

Tratamento do condensado secundário da evaporação

MFN -0704

N CHAMADA:

TITULO: Tratamento do condensado secundário da evaporação

AUTOR(ES): DANILAS, R.M.BUGAJER, S.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 16

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 21-26.11.1983

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1983, ABTCP

PAG/VOLUME: p.633-642, v.2

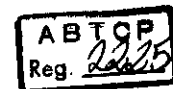
FONTE: Congresso Anual da ABCP, 16, 1983, São Paulo, v.2,
p.633-642

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:

TRATAMENTO DO CONDENSADO SECUNDÁRIO DA EVAPORAÇÃO



Danilas, R.M.; Bugajer, S.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - São Paulo - SP - Brasil

Introdução

Na evaporação do licor negro, proveniente do processo sulfato, acumulam os chamados condensados secundários, cujo volume é tão grande, que seu aproveitamento como água quente é uma prática atrativa. Conforme a maneira de se conduzir a evaporação, os condensados dos vários efeitos não se apresentam com as mesmas propriedades, de modo que uns podem ser reconduzidos diretamente ao processo, enquanto alguns carregam uma série de contaminantes, cuja presença é prejudicial para o ambiente ou impede o uso imediato do líquido. A origem destes contaminantes é devida, em parte, à matéria-prima e, em parte, ao próprio processo de polpação que os gera. Todavia, quase que todos os contaminantes conferem ao condensado um odor desagradável, quando não existe uma toxidez acentuada, ou ainda ambas. Na tabela I registram-se algumas características dos principais contaminantes. Deve-se salientar, que parte destes índices é derivada de observação e avaliação de processos que envolvem, particularmente, coníferas, não havendo na literatura dados correspondentes, por exemplo, à faixa de concentração destes contaminantes em processos que utilizam, predominantemente, folhas.

Seja qual for o destino que se queira dar ao condensado, como o uso em lavagem da pasta após o cozimento, em lavagem da lama após a caustificação ou para diluir a suspensão fibrosa antes do branqueamento da pasta, impõe-se a necessidade de remover os contaminantes. Quando estes se apresentam em forma gasosa, é conveniente queimá-los no forno de cal.

Antes de discutir os próprios condensados, parece oportuno enfatizar, com mais detalhamento, a origem dos contaminantes.

Origem dos contaminantes

Ao lado da deslignificação, que é talvez o propósito "químico" principal do cozimento, ocorrem reações que são notadamente responsáveis pela formação de certos contaminantes. Assim o metanol provém de duas reações: a clivagem de grupos metoxila, promovida por hidroxilas, e a hidrólise alcalina do ácido 4-O-metilglucurônico.

A ação de hidrossulfeto na clivagem de metoxila da lignina é responsável pela formação de compostos orgânicos de enxofre.

Com respeito à matéria-prima, as hemiceluloses, no decorrer de sua degradação geram cetonas, enquanto os extrativos fornecem terpenos.

A natureza e a concentração relativa destes compostos dependem de vários fatores, como tipo de madeira, pH, sulfidez e temperatura durante o cozimento (3,4).

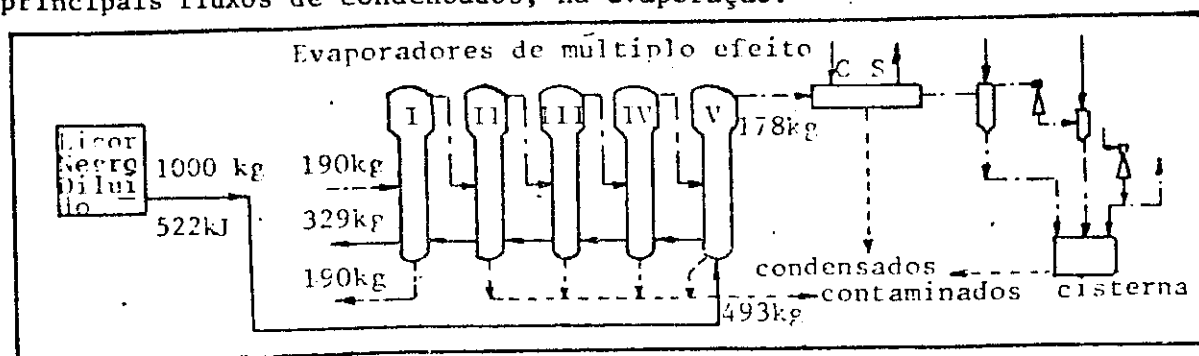
Tabela I. Características de alguns contaminantes presentes nos condensados (1,2)

Composto	Ponto de ebulição °C	Limite de odor ppb	DBO kg/kg	Faixa de concentração nos condensados ppm
Metanol	64,7	100.000	1,00	180 - 700
Etanol	78,5	10.000	1,23	1 - 190
Acetona	56,5	100.000	0,67	1 - 15
Terebintina	154	100.000	-	-
Sulfeto de hidrogênio	-59,6	0,4-5	0,60	1 - 90
Metil mercaptana	7,6	0,4-3	0,07	1 - 30
Sulfeto de dimetila	37,5	1-10	0,31	1 - 15
Dissulfeto de dimetila	117	2-20	0,61	1 - 50

Nomenclatura para os condensados

Os condensados do setor de evaporação são, comumente, divididos, para posterior descarte ou uso, de acordo com o grau de sua contaminação. O condensado do vapor vivo, introduzido no primeiro estágio da evaporação, é chamado de primário ou limpo, os condensados provenientes dos demais estágios da evaporação do licor negro, são denominados, sumariamente, de secundários. O material, que surge no último estágio, é condensado por meio de um condensador, que pode ser de contato direto, de superfície, barométrico, ou uma combinação destes, e possui a maior concentração de contaminantes. Tanto em sistemas com alimentação central do licor, quanto com a alimentação no final, cerca de 80% do metanol e 98% dos compostos orgânicos de enxofre reduzido estão acumulados em, aproximadamente, 40% do volume total dos condensados (6). Este fato sugere a separação dos condensados de acordo com o nível de contaminação, do ponto de vista do tratamento posterior e da possibilidade do seu aproveitamento.

Na figura 1 procura-se ilustrar, quali-e quantitativamente, os principais fluxos de condensados, na evaporação.



- Licor negro
- - - Condensado
- Vapor
- Água

Figura 1. Esquema de evaporação

Caracterização dos condensados

A fim de conhecer as características dos vários condensados, que surgem na evaporação do licor negro, proveniente da polpação de eucalipto, pelo processo sulfato, examinaram-se amostras representativas, coletadas em três diferentes indústrias de pasta celulósica.

As análises visavam além de identificar, na medida do possível, os contaminantes, revelar, também, a existência eventual de uma tendência de contaminação.

A falta ou inaplicabilidade de métodos específicos, bem como a não-disponibilidade de compostos de referência, de pureza conhecida, limitaram, nesta etapa do estudo, as possibilidades. Por estes motivos, procurou-se, inicialmente, analisar os condensados, menos pelos componentes individuais e mais pelas características funcionais, sem procurar identificar os contribuintes particulares. Com esta finalidade aplicou-se, por exemplo, o índice de bromo e a demanda química de oxigênio, que implicitamente, indicam a reatividade de certos compostos, sem distingui-los.

Dada a facilidade da oxidação por bromo dos compostos de enxofre reduzido, empregou-se esta reação como medida indireta da quantidade desses compostos presentes em solução. O "índice de bromo" corresponde, portanto, ao bromo consumido pela amostra em mg/L, (de acordo com procedimento desenvolvido pelo CTCP).

As tabelas II, III e IV enfeixam os valores observados.

Tabela II. Caracterização dos condensados da Indústria A

Teste	Efeito	pH	Cor	Sólidos totais	Índice de bromo	DQO
			unidades de cor	ppm		mg/L
1	I	7,8	4	34	-	3
	II	8,7	164	94	727	1912
	III	8,8	106	68	671	682
	IV	9,4	58	110	667	2725
	V	8,6	62	76	907	1904
2	I	9,4	30	55	-	17
	II	9,2	88	16	787	2214
	III	8,4	54	68	741	732
	IV	9,8	36	169	662	2620
	V	9,1	46	24	1042	1920
	Mistura*	9,0	50	50	1037	2328
3	I	7,8	0	82	23	13
	II	8,1	50	116	1056	2136
	III	7,0	42	99	1000	2179
	IV	9,2	40	111	1171	3226
	V	8,2	58	91	1208	1918
	Mistura*	7,0	54	60	1269	2133

* Refere-se à mistura dos condensados de todos os efeitos, normalmente utilizada pela indústria.

Tabela III. Caracterização dos condensados da Indústria B

Teste	Efeito	pH	Cor	Sólidos Totais	Índice de bromo	DQO
			unidades de cor	ppm		mg/L
1	I	9,1	12	-	-	15
	II	9,3	104	44	208	277
	III	9,3	40	7	222	241
	IV	9,1	32	27	255	277
	V*	9,2	32	19	1208	2031
2	I	9,2	4	12	-	-
	II	9,1	36	32	199	174
	III	9,1	46	29	277	242
	IV	8,5	24	10	296	291
	V*	8,3	16	-	1236	1966
3	I	8,4	4	17	-	-
	II	8,8	14	23	213	171
	III	8,8	32	20	236	207
	IV	8,1	20	22	320	284
	V*	8,9	20	6	1213	1974

* A amostra refere-se à mistura de todos os condensados, recolhida a pós o 5º efeito.

Tabela IV. Caracterização dos condensados da Indústria C

Teste	Efeito	pH	Cor	Sólidos totais	Índice de bromo	DQO
			unidades de cor	ppm		mg/L
1	I	8,5	4	12	5	26
	II	9,5	632	234	588	712
	III	9,0	100	151	477	522
	IV	8,8	164	21	417	356
	Mistura*	8,0	350	139	1065	2322
2	I	8,4	0	17	14	16
	II	9,3	454	225	500	487
	III	8,8	232	93	412	357
	IV	8,9	122	229	320	450
	Mistura*	8,4	288	198	884	2216
3	I	8,3	0	44	-	13
	II	8,9	328	152	560	559
	III	8,2	228	158	583	474
	IV	7,7	104	90	537	380
	Mistura*	7,5	270	193	1046	1224

* Refere-se à mistura dos condensados de todos os efeitos, normalmente utilizada pela indústria.

Verificou-se que as informações, obtidas para o pH, a cor e a quantidade de sólidos, contribuíram pouco para o propósito de se avaliar o nível de contaminação, enquanto os valores do índice de bromo e da demanda química de oxigênio forneceram indicações válidas.

As diferentes modalidades de se processar a evaporação, usadas pelas indústrias, afetam a distribuição dos contaminantes nos diversos e feitos pertencentes ao sistema de evaporação.

Nota-se, porém, que para uma esquema adotado por determinada indústria, os valores observados em operações consecutivas mostram pouca variação, indicando que uma determinada distribuição de contaminantes constitui uma característica para um sistema de evaporação.

O grau de contaminação revela-se, um critério prático para decidir se um determinado condensado pode ser utilizado imediatamente como suprimento de água quente ou deve ser antes submetido a um tratamento apropriado.

Para este tratamento há algumas opções cuja viabilidade e preferência serão comentadas em seguida.

Tratamento com cloro

Embora a cloração ofereça meios de desodorizar condensados contaminados, sua aplicação não é tão frequente. Os constituintes que consomem uma quantidade apreciável de cloro são os compostos contendo enxofre reduzido, que podem ser considerados quase todos, ou formas de sulfetos, ou formas nas quais um ou outro hidrogênio foi substituído por um radical orgânico.

Além da quantidade de cloro necessária para oxidar estes compostos há o inconveniente que muitos produtos de reação possuem uma toxidez não menor, mas, em alguns casos, até maior do que o reagente original (3, 5, 6, 7). Na tabela V reuniram-se alguns dados, que ilustram a situação e cuja avaliação deu origem aos comentários:

- a temperatura influi pouco na quantidade de cloro consumida, mesmo que se note um aumento discreto de consumo, ao nível de 40°C;
- os valores determinados, no condensado da indústria "B", para o índice de bromo e a demanda química de oxigênio não justificam o maior consumo de cloro constatado, que encontra sua possível explicação na presença, a normalmente elevada, de sulfeto de hidrogênio e de metil mercaptana, cujo consumo específico de cloro é, definitivamente, superior aos demais compostos de enxofre reduzido, (Tabela VI);

recorrer ao uso de efluentes que carregam ainda cloro disponível para uma ação oxidante (8) é viável, se a demanda de cloro de condensado for módica. Em caso contrário, o nível de cloro residual, e, portanto, disponível para o fim, é por demais baixo para constituir o efluente um substituto válido. Isso não exclui o seu uso auxiliar na faixa intermediária da demanda. De qualquer maneira, impõe-se um controle rigoroso do tratamento para evitar que escape da cloração, parte de compostos de enxofre reduzido, que, em meio ácido, dão origem à emissão de gás sulfídrico, ao meio ambiente.

Tabela V. Consumo de cloro pelos condensados

Indústria	Índice de bromo mg/L	DQO mg/L	Temperatura da cloração °C	Cloro consumido mg/L
A	1088	1681	5	510
			20	550
			40	570
B	1199	1547	5	1160
			20	1050
			40	1200
C	1056	1697	5	360
			20	360
			40	380

Tabela VI. Cloro consumido por compostos de enxofre reduzido (1)

Composto	pH do meio	consumo de Cl ₂ kg Cl ₂ /kg composto
Sulfeto de hidrogênio	4	9,2
	8	5,6
Metil mercaptana	4	6,7
	8	5,1
Sulfeto de dimetila	4	2,2
	8	2,4
Dissulfeto de dimetila	4	1,9
	8	2,2

Tratamento pela técnica de dessorção

Esta técnica, conhecida sob o nome de "stripping" usa para a remoção de constituintes voláteis, um gás. Se este for inerte, trata-se simplesmente de um arraste por via física, se for, entretanto, quimicamente reativo, há o caso de efeitos, químico e físico, combinados. A figura 2 dá de modo sucinto uma idéia da aplicação desta técnica. Uma fundamentação matemática não é difícil e pode ser extraída de uma das referências citadas (9,10,13).

Para projetar uma coluna de dessorção alguns parâmetros básicos devem ser considerados (1,12):

- a concentração efetiva do contaminante, na entrada da coluna;
- a concentração efetiva do contaminante, na saída da coluna;
- a relação entre os fluxos, de condensado e de gás, que pode ser ar ou vapor;
- o número de unidades de transferência;
- a capacidade da coluna;
- a natureza do material que serve de enchimento da coluna;
- a pressão do vapor na entrada da coluna (dessorção com vapor);
- a dimensão do condensador, na saída;
- a taxa de refluxo da coluna.

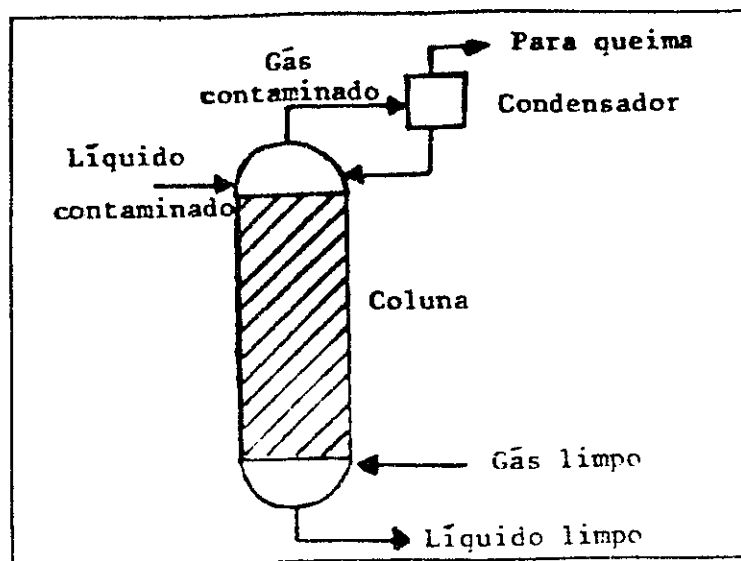


Figura 2. Esquema simplificado da dessorção

Dessorção com ar

Da literatura podem ser extraídas as constantes de equilíbrio de vaporização para compostos de enxofre reduzido (10,11,12), reunidas na Figura 3.

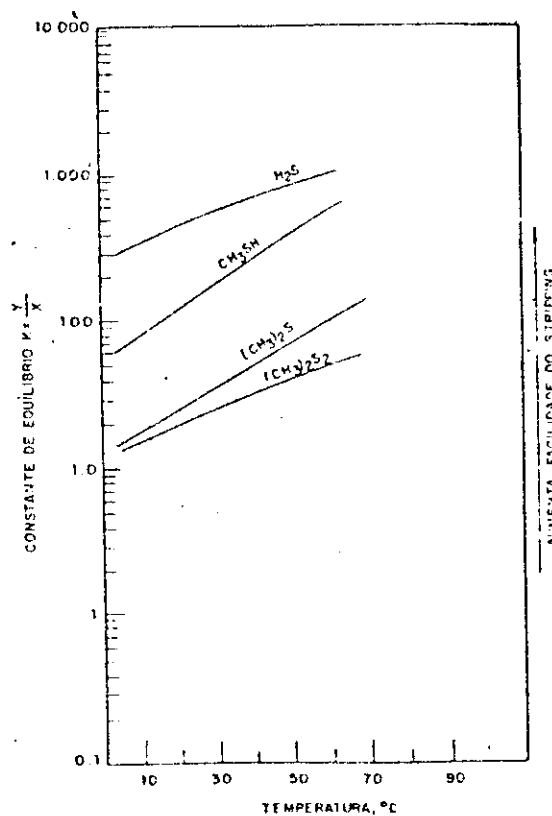


Figura 3. Relações de equilíbrio vapor/líquido pressão total do sistema: 760 mm Hg

Verifica-se que de todos os compostos de enxofre reduzido, a remoção do dissulfeto de dimetila é a mais difícil; isso justifica a hipótese, que na evidência da remoção deste composto, os demais, devem ter sido seguramente, removidos também.

O número de unidades de transferência necessárias à remoção do dissulfeto de dimetila é calculado, fazendo-se as seguintes simplificações:

- ser a constante de vaporização do dissulfeto independente do pH;
- considerar retas as curvas de equilíbrio e de operação, o que é lícito para soluções diluídas;
- derivar os valores de fração molar das constantes de equilíbrio para uma mistura binária, formada por água e dissulfeto de dimetila;
- ser isotérmica a operação de dessorção.

Por apresentar um nível de contaminação mais constante, escolheu-se, para a experiência, o condensado secundário, coletado na saída do 5º efeito na indústria B. A coluna usada tinha as seguintes características:

altura 1,8 m
 diâmetro 0,80 m
 enchimento anéis de Raschig

Para promover o fluxo de gás, a coluna foi ligada a um ventilador.

A remoção dos compostos de enxofre reduzido foi implicitamente avaliada pela determinação da concentração do dissulfeto, na entrada e na saída da coluna, constando os valores experimentais da Tabela VII.

Para uma temperatura baixa e uma vazão elevada de L/G, nota-se uma forte queda do índice de bromo, da ordem de 75% se bem que o valor da demanda química de oxigênio mostrou alteração pouco significativa no caso. A melhor redução, possível conseguida para a DQO, foi de 50%. Ao lado de uma remoção quase completa do dissulfeto, observa-se uma redução de apenas 20%, em média, para o metanol.

Tabela VII. Resultados da dessorção com ar

Teste	Vazão do líquido	Temperatura do líquido	Vazão do ar	Temperatura do ar	L/G		Condensado após dessorção			
					Massa líq Massa ar	Mol líq Mol ar	Índice de bromo	DQO mg/L	MeOH ppm	Me ₂ S ₂ ppm
	L/s	°C	L/s	°C						
1	0,01145	27	1,982	23	5,78	9,0	538	2831	-	-
2	0,01145	35	1,932	20	5,77	9,0	367	2108	1027	<10
3	0,01145	42	1,883	20	6,08	9,5	429	2544	1200	<10
4	0,01145	59	1,684	20	6,80	10,6	314	2071	1069	<10
5	0,01145	60	0,991	18	11,50	18,0	409	1960	1050	<10
6	0,0053	61	1,883	20	4,42	6,9	407	1308	-	<10

Características do condensado contaminado:

Índice de Bromo : 1621
 Demanda química de oxigênio : 2544 mg/L
 MeOH : 1344 ppm
 Me₂S₂ : 55 ppm

Dessorção com vapor

Usando uma coluna de destilação, com enchimento, examinou-se a possibilidade de dessorção com vapor, visando obter um líquido resultante o menos contaminado possível. Para controle do nível de contaminação usaram-se o índice de bromo e a DQO, sendo os valores observados registrados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Destilação do condensado secundário

	DQO mg/L	Índice de bromo mg/L
Amostra inicial	1600	787
Destilado *	47412	8373
Resíduo *	502	236

* Os resultados correspondem à média de dois ensaios de destilação, com relação entre os volumes do condensado original e do líquido evaporado de 4,5 para 1,0.

A ausência de redistribuidores e de isolação deve ser responsabilizada pela baixa eficiência da coluna, que operou em regime descontínuo. Todavia, as informações colhidas são úteis para uma estimativa da energia envolvida na destilação, que foi de 500 kJ/kg de condensado, considerando-se adiabático o sistema, onde todo o calor é consumido na evaporação, e o calor latente do condensado é, praticamente, igual ao da água.

Considerações e comentários

- Os gases removidos dos condensados por dessorção podem ser aproveitados desde que se considere integrado o sistema de recuperação e queima, o que significa a sua utilização simultânea com os gases não condensáveis da evaporação e com os gases do "flash" do licor retirado do digestor ;
- Para fins de projeto e controle do processo de dessorção, é permitido assumir que os contaminantes presentes nos condensados são, essencialmente, metanol e compostos de enxofre reduzido, relacionados com a demanda química de oxigênio e o índice de bromo, respectivamente;
- Se o objetivo for, unicamente ou essencialmente, desodorizar o condensado, basta remover os compostos de enxofre reduzido, o que é satisfatoriamente conseguido por dessorção com ar, à temperatura ambiente;
- No caso de ser o objetivo principal a redução do nível de toxidez, e por tanto a remoção de metanol, a técnica mais indicada é a dessorção com vapor.

Observações finais

- A caracterização preliminar dos condensados revela que, para uma determinada indústria, os contaminantes variam pouco, para o mesmo efeito ; seu quadro de distribuição constitui, praticamente, uma característica do sistema de evaporação adotado pela indústria;
- Uma quantidade considerável dos condensados pouco contaminados, é adequada ao uso imediato no processo, sem passar antes por um tratamento;
- O condensado coletado no último efeito reúne a maior contaminação, não obstante o tipo do condensador empregado;
- As quantidades de metanol e dissulfeto de dimetila encontrados nos condensados examinados provam ser superiores aos valores cotados na literatura (1,2);
- O tratamento com cloro dos condensados contaminados é uma técnica viável para fins de desodorização; seu emprego fica comprometido, entretanto, pela quantidade elevada de cloro consumida pelos contaminantes e pe

la toxidez de alguns produtos formados;

- Os compostos de enxofre reduzido podem ser, eficientemente, removidos dos condensados por dessorção com ar, dependendo o grau de sucesso da razão entre os fluxos de condensado e ar, e da temperatura do líquido na entrada da coluna;
- Apesar de ser desvantajosa, do ponto de vista energético, a dessorção com vapor, é a técnica mais indicada para remoção do metanol, com consequente redução da DQO e DBO.
- A operação de dessorção, com ar ou com vapor, deve ser suplementada com uma oxidação dos gases removidos.

As autoras agradecem ao MIC-STI pelo suporte financeiro para o desenvolvimento do projeto, às indústrias pelo fornecimento dos condensados, ao Prof. Wilson Salvagnini do Deptº de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP pela orientação dos ensaios de dessorção, e à equipe técnica do Centro Técnico em Celulose e Papel pela participação na execução do trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Sittig, M. Pulp and paper manufacture: energy conservation and pollution prevention. Park Ridge, N.Y., Noyes Data, 1977. p.303-316.
2. Blackwell, B. et alii. Review of kraft foul condensates. Tappi, 62 (10) : 33-37. (1979)
3. Sarkanen, K.V. et alii. Kraft odor. Tappi, 53 (5) : 766-783. (1970)
4. Kondo, R., Kondo, T. The behaviour of sulfur during kraft pulping. Mokuzai Gakkaishi, 23 (8) : 349-399. (1977)
5. Moeller, T. Inorganic Chemistry. New York, John Wiley, 1952. cap.13 pg. 420.
6. Sarkanen, K.V.; ed. Lignins. New York, Wiley Interscience, 1971. 916p.
7. Oae, S. ed. Organic Chemistry of Sulfur. New York, Plenum Press, 1977.
8. U.S. Environmental Protection Agency. Environmental pollution control in pulp and paper industry. Part I. Air Washington, EPA, 1976. (EPA-625/7-76-001).
9. Treybal, R. E. Mass transfer operations. 3rd ed. Tokyo, Mc Graw-Hill Kogakusha, 1980. Cap. 8, p.275-333.
10. Blackwell, B. et alii. V/L Equilibrium relationship for kraft foul condensates. Tappi, 63, (2) : 151-154. (1980).
11. Papic, M.M. et alii. Stripping of H₂S and CH₃SH from aqueous solutions. Pulp and Paper Mag. Canada, 74, (10) : 96.103. (1973).
12. Maahs, H.G. et alii. Sektor III : Preliminary engineering design and cost estimates for steam stripping kraft pulp mill effluents. Tappi, 50, (6) : 270-275. (1967)
13. Morgan, J.P.; Murray, F.E. A comparison of air and steam stripping as methods to reduce kraft pulp mill odour and toxicity from contaminated condensate. Pulp and Paper Mg. Canada 73, (5): 62-66 (1972).