases gás seco e vapor; gás seco, vapor e particulado, sendo assim caracterizadas as emissões parciais e total de TRS.
- d. Avaliação dos regimes de lançamento dos gases à atmosfera (vazão, vapor, temperatura dos gases) com tabulação estatística em espaço amostral longo (2anos - 1982 a 1984).
- e. Determinação da composição do particulado emitido.
- f. Determinação da eficiência operacional do sistema de scrubbing de gases, assim como ele está instalado, ainda testando variações com outros líquidos de lavagem dos gases (água fresca e solução de NaOH).
- g. Testes laboratoriais para verificação da emissão ou não de compostos TRS por parte do lavado fraco.
- f. Correlações lineares entre pares de variáveis onde a variável dependente principal era a emissão de compostos TRS. As correlações foram divididas em dois blocos, um correlacionava variáveis de operação da caldeira de recuperação e forno de cal e outro bloco interrelacionava alguns dados operacionais do sistema de gases do tanque de dissolução de smelt, não necessariamente levando em conta as emissões gasosas de TRS.

Para se obter todos os dados e análises propostos neste programa foram usados os seguintes métodos e equipamentos, listados abaixo:

- a. Particulados - amostrador isocinético de gases, marca "Research Appliance Co. - RAC" conforme o método nº 5 - EPA, já citado
- b. Coletor de água condensável - condensador seco tipo frasco de Greenburg-Smith modificado. Mostrado como integrante do trem de amostragem desenhado na figura nº 1.
- c. Análise de compostos TRS no vapor condensável - conforme método intitulado "Índice de Bromo" usado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de São Paulo⁶ e baseado no mesmo princípio dos tituladores coulométricos contínuos da BARTON^{1,2} e KYOTO, indústrias fabricantes de tais equipamentos.
- d. Análise das emissões de gás seco - realizadas "in situ" através de ampolas detetoras de H_2S fornecidas pela firma sueca EMI-AB e usadas por Cardfeldt & Steen⁹ em trabalhos similares, sendo recomendados pela United Nations Environment Programme (UNEP)¹¹
- e. Análises de temperatura - através de termômetros bimetalicos de faixa adequada inseridos nos locais de amostragem.

f. Determinação de pressão dinâmica dos gases da chaminé - tubos pitot tipo "S" e padrão inseridos em pontos de pressão característica da chaminé, previamente determinados. Medida da pressão através de manômetros de água tipo inclinado.

g. Composição dos gases - feita por analisador de Orsat para CO_2 e O_2 , obtendo-se N_2 por diferença.

h. Medida de vazão de amostra - medidor de vazão para gases marca "LAO - Liceu de Artes e Ofícios" modelo MGP2

i. Verificação laboratorial do lavado fraco como emissor de TRS - conforme aparelho mostrado na figura 2.

4. Resultados obtidos

Em termos de Brasil, não houve preocupações maiores, até o presente momento, no controle desta fonte dita menor. A RIOCELL já possui esta preocupação há muitos anos. Em primeira fase, instalou, após cálculos e análises simples, verificando as emissões de gás seco, um scrubber para a batimento de compostos TRS via lavagem alcalina com lavado fraco, associado com sistema abatedor de gotas. A determinação de emissões no gás seco é uma prática comum nos pontos de amostragem de fontes onde haja fenômenos de combustão, pois gera-se um gás cujo vapor condensável é ácido e que essencialmente não retém compostos de TRS. Já isto não acontece em locais onde a fonte emissora contenha gases que sejam alcalinos ou carreguem matéria particulada solúvel e alcalina. Isto gera um fenômeno de retenção de compostos TRS, especialmente o H_2S e CH_3-SH na forma de sal na fase água/vapor, sendo que podem ser liberados na atmosfera nas suas formas hidrogeniônicas e mal cheirosas, bastando p.ex. haver uma fonte de gases ácidos próxima e/ou condições atmosféricas gerais ácidas. Isto pode-se chamar "emissão pós-chaminé" se não for corretamente avaliada na própria fonte. Dentro de certas condições a matéria particulada, cuja faixa de medida vai do submicron até vários micra também pode gerar "emissões pós-chaminé".

A preocupação deste trabalho é justamente mostrar o comportamento desta fonte emissora tanto no seu aspecto geral, bem como traçar as partições entre compostos mal odorosos contidos no gás seco, vapor e particulados. Os objetivos de trabalho já foram enumerados no item 3 - Métodos analíticos, e que passaremos agora a discutir passo a passo via dados tabulados nas Tabelas V a XI.

Saliente-se que o sistema operacional em estudo não foi alterado durante todo o período compreendido pelas análises (82-84).

4.1. Avaliação dos regimes de lançamento dos gases à atmosfera

Os regimes de lançamento dos gases à atmosfera foram obtidos no período 82-84, num total de 20 conjuntos de dados gerados por análises isotérmicas de particulados realizadas mensalmente ao longo destes dois anos. Os dados estão apresentados na Tabela V, mostrando naturalmente as condições de variação de operação neste sistema. Deseja-se enfatizar apenas para comentários e comparações futuras os valores de temperatura, vazão real e umidade dos gases, no tocante a sua variabilidade. Isto está especialmente evidenciado pelos valores de máxima e mínima, apesar dos coeficientes de variação não serem altos. Este fenômeno pode ser explicado pela sazonalidade. Quer dizer, nos períodos quentes, temos umidades e temperaturas mais altas nos gases, mas em contrapartida menor vazão real. Este desbalanço de vazão ocorre provavelmente pelo maior conteúdo de vapor nos gases. O desvio padrão e coeficiente de variação baixos são bem explicados pelo regime de temperaturas características do Rio Grande do Sul. Possuímos poucos

meses quentes e a maioria amenos ou frios, salientando que o ano de 1983 foi bastante rigoroso no tocante a baixas temperaturas.

A partir desta tabela, através do dado médio de lançamento de partículas, e análises de TRS no particulado conforme descrito no sub-item 4.5 "Composição do Particulado" foi calculada a taxa média de lançamento de TRS pelo particulado ($0,0027 \text{ kg H}_2\text{S}/\text{tAD}$) usada em outras partes deste trabalho.

4.2. Verificação estatística da variabilidade dos níveis de emissão de compostos de TRS nos gases e partículas em período amostral curto (Fevereiro 1984)

Historicamente, a RIOCELL, passou a monitorar recentemente (meados de 1982) os gases do tanque dissolvedor, apesar de terem sido feitas análises para dimensionamento do scrubber atual em 1975, já com preocupações ambientais. Em 1972, tinha-se iniciado um grande trabalho desenvolvido pela RIOCELL, que era o abaixamento das emissões em fontes maiores que eram elevadas. Isto, relativamente, tornava os valores emitidos pelo tanque dissolvedor insignificantes. Mas a entrada em operação de unidades anti-poluição tais como manuseio e queima dos gases do digestor e evaporação, oxidação do licor negro forte, eventualmente scrubbing alcalino nos gases do forno de cal, associados ao aprimoramento operacional, fizeram com que os níveis de emissão caíssem vertiginosamente. Como todo processo de instalação, aprendizado e maturação leva anos para se otimizar, o mesmo aconteceu com o atual Departamento de Controle Ambiental da Empresa, cujo nascimento coincide com as datas de implantação de sistemas de despoluição, trabalhando e assimilando com o passar dos anos as dificuldades e nuances de domínio das técnicas de controle de fontes poluidoras. Pode-se dizer numa figuração temporal, que a partir de 1982, iniciaram-se programas sistemáticos de avaliação de pequenas fontes, havendo anteriormente a isto algum que outro trabalho técnico preliminar. A partir de 1982, passou-se a fazer levantamentos anuais das fontes emissoras da fábrica, sendo que nestes levantamentos notou-se a importância da carga de emissão na chaminé do tanque dissolvedor, confrontada com as cargas das fontes maiores que a esta altura estavam otimizadas. Em meados de 1983 passou-se a monitorar descontinuamente com frequência diária esta fonte. Verificou-se alta variabilidade nos níveis de emissão ao longo dos dias e as cargas emitidas chegavam muitas vezes a sobrepujar às da chaminé do forno de cal. Aliado a estas preocupações estava o fato da dificuldade de monitoramento desta fonte por método de ampolas de absorção de H_2S devido a alta umidade e que devia então ser condensada. Mas visto este condensado ser alcalino, eram fortes as suspeitas de que as determinações realizadas em gás seco não expressavam a realidade.

Com base no exposto, programou-se em fevereiro de 1984 uma pesquisa onde procurar-se-iam elucidar todas as dúvidas, mapear emissões, sua variabilidade e distribuição nas fases água/gás seco. Além do mais, propôs-se a realizar teste de eficiência do elemento abatedor de gases mal-odorosos.

Foram realizados 40 grupos de análises cujos resultados estatísticos estão expressos nas Tabelas VI, VII e VIII. Dos quarenta conjuntos gerados, 6 conjuntos duplos (sistema de medição idênticos medindo entrada e saída do scrubber simultaneamente) foram usados para verificação de eficiência do scrubber. Quatro conjuntos foram descartados por perda de resultados por motivos diversos e/ou operações bruscas de parada da caldeira de recuperação. A cada dia amostral realizava-se cerca de 4 conjuntos de análises para verificar a variabilidade diária (tempo amostral = 1 dia). Esta variabilidade não provou ser significativa.

A Tabela VI mostra todos os dados que foram considerados para estatística.

A Tabela VII teve um dia amostral (5 conjuntos de dados) retirado e recalculados os dados novamente. Isto deveu-se ao dia pinçado ser altamente anormal em termos de emissões e foi separado para estudo na Tabela VIII.

A Tabela VIII estuda separadamente o dia amostral anômalo.

Ao observarmos a Tabela VI, que mostra todos dados colhidos durante o programa intensivo do mês de fevereiro, abordamos primeiramente os dados característicos de regime de lançamento dos gases à atmosfera, quais sejam vazão, umidade e temperatura. Como primeiro aspecto fundamental nota-se que as médias de temperatura e umidade dos gases são bem mais altas enquanto vazão real cai, evidenciando justamente a sazonalidade já prenunciada pelos dados da Tabela V. Igualmente, para um espaço amostral menor caem drasticamente os valores estatísticos de desvio padrão e coeficiente de variação. Segundo o exposto durante a explicação dos dados da Tabela V, esta sazonalidade, devido ao aquecimento maior ou menor do sistema completo é perigosa em termos de avaliações, p.ex. para fins de projeto. Hipoteticamente, se os dados fossem tomados num mês frio, seriam completamente diferentes em relação ao mês de fevereiro, em pleno verão.

No aspecto emissões de compostos de TRS, estudou-se, com o auxílio de equipamento montado exclusivamente para este fim (figura 1), a partição das emissões entre a fase gás seco e gasosa (ou fase de gotas em evaporação). Foi tomado todo cuidado para que o condensado recolhido tivesse o mínimo contato com o gás do qual foi separado. As leituras de gás seco eram feitas no local, enquanto o condensado era armazenado em frascos de vidro neutro e enviados ao laboratório sob refrigeração.

Foi bastante surpreendente a considerável parcela de TRS, encontrada nos condensados analisados pelo método do "Índice de Bromo". Estes continham em concentração mais compostos mal odorosos do que no gás seco. Isto até pode ser explicado facilmente, devido a natureza alcalina desta fase úmida (pH médio = 9,9) que é projetada pela chaminé, promovendo assim um fenômeno de combinação com os compostos de enxofre reduzido ácidos formando o sulfeto de sódio e mercapteto de sódio assim arrastados na fase líquida. Para este conjunto de dados as relações base concentração e carga foram:

Razões de distribuição

- a. Concentração = Vapor: Gás seco = 1,7:1,0
- b. Carga = Vapor: Particulado: Gás seco = 1,5:0,51:1,0

Estes dados logo evidenciam que se deve tomar extremo cuidado com o vapor alcalino emitido por estas chaminés.

Como mostrado na tabela em discussão, as emissões globais médias foram:

- a. Concentração gás seco + vapor = 25,5 ppm H_2S
- b. Carga gás + vapor = 0,0128 kg H_2S/tAD
- c. Carga total - gás seco + vapor + particulados = 0,0158 kg H_2S/tAD

Foram realizadas algumas análises de SO_2 para esta chaminé no programa integrado de emissões de fábrica em 1983, sendo que a emissão média resultou baixa: 3,5 ppm SO_2 conforme (método nº 6 - EPA).

Normalmente deve-se considerar que estes dados são o espelho de um sistema de emissões altamente variável devido aos desvios padrão e coeficientes de variação altos obtidos (CV=152,3% para concentração de H_2S no gás seco e CV=72,5% para concentração no vapor). A análise detalhada da

TABELA V - Regime de lançamento dos gases pela chaminé do tanque de dissolução de smelt
(20 conjuntos de dados obtidos mensalmente no período 1982-84)

PARÂMETRO	TEMPERATURA	VAZÃO STP (gás seco)	VAZÃO REAL	UMIDADE	TAXA DE EMISSÃO DE PARTÍCULAS	TAXA DE EMISSÃO DE PARTÍCULAS	EMIÇÃO DE TRS NAS PAR- TÍCULAS
Unidade de ex- pressão	°C	m ³ /h	m ³ /h	% v/v	kg/h	kg/tAD	como kg H ₂ S/tAD
Média (\bar{X})	82,5	18829,2	33782,4	32,7	6,9	0,23	0,0027
Desvio padrão (S)	11,6	5799,6	5562,9	9,8	2,6	0,07	0,0008
Coefficiente de variação (CV)	14,1	30,8	16,5	30,1	38,3	30,4	29,6
Máxima	107	26133,9	42540,7	45,2	12,7	0,34	0,0040
Mínima	62	4082,9	19066,36	15,1	2,9	0,09	0,0011

TABELA VI - Dados obtidos durante o programa intensivo de determinações na chaminé do tanque de dissolução de smelt (30 conjuntos de dados obtidos no mês de fevereiro de 1984)

PARÂMETRO	UNIDADE	VAZÃO STP (gás seco)	VAZÃO REAL	VAZÃO DE VAPOR CONDENSÁ- VEL STP	CONCENTRA ÇÃO NO GÁS SECO STP	CONCENTRA ÇÃO VAPOR CONDENSÁ- VEL STP	EMISSÃO NO GÁS SECO	EMISSÃO NO VAPOR CONDENSÁ- VEL STP	CONCENTRA ÇÃO TOTAL (GS+VC)	EMISSÃO TOTAL NA FASE GA- SOSA (GS+VC)	EMISSÃO TOTAL (GS+VC+P)	pH	TEMPE- RATURA
Unidade de expressão	% v/v	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	ppm H ₂ S v/v	ppm H ₂ S v/v	kgH ₂ S/ tAD	kgH ₂ S/ tAD	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ tAD	kg H ₂ S/ tAD	-	°C
Média (\bar{X})	46,9	11165,6	26223,6	7,2	9,4	15,7	0,0053	0,0078	25,5	0,0128	0,0158	9,9	97,4
Desvio pa- drão (S)	6,1	2531,8	3800,6	0,9	14,3	11,4	0,0069	0,0071	19,1	0,0098	0,0148	0,3	2,1
Coefficiente de variação (CV)	13,0	22,7	14,5	12,7	152,1	72,5	130,2	91,0	75,3	76,6	93,7	3,0	2,2
Máxima	58,9	15269,5	31845,0	8,9	59,6	51,5	0,0291	0,00310	79,2	0,0370	0,0410	10,7	100
Mínima	33,2	6862,9	19397,2	5,4	ND	4,4	ND	0,0020	6,3	0,0003	0,0014	9,4	93

GS - gás seco ; g = gás , l = líquido

VP - vapor condensável nas condições de amostragem

P - emissão devida ao TRS no particulado, baseada no dado médio obtido de 82/84 (=0,0027)

ND - não detectável nas condições da análise

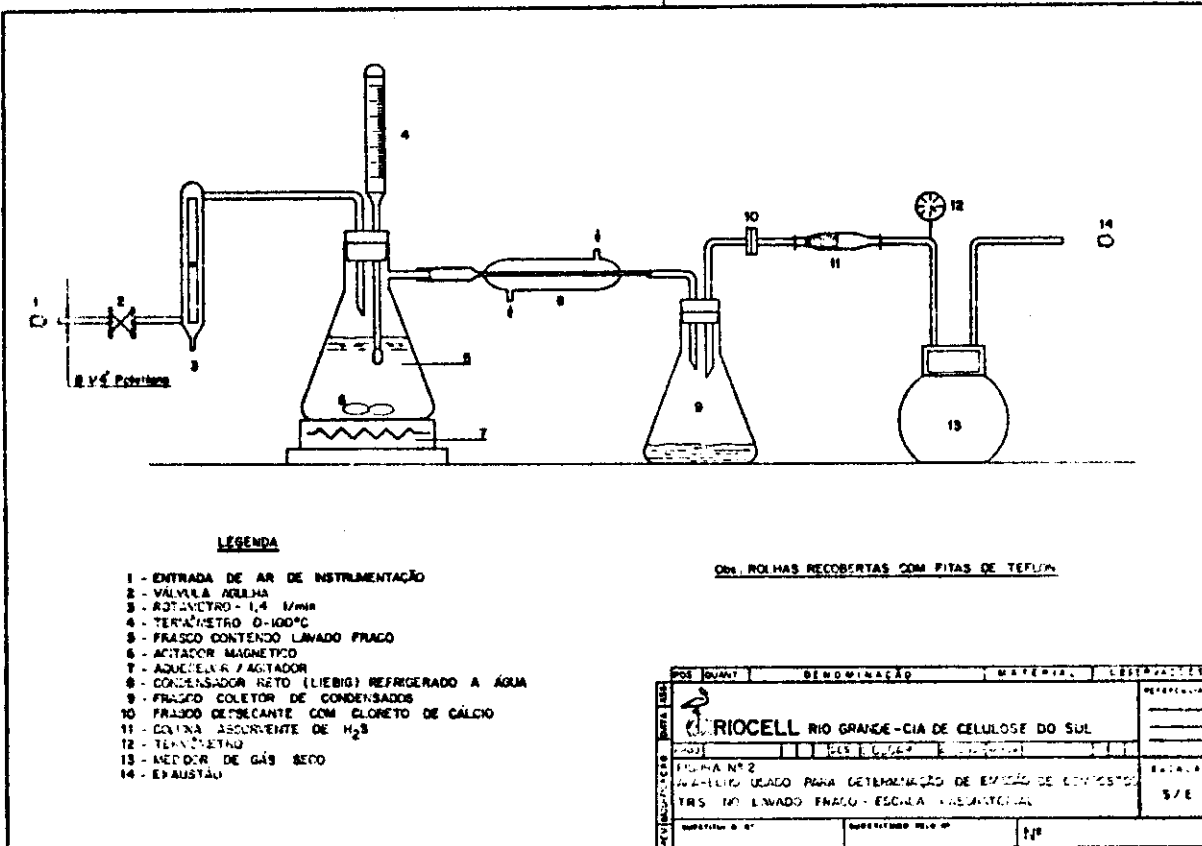
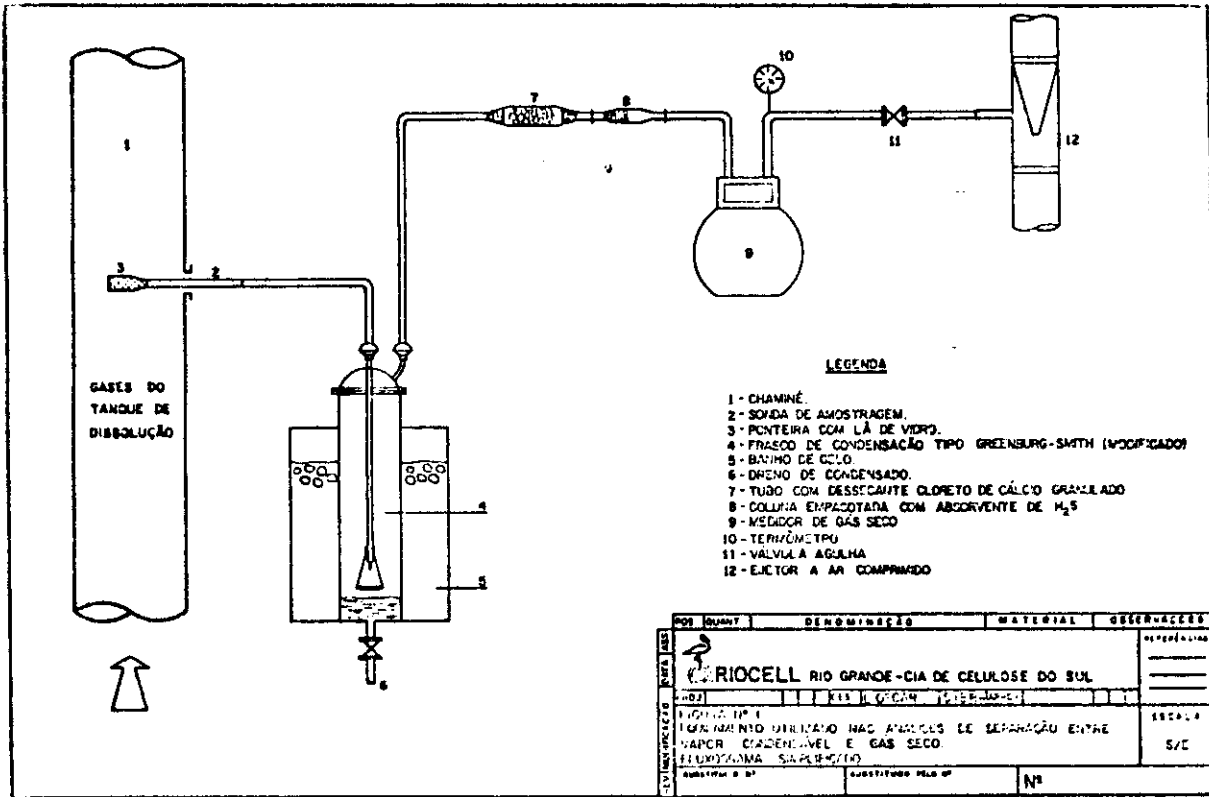


tabela geradora de dados mostrou que esta variação alta era devido principalmente a um dia amostral (09.02.84) onde as emissões globais mostraram-se anormalmente altas. Neste dia, como de praxe, foram realizados conjuntos de análises, mas todos evidenciaram emissões acima das usualmente encontradas. Para fins de trabalho estatístico mensal, todos os dados devem ser levados em consideração, mesmo que certo espaço amostral fuja muito da normalidade, mas resolveu-se tabular novo quadro, fazendo assim a estatística das emissões que usualmente apareciam, salientando que isto significaria o pinçamento de um fenômeno que contribui com 17% no espaço amostral global (30 conjuntos), mas apenas 6% se considerarmos o número de dias analisados no mês (18 dias).

Para tanto foi montada a Tabela VII, nomeada de dados usuais de emissão.

No aspecto umidade dos gases, vazão, pH e temperatura, a retira da deste dia amostral anômalo nada influenciou, se compararmos as Tabelas VI com a VII. O que ocorreu verdadeiramente foi a queda da emissão de H_2S expressa como concentração no gás seco (de 9,4 ppm H_2S para 3,1 ppm H_2S) refletindo-se igualmente na carga emitida. Curiosamente os dados da emissão na fase úmida mantiveram-se quase inalterados. Isto evidenciou que no dia amostral houve substancial variação na fase de gás seco. Isto será estudado através da Tabela VIII.

Esta alteração drástica alterou também os perfis de distribuição de emissão, que ficaram assim:

Razões de distribuição

- a. Concentração = Vapor: Gás seco = 4,8:1,0
- b. Carga = Vapor: Particulado: Gás seco = 3,2:2,9:1,0

Logo, o dia amostral anômalo ocultou o que usualmente acontece, ou seja, o vapor carrega, nestas faixas de emissão, 4,8 vezes mais compostos TRS que o gás seco em concentração, e comparados em carga, vapor e particulado compartilham razões de aproximadamente cerca de 3 vezes mais (cada um) compostos de TRS que o gás seco.

Obviamente os valores de emissão usuais, portanto são mais baixos:

- a. Concentração nos gases = 18,1 ppm H_2S
- b. Carga nos gases = 0,0104 kg/tAD
- c. Carga total (gases + particulado) = 0,0131 kg/tAD

Na análise da Tabela VIII, cujo conjunto de dados provinha de um espaço amostral anômalo, nada é evidenciado de anormal nos dados característicos de umidade, vazões e temperatura em relação aos dados restantes do programa. Mas observação detalhada das variáveis emissão pelo gás seco, emissão pela fase vapor e pH mostram que:

- a. A emissão pelo gás seco aumentou drasticamente
- b. A emissão pela fase líquida se manteve
- c. O pH caiu (usualmente 10, caindo para 9,7)

A análise destas três variáveis em conjunto pode levar à elaboração de algumas hipóteses, tais como:

- a. irregularidades na queima da camada, gerando descargas irregulares pelas canaletas de smelt e aumentando a violência no tanque de dissolução associado com abaixamento do pH no vapor devido à evolução maior de algum gás ácido provindo da fornalha (SO_2) e/ou,
- b. alta emissão devido a problemas diversos no tanque de dissolução gerando altos valores de TRS que a fase vapor não pôde absorver devido já ter sua capacidade de absorção saturada, o que parece provável vis

to ter-se elevado desproporcionalmente o conteúdo de TRS do gás seco em relação à fase úmida que permaneceu constante.

Isto gerou uma inversão nos perfis de distribuição das emissões nas fases, tornando o gás seco como maior fonte emissora.

Razões de distribuição

a. Concentração = Vapor: Gás seco = 0,6:1,0

b. Carga = Vapor: Particulado: Gás seco = 0,4:0,2:1,0

4.3. Determinação da eficiência operacional do sistema de lavagem de gases existente

As determinações de eficiência operacional do scrubber da chaminé do tanque de dissolução de smelt seriam bastante facilitadas se houvesse possibilidade do uso do "by-pass" existente no sistema (conforme mostrado na Figura 3 - Página 19). Isto possibilitaria que, a partir de um mesmo ponto de amostragem pós-scrubber se pudesse determinar os dados analíticos, simplesmente operando este "by-pass". Visto ter sido impossível operar os comandos do "by-pass" devido ao seu emperramento total, perdeu-se assim a oportunidade na época do programa de realizarem-se análises de eficiência de abatimento de particulados, visto as condições pré-scrubber não serem favoráveis à instalação de um aparelho complexo como o é o analisador isocinético de particulados.

As determinações de eficiência operacional do scrubber no tocante a emissão de gases pôde ser feita graças à duplicação do equipamento utilizado para as análises anteriores, pois é simples e facilmente montável (Vide Figura 1).

O scrubber possui as conformações gerais mostradas na Figura 4 - Página 19, sendo operado normalmente com os chuveiros aspergindo lavado fraco, previamente resfriado por trocador de calor, até cerca de 40°C. A vazão total de lavado não pôde ser medida, mas estima-se ser de 150 l/mín.

Foram realizadas três experiências no scrubber operando normalmente com lavado fraco em dias diferentes, duas experiências substituindo-se o lavado por água fresca e finalmente uma experiência adicionando solução de NaOH a pH=13,4, que era um pH próximo ao do lavado usado. As amostragens eram realizadas simultaneamente, sendo que um operador colhia dados antes do scrubber e o outro após o equipamento.

Os valores médios de entrada e saída dos gases e emissões estão expressos nas Tabelas IX, X e XI. Salienta-se que no aspecto geral foram planejadas três análises em dias diferentes para cada variação concebida. As experiências com lavado fraco foram as primeiras realizadas e o cronograma cumprido. As experiências com água fresca foram tão similares que julgou-se desnecessário realizar a terceira, enquanto realizou-se somente uma análise com solução de NaOH, devido a extrema dificuldade de dosar soda concentrada em linha, pois tinham-se válvulas inadequadas. Mesmo assim, os resultados com solução de NaOH não foram animadores para se tentar sanar os problemas existentes.

A seguir passaremos a discutir alguns aspectos interessantes de cada conjunto de experiências para o sistema avaliado:

a. Eficiência do scrubber com lavado fraco -

Os valores médios e eficiências estão mostrados na Tabela IX. Visto nas eficiências o importante ser o abatimento de emissão total, este é expresso como sendo "Emissão Total na Fase Gasosa(CS+VC)" da tabela expressa como kg H₂S/tAD. A eficiência média foi de 75,3% de abatimento. Deve-se notificar que este valor médio é derivado de três experiências cujas eficiências foram muito díspares. Estas foram de 85,1%, 73,5% e 65,6%.

TABELA VII - Dados obtidos durante o programa intensivo de determinações na chaminé do tanque de dissolução de smelt (24 conjuntos de dados obtidos no mês de fevereiro de 1984 após separação de dados de um dia amostral a normalo - Tabela de dados usuais)

PARÂMETRO	UMIDADE	VAZÃO STP (gás seco)	VAZÃO REAL	VAZÃO DE VAPOR CONDENSÁVEL STP	CONCENTRAÇÃO NO GÁS SECO STP	CONCENTRAÇÃO NO VA- POR CONDEN- SÁVEL	EMIÇÃO NO GÁS SECO STP	EMIÇÃO NO VAPOR CON- DENSÁVEL STP	CONCENTRA- ÇÃO TOTAL (GS+VC)	EMIÇÃO TOTAL NA FASE GA- SOSA (GS+VC)	EMIÇÃO TOTAL (GS+VC+P)	pH	TEMPE- RATURA
Unidade de expressão	% v/v	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	ppm H ₂ S v/v	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ tAD	kg H ₂ S/ tAD	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ tAD	kg H ₂ S/ tAD	-	°C
Média (X)	47,0	11368,9	26694,9	7,4	3,1	15,0	0,0025	0,0079	18,1	0,0104	0,0131	10,0	96,7
Desvio padrão (S)	6,2	2700,9	4086,5	0,9	3,3	12,5	0,0031	0,0079	12,4	0,0083	0,0091	0,3	2,3
Coefficiente de variação (CV)	13,2	23,8	15,3	12,2	107,9	83,0	124,0	100,0	68,5	80,1	69,5	3,4	2,4
Máxima	58,9	15269,5	31845,0	8,9	15,7	51,2	0,0003	0,0314	54,2	0,0334	0,0374	10,7	100
Mínima	33,2	6862,9	19397,2	5,4	ND	4,4	ND	0,0002	6,3	0,0030	0,0041	9,4	93

GS - gás seco , g = gás , l = líquido
 VP - vapor condensável nas condições da amostragem
 P - emissão devida ao TRS no particulado, baseada no dado médio de 82/84 (=0,0027)
 ND - não detectável nas condições de análise

TABELA VIII - Dados anômalos obtidos durante o programa intensivo de determinações na chaminé do tanque de dissolução de smelt (cinco conjuntos de dados obtidos no dia 09.02.1984 iguais a um dia amostral)

PARÂMETRO	UMIDADE	VAZÃO STP (gás seco)	VAZÃO REAL	VAZÃO DE VAPOR CONDENSÁVEL STP	CONCENTRAÇÃO NO GÁS SECO STP	CONCENTRAÇÃO NO VA- POR CONDEN- SÁVEL	EMIÇÃO NO GÁS SECO STP	EMIÇÃO NO VAPOR CON- DENSÁVEL STP	CONCENTRA- ÇÃO TOTAL (GS+VC)	EMIÇÃO TOTAL NA FASE GA- SOSA (GS+VC)	EMIÇÃO TOTAL (GS+VC+P)	pH	TEMPE- RATURA
Unidade de expressão	% v/v	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	ppm H ₂ S v/v	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ tAD	kg H ₂ S/ tAD	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ tAD	kg H ₂ S/ tAD	-	°C
Média (X)	46,5	10352,5	24338,5	6,7	32,8	18,6	0,0166	0,0073	51,9	0,0255	0,0282	9,9	98,8
Desvio padrão (S)	6,3	1621,4	1277,4	0,8	17,2	5,1	0,0109	0,0020	19,6	0,0096	0,0123	0,1	1,2
Coefficiente de variação (CV)	13,5	15,7	5,3	11,8	52,5	27,5	65,5	27,7	37,7	42,5	43,6	1,0	1,2
Máxima	53,5	13007,6	25788,2	7,4	59,6	27,5	0,0291	0,0099	58,1	0,0297	0,0324	9,8	100,0
Mínima	35,6	8562,8	22921,0	5,4	13,4	11,8	0,0077	0,0037	23,6	0,0115	0,0142	9,7	97,0

GS - gás seco , g = gás , l = líquido
 VP - vapor condensável nas condições de amostragem
 P - emissão devida ao TRS no particulado, baseada no dado médio de 82/84 (0,0027)

TABELA IX - Avaliação da eficiência do scrubber do tanque de dissolução de smelt (Média de 3 conjuntos de análises usando lavado fraco com pH=13,1 como líquido de "scrubbing")

PARÂMETRO	UNIDADE	VAZÃO STP (gás seco)	VAZÃO REAL	VAZÃO DE VAPOR CONDENSÁVEL STP	CONCENTRAÇÃO NO GÁS SECO	CONCENTRAÇÃO NO VAPOR CONDENSÁVEL STP	EMISSÃO NO GÁS SECO	EMISSÃO NO VAPOR CONDENSÁVEL STP	CONCENTRAÇÃO TOTAL (GS+VC)	EMISSÃO TOTAL NA FASE GASOSA (GS+VC)	pH	TEMPERATURA
Unidade de expressão	% v/v	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	ppm H ₂ S v/v	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ΔAD	kg H ₂ S/ΔAD	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ΔAD	-	°C
Média na entrada	49,1	11875,7	29828,6	8,6	30,7	30,0	0,0161	0,0154	61,6	0,0320	9,5	99,7
Média na saída	39,6	13782,2	29011,1	7,1	3,9	14,3	0,024	0,053	18,6	0,0075	9,9	95,0
Eficiência %	19,3			17,4	87,2	52,3	85,1	65,6	69,8	75,3		4,7

Obs. Salienta-se que as eficiências em cada conjunto foram muito díspares, indicando operação instável do scrubber (vide comentário no texto)

TABELA X - Avaliação da eficiência do scrubber do tanque de dissolução de smelt (Média de dois conjuntos de análises usando água fresca a mesma vazão que usada para lavado fraco)

PARÂMETRO	UNIDADE	VAZÃO STP (gás seco)	VAZÃO REAL	VAZÃO DE VAPOR CONDENSÁVEL STP	CONCENTRAÇÃO NO GÁS SECO	CONCENTRAÇÃO NO VAPOR CONDENSÁVEL STP	EMISSÃO NO GÁS SECO	EMISSÃO NO VAPOR CONDENSÁVEL STP	CONCENTRAÇÃO TOTAL (GS+VC)	EMISSÃO TOTAL NA FASE GASOSA (GS+VC)	pH	TEMPERATURA
Unidade de expressão	% v/v	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	ppm H ₂ S v/v	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ΔAD	kg H ₂ S/ΔAD	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ΔAD	-	°C
Média na entrada	43,6	13635,3	29890,8	7,9	25,0	19,4	0,0129	0,0072	45,0	0,0203	9,4	90
Média na saída	29,3	16551,9	28945,4	5,1	ND	6,5	0,0003	0,0017	7,2	0,0020	10,1	90
Eficiência %	32,8			35,4	98,0	66,5	97,7	76,4	84,0	90,1		0

Obs. Salienta-se que nas duas análises de eficiência usando água fresca houve homogeneidade de valores de eficiência

TABELA XI - Avaliação da eficiência do scrubber do tanque de dissolução de smelt (um conjunto de análises usando solução de NaOH a pH=13,4 como líquido de "scrubbing", a mesma vazão das determinações anteriores)

PARÂMETRO	UNIDADE	VAZÃO STP (gás seco)	VAZÃO REAL	VAZÃO DE VAPOR CONDENSÁVEL STP	CONCENTRAÇÃO NO GÁS SECO	CONCENTRAÇÃO NO VAPOR CONDENSÁVEL STP	EMISSÃO NO GÁS SECO	EMISSÃO NO VAPOR CONDENSÁVEL STP	CONCENTRAÇÃO TOTAL (GS+VC)	EMISSÃO TOTAL NA FASE GASOSA (GS+VC)	pH	TEMPERATURA
Unidade de expressão	% v/v	m ³ /h	m ³ /h	m ³ /h	ppm H ₂ S v/v	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ΔAD	kg H ₂ S/ΔAD	ppm H ₂ S v/v	kg H ₂ S/ΔAD	-	°C
Média na entrada	58,9	9404,8	28993,1	10,1	65,3	40,9	0,0243	0,0218	107,4	0,0468	10,0	99
Média na saída	30,6	14928,3	27107,9	4,9	3,6	17,5	0,0021	0,0046	21,6	0,0068	9,4	97
Eficiência %	48,0			51,4	94,5	57,2	91,4	78,9	79,9	85,5		2%

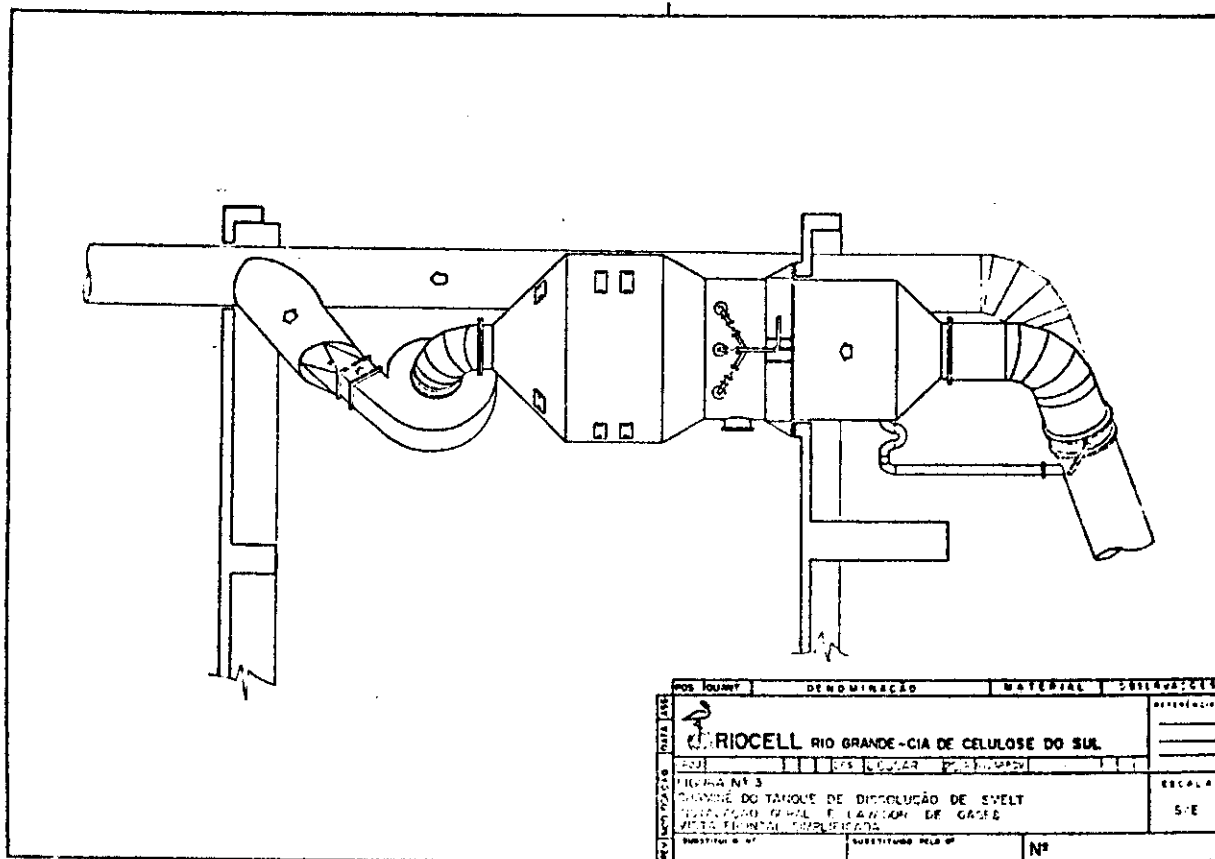
Obs. Somente foi possível um conjunto de análises, visto dificuldades encontradas para ajuste da concentração de NaOH na água, que era feita em linha por tentativa

LEGENDA:

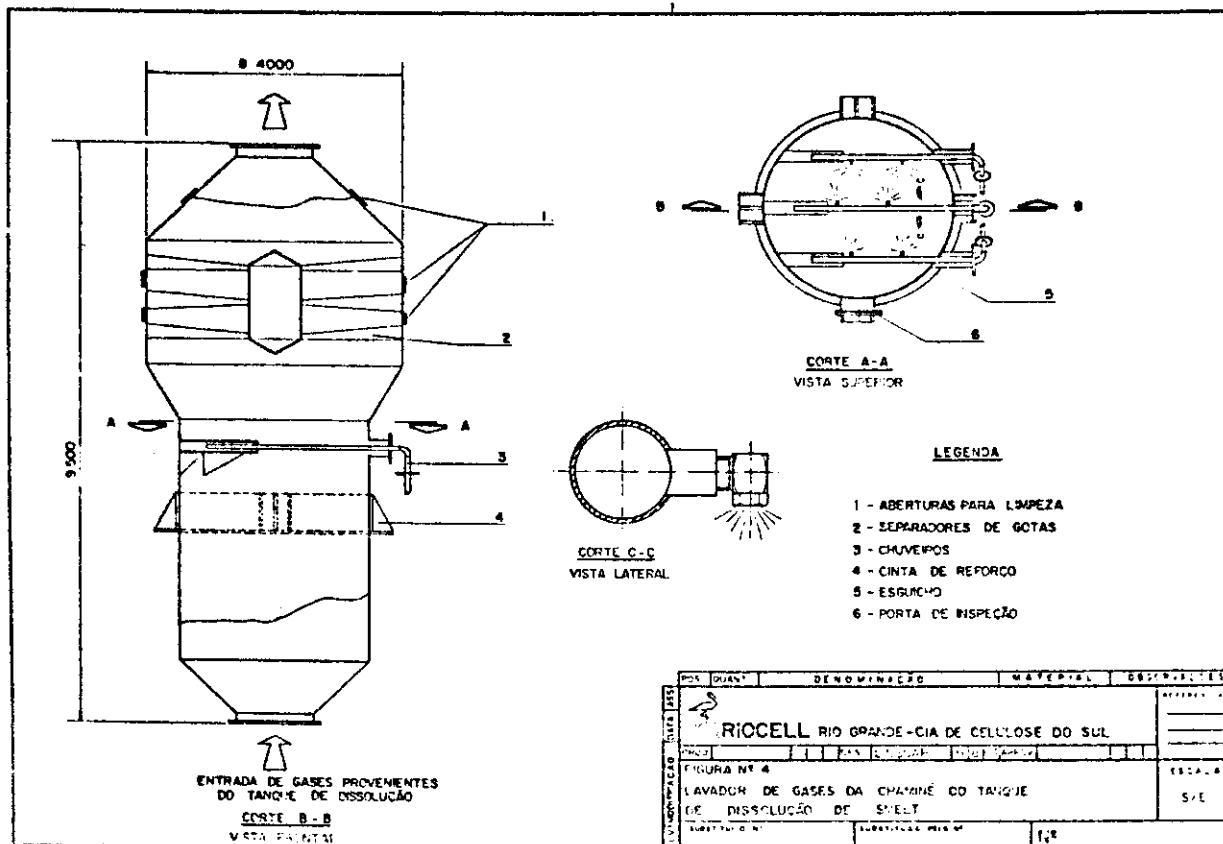
GS - Gás seco g - gás l - líquido

VC - Vapor condensável nas condições de amostragem

ND - Não detectável, considerando 0,5 ppm para efeitos de cálculo



PROJ. QUANT.	DENOMINAÇÃO	MATERIAL	OBSTACULOS
1	RIOCELL RIO GRANDE-CIA DE CELULOSE DO SUL		
FIGURA Nº 3	CHAMINÉ DO TANQUE DE DISSOLUÇÃO DE SWEET		ESCALA
	WASHER CHAMINÉ DE LAVAGEM DE GASES		5:1



- LEGENDA**
- 1 - ABERTURAS PARA LIMPEZA
 - 2 - SEPARADORES DE GOTAS
 - 3 - CHUVEIROS
 - 4 - CINTA DE REFORÇO
 - 5 - ESGUICHO
 - 6 - PORTA DE INSPEÇÃO

PROJ. QUANT.	DENOMINAÇÃO	MATERIAL	OBSTACULOS
1	RIOCELL RIO GRANDE-CIA DE CELULOSE DO SUL		
FIGURA Nº 4	LAVADOR DE GASES DA CHAMINÉ DO TANQUE DE DISSOLUÇÃO DE SWEET		ESCALA
			5:1

Isto evidencia operação irregular de tal tipo de equipamento, nestas condições. A eficiência no abatimento do vapor ou gotículas provou ser ruim por este equipamento (Umidade = 19,3% e vazão de vapor condensável = 17,4% de abatimento) mostrando que o aparelho não foi projetado para tal fim, visto na época do seu projeto não se suspeitava das propriedades carreadoras de compostos mal-odorosos no vapor e gotículas alcalinas. A eficiência no abatimento de temperatura dos gases é péssima (4,7%), pelos mesmos motivos expostos acima. As características de projeto são bem evidenciadas ao se verificar que a eficiência de remoção de TRS no gás seco, tanto em concentração, como em carga são razoavelmente boas (87,1% e 85,1%) respectivamente, gerando emissão de gás seco excelentes (\bar{X} =3,9 ppm H_2S e 0,024 kg H_2S / tAD) para os padrões da época do dimensionamento, mas apenas razoáveis para as condições atuais. Os valores que realmente diminuem sensivelmente a eficiência global do scrubber são as emissões via vapor e gotículas (14,3 ppm H_2S e 0,053 kg H_2S / tAD), além das operações irregulares evidenciadas pelas diferentes eficiências obtidas nas três experiências anteriormente citadas.

b. Eficiência do scrubber com água fresca -

As duas experiências foram realizadas nas mesmas condições de vazão que a do lavado fraco, visto que a bomba elevatória de lavado pode ser alimentada com água fresca. As duas experiências realizadas foram bastante homogêneas, sendo dispensada a terceira análise. Numa mesma linha de raciocínio usada para descrever o experimento com lavado fraco, pode-se dizer que a emissão total média é melhor abatida (90,1% de abatimento da emissão na fase gasosa - GS+VC), além da homogeneidade de abatimento. Esta homogeneidade, confrontada com a irregularidade do abatimento pelo lavado fraco pode levar à suspeita de que o próprio lavado seja fonte emissora que se torna importante à medida que valores de temperatura (mais especificamente por volatilização de compostos provenientes do lavado) associados com variações nas emissões pré-scrubber (em especial quando abaixam) alterando assim a eficiência global. Isto é traduzido por baixa eficiência comparada no abatimento de emissão de TRS no vapor e gotículas entre lavado e água fresca (52,1% e 66,5% respectivamente no tocante a concentração; 65,6% e 76,4% respectivamente no tocante a carga emitida). Isto pode ser explicado, visto que a água fresca nada tem a emitir, além do que, entrava com temperatura mais baixa que o lavado fraco (lavado a aproximadamente 40°C e água a aproximadamente 25°C). Visto as características do scrubber, as eficiências no abatimento de emissão no gás seco foram excelentes para água fresca (98% para concentração e 97,7% para carga) mas a eficiência global é piorada pelo abatimento da emissão no vapor e ainda assim são melhores do que com lavado fraco. As emissões de saída do scrubber foram "não detectável" em ppm H_2S no gás seco sendo considerado para efeito de cálculo igual a 0,5 ppm, visto a sensibilidade do método analítico ser 1 ppm, e 6,5 ppm H_2S no vapor e gotículas. Isto perfaz uma emissão total pelos gases de 7,2 ppm H_2S ou 0,0020 kg H_2S / tAD, valores aproximadamente 30% menores ao se trocar simplesmente o líquido de "scrubbing", mesmo que o aparelho abatedor não tenha sido projetado adequadamente para esse fim.

c. Eficiência do scrubber com solução de NaOH -

Visto as dificuldades anteriormente citadas para acerto de concentração da soda de adição ao scrubber realizou-se somente uma análise com o pH de solução aproximadamente igual ao do lavado fraco (13,4). A vazão era a mesma das outras condições, visto usar-se sempre a mesma bomba. Esta soda diluída em linha aqueceu-se consideravelmente, mas como devia passar por trocador de calor, adquiriu a mesma temperatura do lavado fraco. Deve-se notar que para esta análise houve um aumento substancial nas concentrações e cargas de TRS na entrada do scrubber, o mesmo acontecendo com a umidade dos gases. Neste caso a eficiência foi bastante boa na remoção de va-

por condensado (48%). Em termos de emissões, tivemos, por analogia com os experimentos com água fresca, boas remoções para o gás seco (94,5% em concentração e 91,4% em carga) sendo que para o vapor condensável as eficiências foram intermediárias entre as do lavado e água fresca (57,2% em concentração e 78,9% em carga) gerando uma eficiência de abatimento global de 85,5% na emissão total dos gases - GS+VC. As emissões finais foram respectivamente no gás seco (3,6 ppm H_2S e 0,0021 kg H_2S/tAD) e no vapor condensável (17,5 ppm H_2S e 0,0046 kg H_2S/tAD).

Salienta-se também que a experiência com $NaOH$ teve caráter de exclusão ou inclusão, pois somente se desse resultados excelentes, os testes seriam levados adiante. Isto porque o balanço de adição de $NaOH$ na Fábrica seria deslocado e isto geraria redefinições no mesmo.

4.4. Correlações lineares entre pares de variáveis

Embora houvesse a suposição de que o sistema do tanque dissolve dor fosse quase que independente de variáveis operacionais, procurou-se tentar correlações entre pares de variáveis onde uma variável era proveniente de análises de campo, em geral a emissão total nos gases, e a outra, retirada de um grupo de variáveis operacionais escolhidas arbitrariamente como de possível influência sobre o funcionamento do sistema do tanque de dissolução de smelt.

As variáveis de análise escolhidas foram:

1. Umidade dos gases na chaminé (%)
2. Vazão real dos gases na chaminé (m^3/h)
3. Concentração total de compostos de TRS (ppm H_2S)
4. Emissão total de compostos de TRS pelos gases (kg $H_2S/tAD \times 10^{-3}$)

As variáveis operacionais escolhidas para correlação foram:

5. Temperatura de saída do licor do evaporador cascata ($^{\circ}C$)
6. Densidade de saída do licor do evaporador cascata ($^{\circ}Be$)
7. Nível do tanque de mistura de cinzas dos precipitadores e licor preto forte (%)
8. Densidade do tanque citado acima (%) p/p
9. Densidade do licor para a fornalha ($^{\circ}Be$)
10. Temperatura do licor para a fornalha ($^{\circ}C$)
11. Pressão do licor para a fornalha (kgf/cm²)
12. Fluxo de licor para a fornalha (l/min) - Frente
13. Fluxo de licor para a fornalha (l/min) - Fundo
14. Taxa de distribuição de fluxo de licor (12/13)
15. Temperatura do óleo combustível ($^{\circ}C$)
16. Pressão do óleo combustível (kgf/cm²)
17. Fluxo de ar de carga ($Nm^3/h \times 1000$)
18. Fluxo de ar primário após aquecimento ($Nm^3/h \times 1000$)
19. Pressão do ar primário após aquecimento (mm H_2O)
20. Fluxo do ar primário ($Nm^3/h \times 1000$)
21. Posição da válvula de ar primário alto (%)
22. Pressão de ar primário alto (mm H_2O)
23. Fluxo superior do ar primário alto ($Nm^3/h \times 1000$)
24. Fluxo inferior do ar primário alto ($Nm^3/h \times 1000$)
25. Temperatura do ar secundário após aquecimento ($^{\circ}C$)
26. Pressão do ar secundário após aquecimento (mm H_2O)
27. Fluxo de ar secundário ($Nm^3/h \times 1000$)
28. Temperatura do ar terciário após aquecimento ($^{\circ}C$)
29. Pressão do ar secundário após aquecimento (mm H_2O)
30. Nível do tanque de dissolução (%)
31. Densidade no tanque de dissolução (kg/cm³)

32. Grau de redução de smelt (%)
33. Pressão da chaminé (mm H₂O)
34. Sólidos no licor preto (%) p/p
35. Densidade do licor verde (°Be) (2/2 h) - laboratório
36. Alkali total licor verde (g NaOH/l)
37. Densidade do licor verde (°Be) (1/1 h) - operação
38. Densidade do licor preto fraco (°Be)
39. pH do licor preto fraco
40. Δt entre t_{min} e t_{max} das canaletas de smelt (°C)
41. Canaleta com maior temperatura (°C)
42. Sólidos queimados totais (Relação Frente/Fundo) via integrador
43. Densidade do lavado fraco (°Be)
44. Alkali total no lavado fraco (g NaOH/l)

Estes dados geraram uma matriz de 24x44 para correlação onde as linhas eram o número de dados coletados e colunas eram as variáveis analisadas.

Num segundo grupo de dados foram correlacionados entre si todas as variáveis analisadas por analisador isocinético de partículas no período 82-84. São elas:

1. Temperatura dos gases (°C)
2. Umidade percentual dos gases (% v/v)
3. Vazão real dos gases (m³/h)
4. Taxa de emissão de partículas (kg/h)
5. Concentração de partículas (g/m³)

Dentre os pares de variáveis correlacionadas pôde-se escolher algumas que operacionalmente podem significar alguma influência sobre o desempenho do Tanque de Dissolução de Smelt, sua exaustão e que podem tentar ser explicadas ou ficam evidenciadas como variáveis a serem pesquisadas. Os níveis de significância estatística levados em consideração foram aqueles menores que 0,05%, visto o sistema de tanque dissolvidor possuir um razoável grau de independência em relação à operação direta da fornalha.

Para fins de descrição e discriminação das equações escolhidas adotaremos os seguintes critérios simbólicos:

- r - grau de correlação
 y - variável causadora provável
 x - variável consequência
 Equação geral $y = A_1 + B_1x$

Exemplo:

a. Fluxo de licor para fornalha (ℓ/mín)-Fundo=46,56-0,08 x Emissão de compostos TRS pelos gases (kg H₂S/tAD) x 10⁻³
 $r = -0,704$

Lista de equações selecionadas

a. Vazão real dos gases na chaminé (m³/h)= 47164,01 - 435,78 x Umidade dos gases na chaminé (%)
 $r = 0,662$

b. Pressão do licor para a fornalha (kg/cm²) = 111,68 + 0,0003 x Vazão real dos gases na chaminé (m³/h)
 $r = 0,941$

c. Fluxo de licor para a fornalha (ℓ/mín)-Fundo = 798,81 - 0,01 x Vazão real dos gases na chaminé (m³/h)
 $r = -0,685$

d. Taxa de distribuição de licor = $87,40 + 0,009 \times \text{Vazão real dos gases na chaminé (m}^3/\text{h)}$
 $r = 0,842$

e. Nível do Tanque de dissolução (%) = $32,09 - 0,0008 \times \text{Vazão real dos gases na chaminé (m}^3/\text{h)}$
 $r = 0,674$

f. Densidade do lavado fraco (°Be) = $3,37 - 0,00007 \times \text{Vazão real dos gases na chaminé (m}^3/\text{h)}$
 $r = 0,854$

g. Densidade do licor verde (°Be) 1/1 h - operação = $117,89 + 2,43 \times \text{Concentração total de compostos TRS (ppm H}_2\text{S)}$
 $r = 0,805$

h. Densidade de saída do licor do evap. cascata = $35,09 - 0,05 \times \text{Emissão total de compostos TRS (kg H}_2\text{S/tAD)} \times 10^{-3}$
 $r = 0,695$

i. Fluxo de licor para a fornalha (ℓ/mín)-Fundo = $528,78 - 6,35 \times \text{Emissão total de compostos TRS (kg H}_2\text{S/tAD)} \times 10^{-3}$
 $r = 0,704$

j. Taxa de distribuição de fluxo de licor = $288,63 + 3,47 \times \text{Emissão total de compostos TRS (kg H}_2\text{S/tAD)} \times 10^{-3}$
 $r = 0,670$

l. Densidade do licor verde (°Be) - 1/1 h - operação = $125,84 + 3,68 \times \text{Emissão total de compostos TRS (kg H}_2\text{S/tAD)}$
 $r = 0,815$

m. Densidade do lavado fraco (°Be) = $1,74 - 0,028 \times \text{Emissão total de compostos TRS (kg H}_2\text{S/tAD)} \times 10^{-3}$
 $r = 0,680$

Como citado anteriormente, correlacionaram-se dados de análise obtidos em 20 análises de particulados na chaminé no período de 1982-1984. Obtiveram-se as seguintes correlações dos dados de análise a níveis de 0,05%.

n. Umidade dos gases na chaminé (%) = $-33,12 + 0,82 \times \text{Temperatura dos gases da chaminé (°C)}$
 $r = 0,754$

o. Concentração de partículas nos gases (g/m³) = $1,19 + 0,02 \times \text{Temperatura dos gases da chaminé (°C)}$
 $r = 0,815$

p. Concentração de partículas nos gases (g/m³) = $-0,24 + 0,02 \times \text{Umidade dos gases (%)}$
 $r = 0,877$

4.5. Experimentos laboratoriais com lavado fraco

Usualmente o lavado fraco utilizado na RIOCELL possui 5,1 g Na₂S/l, sendo determinado rotineiramente através de método argentimétrico clássico para licores de processo com titulação ao ponto final condutivimétrico.

Como exposto no item referências bibliográficas, tanto a NCASI⁷, como EPA^{7,8} citam poder haver emissão devido ao uso de lavado fraco para lavagem dos gases do tanque dissolvedor. Citam ainda que torna-se necessário o estudo desta influência.

Para tanto, procedeu-se uma experiência laboratorial simples, cujo fluxograma é mostrado na Figura 2. O experimento consistiu basicamente em verificar a volatilização de compostos de TRS provindos do lavado, aquecê-lo rapidamente dentro de uma variação de temperatura onde a tempera

turainicial está levemente abaixo da do lavado normal e a temperatura final é aproximadamente a da chaminé do tanque dissolvedor.

Foram especificadas as seguintes condições para o experimento:

- Volume de lavado fraco usado: 500 ml
- Concentração de Na_2S no lavado: 5,1 g/l
- pH do lavado: 13,1
- Gás de arraste: ar de instrumentação
- Detetor de H_2S no gás seco: coluna absorvente
- Detetor de TRS no condensado: Índice de Bromo IPT

TABELA XII - Dados coletados

FASE	VOLUME INTEGRADO (ℓ)	TEMPERATURA °C	LEITURA NA COLUNA ABSORVENTE (mm) Fator = $35mm^3 H_2S/mm$	TEMPO DE AQUECIMENTO (min)	
A	INÍCIO V = 0	27	zero mm		Fórmula de cálculo da emissão de H_2S pelo gás seco nas condições de análise Emissão = $\frac{\text{Fator} \times \text{Leitura}}{\text{Volume de gás integrado}}$
B	V = 17	42	* 1 mm	→ 5 min	
C	V = 58	92	** 2 mm	→ 10 min	
D	V = 32	97	3 mm	→ 3 min	
E	V = 30	97	4 mm	→ 5 min	
	$\Sigma = 137 \ell$	$\Delta = 70^\circ C$	$\Sigma = 10 mm$	$t = 23 min$	

* Início de detecção de emissão = 42°C

** Início de aparecimento de condensado a 60°C

O experimento nitidamente evidenciou que há emissão pelo lavado fraco já iniciando entre 27°C e 42°C, sendo sensível no gás seco. Neste intervalo, foram colhidos 50 ml de condensados que também foi analisado para TRS. Os cálculos efetuados foram baseados em emissão de H_2S (em peso) por volume de lavado fraco. Para estas condições laboratoriais de variação de temperatura de 70°C em 23 minutos obtivemos os seguintes resultados:

- Quantidade TRS no condensado: 0,6 mg H_2S/ℓ de lavado fraco
- Quantidade TRS no gás seco: 1,8 mg H_2S/ℓ de lavado fraco
- Quantidade TRS total: 2,4 mg H_2S/ℓ de lavado fraco

Com estes dados laboratoriais, procurou-se estimar o que poderia ocorrer no sistema operacional do tanque dissolvedor.

Considerando-se que a vazão aproximada do lavado no scrubber seja 150 ℓ/min e usando-se os dados de vazão da Tabela V temos:

$$150 \ell/min \times 2,4 mg H_2S/\ell = 360 mg/min = 21,6 g H_2S/h$$

$$21,6 g H_2S/h \div 11500 m^3/h = 1,88 \times 10^{-3} g H_2S/m^3 = 1,2 ppm H_2S \text{ v/v}$$

seriam emitidos pelo lavado que adentra o scrubber.

Efetuada esta mesma estimativa para todo lavado fraco que entra no tanque dissolvedor:

Vazão de lavado = 1500 ℓ/min, logo para a mesma vazão de chaminé, o valor total de emissão pelo lavado nesta estimativa seria 12,4 ppm H_2S .

Ao compararmos estes valores com os dados médios na prática para o balanço do scrubber (Tabela IX) veremos que percentualmente esta contribuição poderia significar no mínimo 18% da emissão pré-scrubber, já devidamente descontado a emissão do lavado no próprio equipamento abatedor, e 6% na emissão após scrubber, expressos como concentração.

A comparação entre os dados laboratoriais e os fenômenos que acontecem no sistema real podem levar a uma visualização mínima do que acontece, visto o tanque de dissolução ser turbulento e o espalhamento do lavado nos chuveiros do scrubber gerarem maiores condições de evaporação, arraste e emissão de gotículas que o experimento laboratorial realizado. Todavia acredita-se que através deste se possa ter uma idéia de qual é a ordem de grandeza do fenômeno operacional, sendo que de acordo com outras condições, não confirma a citação de Jones¹³ como sendo desprezível, já que nas condições de laboratório obteve-se emissão de ordem significativa.

4.6. Composição do particulado

TABELA XIII - Composição do particulado emitido pela chaminé do tanque de dissolução de smelt da RIOCELL

COMPONENTE	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL p/p
Na_2CO_3	97,26
TRS como Na_2S (inclui Na_2S , $NaSH$, $MeSNa$)	2,74
$NaOH$	zero

Como adendo às observações realizadas, foi efetuada uma análise do particulado coletado nas análises específicas para se verificar especialmente o conteúdo de TRS ligado à matéria sólida emitida pela chaminé.

Os compostos de TRS foram examinados após secagem de alíquota em estufa a 103-105°C e diluição quantitativa. Realizava-se após a técnica do "Índice de Bromo"⁶, pois assim obtém-se titulação dos sais de sulfeto de sódio, hidrosulfeto de sódio e mercapteto de sódio que podem ser eventualmente retidos. Estas análises repetiram-se ao longo de 4 análises de particulados realizadas no período de 1984, sendo que o teor de compostos de TRS revelou-se constante.

As análises de Na_2CO_3 e $NaOH$ foram realizadas conforme técnica usual de titulação de licores do processo. O $NaOH$ não foi encontrado como tal em nenhuma análise. O Na_2CO_3 era, como esperado, o composto principal.

5. Discussão dos resultados e conclusões

Pode-se ao fim deste trabalho enumerar uma série de conclusões, comentários; tecer algumas hipóteses e em especial tentar apontar soluções para o abatimento de emissões da chaminé do tanque dissolvedor, sendo que alguns dados obtidos, linhas de raciocínio e trabalho analítico aqui descritos podem ser aplicáveis, para elucidação e melhoria de outras chaminés de tanques de dissolução de smelt.

A seguir passamos a discutir em tópicos os principais resultados e conclusões:

- a. É importantíssimo o conhecimento da quantidade de emissão de

compostos de TRS gerada nas três fases estudadas (gás seco/vapor/particulado). Sendo o sistema gasoso na sua fase líquida por excelência alcalino, devido ao carreamento de Na_2CO_3 , este serve como absorvente natural dos compostos de TRS, sendo que neste trabalho as emissões usuais indicaram razões de partição até 5:1 em relação ao gás seco. O próprio particulado, quando dissolve-se no líquido de "scrubbing", auxilia na remoção de compostos de TRS, visto ser basicamente Na_2CO_3 . Mas deve haver muito cuidado com o manuseio deste particulado, pois se for acidificado por motivos diversos gerará evolução de TRS pela reação do Na_2S presente. Da mesma forma, fenômenos de acidificação constantes ou esporádicos farão esta evolução, assim gerando o deslocamento da carga de TRS do vapor para o gás seco.

b. A emissão no gás seco é, em geral, baixa, podendo ser abatida facilmente com água ou solução aquosa alcalina se houver aumento da mesma devido a acidez permanente ou esporádica (p.ex. por evolução de gases ácidos arrastados da fornalha). Estes mecanismos de acidez nestes gases não são bem esclarecidos, mas é certo que em emissões altas estas ficam na sua maior parte no gás seco, permanecendo a fase vapor com sua carga inalterada, dependendo do pH do sistema gasoso.

c. No tocante à variabilidade do regime de emissões, numa base diária elas parecem ser razoavelmente estáveis, mas em base mensal são extremamente variáveis. Alguns fatores que parecem contribuir para isto e que não podem ser mensurados são as instabilidades de camada nas fornalhas, gerando "pedras" e descarga irregular pelas bicas de smelt, que por sua vez geram turbulência ou entrada de gases ácidos no tanque de smelt. Estas variáveis, a princípio não medidas, podem ser mensuradas pela quantidade relativa de dregs formado em relação à quantidade de licor queimado.

d. As correlações mostraram alguns fatos interessantes que podem valer a pena ser estudadas e/ou incluídas como cuidados no projeto de sistemas de controle de emissões mal odorosas. No tocante ao sistema de controle em si, mostrou-se que as variáveis "Tiragem", "Temperatura" e "Umidade" dos gases estão intimamente ligados às emissões globais, estando as gasosas evidenciadas pelas descrições dentro do trabalho e os particulados emitidos pelas correlações a, n, o, p alfabetadas no item 4.4. Uma outra correlação interessante está nas relações de fluxo de licor do bico aspersor de fundo da fornalha (que asperge contra a parede das bicas de smelt) e a vazão e emissão dos compostos de TRS. Estas relações são também existentes ao se analisar a taxa de distribuição entre os dois bicos aspersores de licor da fornalha. Na operação direta do tanque dissolvidor existe correlação razoável para as variáveis "Densidade" do licor verde e lavado fraco versus vazão e emissão global dos compostos de TRS.

e. No caso de uso do lavado fraco como líquido de "scrubbing", este não é recomendável, visto que quando as emissões são baixas, a emissão pelo lavado fraco torna-se relativamente respeitável, piorando a eficiência do scrubber e possivelmente emitindo compostos orgânicos do enxofre reduzido.

f. Os testes de eficiência do scrubber para abatimento de gases revelaram que o uso de lavado fraco gerava eficiências variáveis, provavelmente pelos motivos descritos em d, dando eficiência de 75,3% no abatimento global. O uso de água fresca como líquido de lavagem revelou-se bem mais eficiente, chegando a abater 98% da emissão de gás seco e 90% da emissão global. Resultados similares foram obtidos com soluções de soda. As eficiências globais foram prejudicadas principalmente pela incapacidade do scrubber abater a fase água (ou gotículas), visto não ter sido projetado para tal fim.

g. No aspecto projeto de scrubber para tal sistema emissor de TRS, deve-se levar também em consideração os fenômenos de sazonalidade cli

mática. Se for o caso, ter em mente que sistemas abatedores de particulados tão somente não abatem compostos gasosos de TRS. Citamos ainda que atualmente existem três linhas de scrubbers interessantes e econômicos a serem estudados para cada caso:

- Os scrubbers empacotados com chuveiros de alta vazão com ou sem recirculação e com uso de abatedores de névoas recomendados pela EPA¹⁰.
- Uma variação do primeiro, mas com trocador de contato indireto interno usado na Escandinávia para recuperação de calor.
- O scrubber Teller-Paprican^{4,21}, usando remoção por carvão ativado e destruição do TRS por termo-oxidação com consequente reciclo do carvão.

Cita-se que é importante conhecer os coeficientes de partição dos compostos de TRS nos gases para se decidir que scrubber projetar. Parece-nos que o melhor seria condensar a água, retirando-a do sistema através de abatedores de névoa de alta eficiência, visto carregarem alta quantidade de TRS. Pode-se, por segurança, colocar um estágio primário de solução aquosa cáustica de baixa vazão para prevenção de inversão de coeficientes gás/vapor.

h. É curioso mencionar que os painéis de percepção de odor realizados pela EPA indicam que nem sempre a maior emissão em concentração gera a maior percepção de odor, podendo haver até o contrário. Isto pode ser devido às diferentes composições dos compostos de TRS de cada fonte particular. Para tanto, é necessária a quantificação cromatográfica dos gases.

i. Nossa situação atual frente aos dados emitidos pela NCASI e EPA situam-nos nos limites inferiores dos dados de fábricas americanas, porém estudos para aperfeiçoamento do sistema de abatimento de emissões estão avançados após as descobertas feitas pelas agências americanas e esta pesquisa.

6. Referências bibliográficas

1. AUSTIN, R.R. Sampling and analysis of pulp mill gases for sulfur compounds. Tappi, Atlanta, 54(6): 977-80, June 1971.
2. BARTON ITT PROCESS INSTRUMENTS AND CONTROLS. Pulp and Paper Titrator Model 400 Monterey Park, s.d. 30p.
3. BLOSSER, Russel O. Miscellaneous sources and trends in kraft emission control: overview. Tappi, Atlanta, 55(8):1189-91, Aug. 1972.
4. CANCEL puts a Paprican system in its Flakt Modo scrubber. Pulp & Paper Canada, Montreal, 80(10): 55, Oct. 1979.
5. CARDFELT, Marie & STEEN, Bengt. Some parameters governing the emission of hydrogen sulphide from lime kilns. Svensk Papperstidning, Stockholm, 79(12):382-8, Sept. 1976.
6. DANILAS, R.M. & BUGAJER, S. Tratamento do condensado secundário da evaporação. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CELULOSE E PAPEL, 3.º CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 16., São Paulo, 1983. Trabalhos técnicos. São Paulo, 1983. v.2 p.633-42.
7. EUA Environmental Protection Agency. Atmospheric emissions from the pulp and paper manufacturing industry. Cincinnati, 1973. 126p. (EPA 450/1-73-002, Sept. 1973).
8. EUA Environmental Protection Agency. Environmental pollution control pulp and paper industry. Part I. Air. Cincinnati, 1976. p.12-1-12-4.

9. EUA National Council of the Paper industry for Air and Stream Improvement. Factors affecting emission of odorous reduced sulfur compounds from miscellaneous kraft process sources. New York, 1972. 24p. (Atmospheric Quality Improvement Technical Bulletin, 60).
10. FLUE gas scrubbing for gaseous emissions. In. EUA Environmental Protection Agency. Environmental pollution control pulp and paper industry. Part I. Air. Cincinnati, 1976. p.10-56-10-73.
11. HERRERA, Jorge. Testemunho pessoal de informações obtidas durante curso desenvolvido pela UNEP - Industry & Environment Regional Training Workshops, 1983.
12. HOW a Mead kraft mill operates without air environment problems. Paper Trade Journal, New York, 158(13): 26-9, Apr. 8, 1974.
13. JONES, H.R. Pollution control and chemical recovery in the pulp and paper industry. New Jersey, Noyes Data Co., 1973. p.88-9. (Pollution Technology Review, 3).
14. KOCH ENGINEERING COMPANY. Product catalog. New York, s.d. n.pag.
15. KRINGSTAD, Knut; SOUSA, Filipe de; WESTERMARK, Ulla. Studies on odor formation and elimination in kraft pulping. Svensk Paperstidning, Stockholm, 79(18):604-10, Dec. 1976.
16. MONSANTO ENVIRO-CHEM SYSTEMS. Don't leave your environmental pollution problems "up in the air". St. Louis, 1978. n.pag.
17. RIO GRANDE - CIA DE CELULOSE DO SUL. Manual para licor verde. Guaíba, s.d. 11p. (Manual de Operação, Ojp-10).
18. RYDHOLM, Sven A. Pulping processes. New York, Interscience Publ., 1967. cap.2, item 9, p.596-616.
19. SCHABAS, William. St Anne-Nackawic cuts emissions with Teller-Paprican scrubber. Pulp & Paper Canada, Montreal, 80(10):51-4, Oct. 1979.
20. WALTER, James E. & AMBERG, Herman R. Positive air quality control program at a new kraft mill. Journal of the Air Pollution Control Association, Pittsburgh, 20(1): 9-18, Jan. 1970.
21. WHO originated the H₂S process used in Paprican scrubber? Pulp & Paper Canada, Montreal, 81(2): 19, Feb. 1980.

7. Apêndice

TABELA XIV - Propriedades dos compostos de enxofre reduzido
Segundo "Lange's Handbooks of Chemistry" 20ª ed. 1979

COMPOSTOS	PONTO DE EBULIÇÃO °C	SOLUBILIDADE EM 100 PARTES DE ÁGUA
Sulfeto de hidrogênio H_2S	-60,33	0,334 cm^3 a 25°C 9,5 cm^3 a 20°C
Metil-mercaptana CH_3-SH	+ 5,96	solúvel
Dimetil-mercaptana CH_3-S-CH_3	+37,30	insolúvel
Dimetil-dissulfeto $CH_3-S-S-CH_3$	+116-118	insolúvel