

**O controle da poluição em uma fábrica de celulose kraft**

MFN -0975

N CHAMADA:

TITULO: O controle da poluição em uma fábrica de celulose kraft

AUTOR(ES): MARENGO, J.V.OLIVEIRA, R.M.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 9

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 15-19.11.1976

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1976, ABTCP

PAG/VOLUME: p.31-35,

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 9, 1976, São Paulo, p.31-35

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:



## O CONTROLE DA POLUIÇÃO EM UMA FÁBRICA DE CELULOSE KRAFT

JOSÉ V. MARENGO  
RENATO M. DE OLIVEIRA

Rio Grande - Cia. de Celulose do Sul (RIOCELL)

### INTRODUÇÃO

A Riocell, Rio Grande Cia. de Celulose do Sul S.A., é uma fábrica de celulose não branqueada com capacidade nominal de 720 ton/dia de polpa papel e 515 ton/dia de polpa solúvel, processo sulfato. Situa-se no município de Guaíba, distando 35 Km por via rodoviária da capital do Estado do Rio Grande do Sul. Colocando a maior parte de sua produção no mercado europeu, utiliza o porto de Rio Grande como corredor de exportação.

Suas instalações serão brevemente ampliadas, com a implantação de uma unidade de branqueamento, paralelamente a instalação de uma planta de tratamento de efluentes, com entrada em operação prevista para junho de 1979. Atualmente dá-se prosseguimento aos projetos de controle dos efluentes hídricos e gasosos, já estando em operação parte do

sistema sugerido pela empresa consultora A.B. Energikon-sult.

### CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO

Uma das medidas mais eficazes para a redução das emissões sulfídricas na chaminé da caldeira de recuperação é a oxidação do licor preto. Estamos operando uma instalação com esta finalidade desde novembro de 1973, tendo sido a mesma objeto de um trabalho técnico apresentado na VII Convenção Anual da ABCP pelo Sr. Per Haugen.

O maior problema criado pela oxidação é o aumento da viscosidade do licor preto, o que é contornado pela manutenção de uma alcali ativo residual entre 16 e 18 g/l, como NaOH, evitando assim que a viscosidade suba além de 180 cP. Valores de Viscosidade superiores a este acarretam elevado torque no evaporador de

cascata e frequentes entupimentos nos bicos queimadores de licor.

Ainda com a finalidade de reduzir as emissões na caldeira e na fábrica como um todo, eliminou-se o uso de sulfato de sódio como make-up, passando-se a repor as perdas exclusivamente com soda cáustica na caustificação. Devido ao maior ponto de fusão do smelt, foram alteradas as relações de ar na fornalha, colocando-se 60% do ar total como ar secundário. O fluxo total de ar foi também aumentado, mantendo-se atualmente um residual de oxigênio nos gases de exaustão entre 4 a 5%.

Para aumentar a flexibilidade operacional, possibilitando eliminar as emissões mesmo em situações adversas, foi instalado um ventilador de ar terciário com capacidade para 50.000 N m<sup>3</sup>/h, aumentando em 20% a capacidade instalada de ar para a fornalha.



o lavador de gases do tanque de dissolução caso tenda a ultrapassar este valor.

### CONDENSADOS CONTAMINADOS

As águas utilizadas nos lavadores de gases, os condensados dos trocadores de calor do digestor que recuperam calor da exaustão e do flash do licor extraído e os condensados da evaporação apresentaram-se contaminados com compostos reduzidos de enxofre e metanol. A tabela 1 indica os fluxos e concentrações médias dos diversos condensados da evaporação, mostrando a contribuição percentual de cada um deles na qualidade do efluente total da evaporação.

TABELA I: Características dos Condensados da Evaporação.

	Fluxo t/h	BOD 7 mg/O <sub>2</sub> /l	% Sobre o Efl. Total	Metanol mg/l	% sobre o Efl. Total	TRS ppm	% sobre o Efl. Total
2º EFEITO	70	130	6,1	40	2,9	6	0,9
3º EFEITO	30	170	3,4	60	1,9	11	0,7
4º EFEITO	70	1100	51,3	840	60,6	520	74,7
COND. DE SUPERFÍCIE	70	840	39,2	480	34,7	165	23,7

Verifica-se que os condensados do 4.º efeito e do condensador de superfície são, sob todos os aspectos, os mais contaminados, o que nos levou a separá-los dos condensados do 2.º e 3.º efeito que podem ser descarregados diretamente para o rio sem maiores problemas.

Parte dos condensados do 4.º efeito e do condensador de superfície, recolhidos em uma das seções do Hot-Well, são utilizados na lavagem de polpa, sendo enviado o restante para a cisterna da Central de Tratamento de Gases e Condensados (Figura 1).

Ainda não foram realizados maiores estudos sobre os efluentes dos lavadores de gases, pois aguardamos a chegada de lavadores de alta eficiência já encomendados.

Os condensados contaminados anteriormente citados são reunidos na cisterna que alimenta a coluna de destilação. A carga de DQO destes condensados oscila entre 2.500 e

5.000 mg O<sub>2</sub>/l e o teor de TRS entre 200 e 500 ppm.

A coluna de destilação (Figura 2) é um cilindro com 17 m de altura e 2,20 m de diâmetro, construída em aço inox AISI 354 e pesando 37 t em vazio. Possui 24 pratos com 40 borbulhadores cada. A alimentação é injetada sobre o 20.º prato, sendo admitido vapor de 4 ATA, 160°C na base da coluna. Os 4 pratos superiores destinam-se à retificação dos gases destilados, pois o retorno do condensado entra na coluna sobre o 24.º prato.

Em operação, o vapor ascendente borbulha no condensado contido nos pratos. O condensado que transborda em cada prato cai para o inferior, ha-

vendo um sistema de selagem que impede que o vapor possa subir a não borbulhando através do condensado.

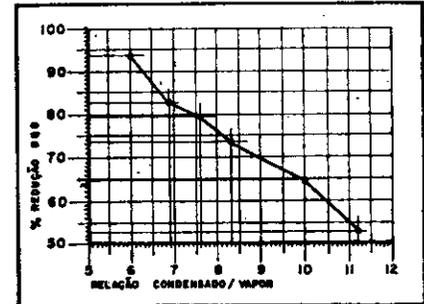
Condensado contaminado a uma temperatura média de 45°C é alimentado à coluna através de um trocador tipo espiral que retira calor do condensado limpo que é enviado ao rio. O trocador de calor recupera em média 2.500 Mcal/h, equivalente a aproximadamente 4,4 t de vapor.

Os gases na saída do condensador da coluna são mantidos a uma temperatura média de 95°C, com pressões entre 300 e 500 mm c.a. Caso ocorram problemas com incinerador, os gases da coluna podem ser enviados ao lavador de gases do tanque de dissolução.

O efluente da coluna de destilação é completamente livre de compostos reduzidos de enxofre. Mesmo com as mais elevadas relações condensado/vapor já ensaiadas, o teor de TRS no condensado limpo

não é detectável pelo método de análise adotado, cuja sensibilidade é 1 mg H<sub>2</sub>S/l.

Fig. 3 - REDUÇÃO DA DQO NA COLUNA DE DESTILAÇÃO



A figura 3 mostra a redução na DQO pela coluna de destilação em função da relação condensado/vapor. Os resultados obtidos mostraram-se independentes do grau de contaminação do condensado na entrada da coluna, bem como da espécie de madeira consumida pela fábrica e do tipo de celulose que originou os condensados, se celulose papel ou celulose solúvel.

Quando é aumentada a relação condensado/vapor, nota-se uma sensível redução no poder calorífico dos gases enviados ao incinerador, tornando-se necessário aumentar o fluxo de óleo ao queimador para manter a temperatura do incinerador.

O aproveitamento de 90 m<sup>3</sup>/h de condensado da evaporação na lavagem de polpa possibilitou uma redução no volume total de efluente da fábrica de aproximadamente 18%. Por outro lado, a DBO<sub>5</sub> que se situava em torno de 8 Kg O<sub>2</sub>/t AD caiu para 1,2 Kg O<sub>2</sub>/t AD em média. Aproveitando uma parada para modificações no sistema da coluna de destilação ocorrida durante uma campanha de celulose papel em junho deste ano elaboramos testes comparativos cujos resultados são apresentados na tabela II.

	DBO <sub>5</sub> mg O <sub>2</sub> /l	DBO <sub>5</sub> Kg O <sub>2</sub> /TAD	DQO mg O <sub>2</sub> /l	DQO Kg O <sub>2</sub> /TAD
Coluna em operação	76	1,13	248	4,15
Coluna Parada	222	2,66	538	6,70

Tabela II: Efeito da Coluna de Destilação na DQO e DBO do Efluente Total.

## OXIDAÇÃO DE TRS

É possível realizar-se a oxidação dos compostos reduzidos de enxofre no forno de cal. Em nosso caso, devido a distância que teria que ser coberta pelas tubulações condutoras de gases e a existência de problemas de alta emissão no forno, optou-se pela instalação de um incinerador com esta finalidade específica.

O tempo de retenção mínimo para a oxidação total do enxofre é 1 (um) segundo, a 800°C. Para evitar o retorno de fogo pelas linhas de gases, são colocadas corta chamas em ambas as entradas de gases. Um ventilador de resfriamento injetar na saída do incinerador, evitando que a chaminé torne-se rubra.

Em todos os testes efetuados não foi possível detectar algum enxofre residual na chaminé do incinerador.

## CUSTOS OPERACIONAIS

A simplicidade e o automatismo das instalações dispensam a manutenção de um operador em turno para o seu funcionamento.

Em nosso caso, entregamos ao operador do Tratamento d'água a responsabilidade de cuidar da operação da Central de Tratamento de Gases e Condensados, efetuando leituras de 2 em 2 horas e recolhendo amostras para o laboratório no fim do turno, sem sobrecarregá-lo excessivamente.

No tocante a utilidades, os consumos das instalações, incluindo o lavador de gases do tanque de dissolução são os seguintes, determinados para um fluxo de 60 ton/h à coluna de destilação:

- 700 m<sup>3</sup>/h de água de refrigeração
- 58 KW em energia elétrica para bombas e ventiladores
- 6 t/h de vapor de 4 ATA, 160°C, para uma redução de DOO de 65%. Desprezado o vapor consumido no aquecimento do óleo do incinerador.
- 15 kg/h de óleo combustível BPF.

## MÉTODOS DE ANÁLISE

Os métodos de análise adotados para o controle rotineiro da operação da Central de Tratamento de Gases e Condensados são os seguintes:

### 1 — Demanda Química de Oxigênio

#### A. Procedimento

1) Preparar as diluições convenientes da amostra em balões volumétricos. (Para o efluente total, as diluições da amostra compreendidas na faixa de 20% a 50%, geralmente incluem o valor do DQO que apresenta uma demanda de O<sub>2</sub> ao redor de 50% do conteúdo inicial. Este DQO é tomado como resultado da análise).

2) Em balões de fundo chato colocar 20 ml de amostra diluída e 10 ml de solução 0,25 N de dicromato de potássio, com pipeta volumétrica.

(Para a prova em branco adicionar 20 ml de água destilada ao invés de amostra). Agitar.

3) Adicionar 30 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> através de uma proveta. Adicionar aos poucos com agitação e resfriamento.

4) Adicionar em cada balão 20 a 25 pérolas de ebulição.

5) Colocar o refluxo por 2 h contados a partir do instante em que inicia a fervura.

6) Esfriar os balões e completar com água destilada até um volume de aproximadamente 140 ml.

7) Adicionar 2 a 3 gotas do indicador "Ferroin".

8) Titular no próximo balão com solução 0,1 N de sulfato ferroso amoniacal. A cor passa do amarelo para verde azul esverdeado e a seguir para marron que é ponto final da titulação.

#### B. Cálculo da D.Q.O.

$$\text{mg/l O}_2 = \frac{(a-b) \cdot c \cdot 8000 \cdot f}{V}$$

a = Volume (ml) gastos de sulfato ferroso amoniacal para titular a prova em branco, após a mesma ter sido submetida a refluxo por 2 horas.

b = Volume (ml) gastos de sulfato ferroso amoniacal para titular a amostra.

c = Normalidade do sulfato ferroso.

V = Volume da amostra em ml.

f = Fator de diluição da amostra.

O resultado considerado mais correto será aquele cuja diluição apresente um consumo de O<sub>2</sub> mais próximo de 50% do consumo de O<sub>2</sub> obtido na prova em branco.

#### C. Reagentes:

##### 1) Solução padrão de dicromato de potássio 0,25 N

Dissolver 12,259 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, previamente seco a 130°C por 2 horas, em água destilada e diluir a 1000 ml.

2) Ácido Sulfúrico concentrado contendo 5,5 g de sulfato de prata por cada 1 kg.

##### 3) Solução de sulfato ferroso amoniacal: 0,10 N

Dissolver 39 g de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O em água destilada adicionar 29 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, esfriar e levar a 1000 ml. Esta solução é titulada com dicromato de potássio 0,25 N.

**Titulação:** Diluir 10 ml de dicromato de potássio a cerca de 100 ml. Adicionar 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e esfriar. Titular com o sulfato ferroso amoniacal usando duas a três gotas de indicador de ferroin.

$$\text{Normalidade do Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 = \frac{\text{ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,25}{\text{ml Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2}$$

4) **Indicador de ferroin:** Dissolver 1,485 g de fenantrolina com 0,695 g de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O em água destilada e diluir a 100 ml.

5) **Cristais de Sulfato de Prata:**

## 2. Determinação de sulfato de Sódio (Método Potenciométrico)

### A. Procedimento

1. Colocar 300 ml de NaOH 1 N em um copo de 600 ml.
2. Adicionar 5 ml de (NH<sub>4</sub>)OH.
3. Agitar continuamente com agitador magnético em baixa rotação.
4. Adicionar 5 ml da amostra.
5. Titular a amostra c/ uma solução 0,5N Ag NO<sub>3</sub> usando um eletrodo específico para sulfetos (prata-sulfeto de prata).
6. O ponto final é indicado pela variação brusca do potencial da solução.

### B. Cálculo

$$\text{Vol. (AgNO}_3 \text{ 0,5N)} \times \text{fator} = \text{g/l Na}_2\text{S}$$

fator

$$x = \frac{\text{solução padrão Na}_2\text{S (g/l)}}{(\text{Vol. AgNO}_3 \text{ 0,5N)}}$$

### C. Observações

O potencial inicial da solução é função da concentração de sulfeto de sódio presente na amostra, o potencial final da titulação é característico e situa-se em torno de -790 MV.

### BIBLIOGRAFIA

1. Eliminação do Odor na Área de Recuperação, através da Oxidação do Licor Preto

Forte, especialmente projetada.

P. Haugen trabalho técnico VII Convenção Anual da ABCP 161/171.

2. Mead Experience in Steam Stripping Kraft Mill Condensates.

Gray L. Butryn and Karl C. Ayers — TAPPI

Vol. 58, n.º 10 October, 1975 — 78/80

3. Determination of Inorganic Sulphur Compounds in Sulfate Black Liquors

Grif Gilbert — Communication n.º 7 from Corrosin Comitee 1959.

4. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Thirteenth Edition.

American Public. Health Association — 477/481.