

Eliminação do odor na área de recuperação através da oxidação do licor preto forte, especialmente projetada

MFN -1059

N CHAMADA:

TITULO: Eliminação do odor na área de recuperação através da oxidação do licor preto forte, especialmente projetada

AUTOR(ES): HAUGEN, P.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Convenção Anual da ABCP, 7

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 18-22.11.1974

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1974, ABTCP

PAG/VOLUME: p.161-171,

FONTE: Convenção Anual da ABCP, 7, 1974, São Paulo, p.161-171

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:



eliminação do odor na área de recuperação através da oxidação do licor preto forte, especialmente projetada

P. HAUGEN

Indústria de Celulose Borregaard S.A.

INTRODUÇÃO

Os componentes sulfurosos bivalentes nos vários efluentes gasosos são as principais fontes de odor nas fábricas de celulose tipo sulfato. A prática de oxidar o licor preto "kraft" antes da evaporação de contato direto e da queima, entretanto, tornou-se largamente aceita como uma solução parcia para o problema de odor nas fábricas tipo "kraft". Já em 1960 discutia-se a comercialização e metodologia de tal sistema e desde então foram instalados vários sistemas de oxidação do licor preto em quase todos os países onde existem fábricas de celulose tipo "kraft".

A composição química do licor preto das fábricas tipo "kraft" varia muito de acordo

com a espécie de madeira usada e o tipo e quantidade de produtos químicos usados nos digestores. Dependendo da espécie de madeira, o licor preto conterà quantidades variáveis de resina e sais de ácidos graxos. Esses sais darão, por sua vez, ao licor suas características específicas de formação de espuma ou viscosidade alta.

Em geral, "licor preto" é um tempo com significado um pouco diferente, do ponto de vista de oxidação, em qualquer fábrica de celulose. Portanto, as unidades projetadas para oxidação do licor existente devem preferencialmente ser construídas de acordo com cada aplicação.

Este trabalho trata sobre um sistema de oxidação do licor preto especificamente projetado

para oxidar licor preto resultante da produção tanto de celulose para papel como de celulose solúvel.

PROJETO DA INSTALAÇÃO

Quando foi tomada, em 1972, a decisão de instalar uma unidade de oxidação de alta eficiência, descobrimos, através da literatura existente, uma série de projetos diferentes. Cada projeto comercial aparentava ter sido desenvolvido para um tipo particular de licor.

As propriedades específicas de cada licor podem variar enormemente e nós reconhecemos que porisso deixamos de lado alguns dos projetos existentes. Já que não encontramos nenhuma referência que descrevesse a oxidação de nossos próprios

tipos de licor preto, concluímos que precisávamos de informações detalhadas sobre o comportamento de nossos licores antes de se tomar uma decisão sobre qual projeto escolher.

O programa estabelecido para alcançar esse objetivo foi dividido em 3 partes:

- (1) Investigações de laboratório para estabelecer propriedades de formação de espuma e viscosidade, juntamente com o mecanismo e velocidade de oxidação de nossos licores pretos de Eucalipto e Acácia Negra.
- (2) Investigações em planta piloto para estabelecer os parâmetros de projeto e operação, a fim de alcançar graus de oxidação de 99%.
- (3) Projeto, construção e posta em funcionamento da unidade de oxidação.

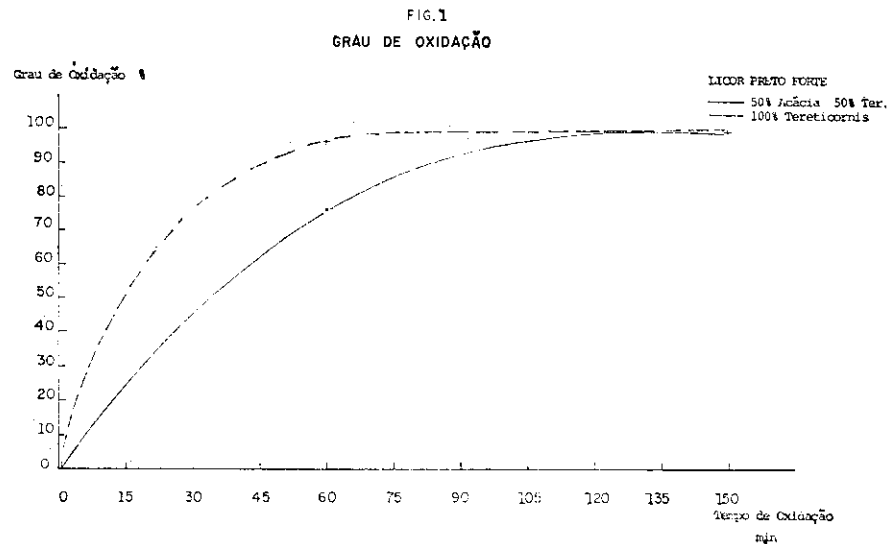
PESQUISAS DE LABORATÓRIO

As experiências em laboratório sobre oxidação do licor preto foram realizadas numa unidade de oxidação especialmente feita para esse propósito. O equipamento consistiu basicamente de um tubo de aço inox com 95 cm de altura, 10 cm de diâmetro, aberto na parte de cima e com distribuição de ar no fundo. O sistema de suprimento de ar foi acrescido de um manômetro, uma válvula de controle de fluxo e um dispositivo para saturação do ar oxidado. Toda a unidade de oxidação, como também o saturador de ar, foram imersos em um banho de óleo com temperatura controlada.

Foi investida a oxidação de dois tipos diferentes de licor preto, com 50% de teor de sólidos:

- (1) 100% Eucalipto tereticornis (celulose tipo papel)
- (2) 50% Eucalipto tereticornis + 50% Acácia Negra (celulose tipo solúvel).

Todas as experiências foram realizadas a 90°C.



A intervalos fixos, durante as diversas experiências, o grau de oxidação era acompanhado através de frequentes determinações de sulfididade, uma titulação potenciométrica usando nitrato de prata e um eletrodo de prata/sulfeto de prata. A oxidação era interrompida quando não havia mais despreendimento de sulfeto. O conteúdo de oxigênio na saída de ar era medido por um medidor de oxigênio Siemens, magnético.

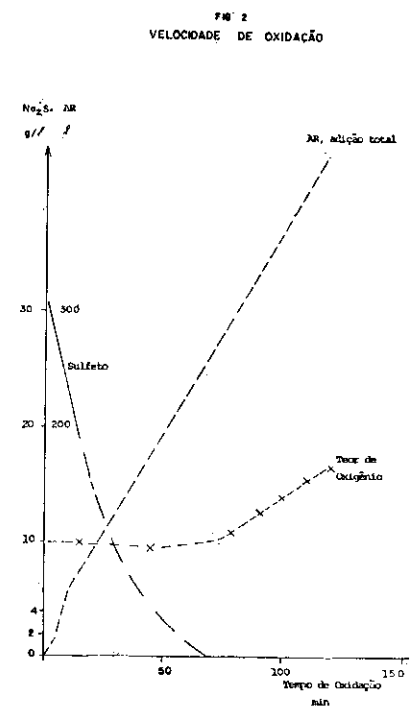
Resultados:

As Figuras 1, 2 e 3 mostram os resultados obtidos nas experiências de laboratório.

Considerando a oxidação do "licor preto solúvel", Fig. 1, os últimos traços de sulfeto desapareceram depois de 120 minutos de oxidação. Entretanto, para oxidação completa do teor de sulfeto no "licor preto papel", foram suficientes 60 minutos.

Como mostra a Fig. 2, o teor de oxigênio no ar, na saída, era de 10%, quando o sulfeto ainda estava presente no licor. Logo que os últimos traços de sulfeto eram removidos, aumentava o teor de oxigênio no ar de saída. As medições de oxigênio aparentemente dão uma indicação do progresso da reação de oxidação.

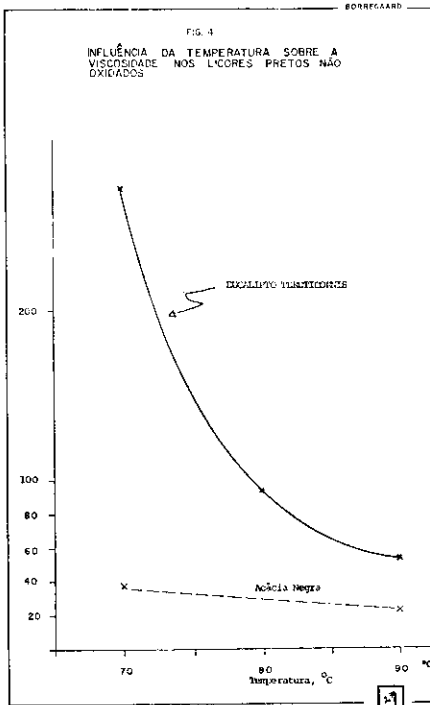
A viscosidade, medida a 80°C, aumentou durante a oxidação. Especialmente no caso de licor de Eucalipto oxidado excessivamente, a viscosidade aumentou drasticamente, no final da oxida-



ção, como mostra a Fig. 3. A dependência de temperatura na viscosidade é mostrada na Fig. 4 para licores não oxidados.

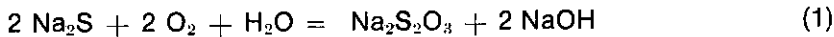
O aumento de viscosidade provavelmente deve-se a reações químicas nos licores, já que não foi registrado aumento no teor de sólidos durante as experiências. A Fig. 5 mostra o efeito do teor de sólidos na viscosidade.

Em resumo: O sulfeto existente nos licores testados pode ser completamente oxidado, e pode-se evitar reversão pela oxidação excessiva dos licores, com o resultado de que a viscosidade do licor torna-se irrazoavelmente alta.

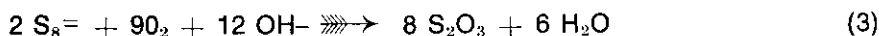
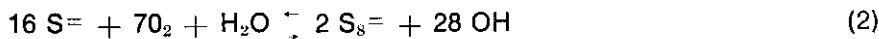


MECANISMO DE REAÇÃO — CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVERSÃO

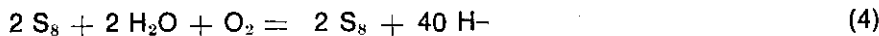
Reagindo o sulfato de óxido do licor preto com o oxigênio do ar, teremos tiosulfato de sódio, de acordo com a seguinte equação:



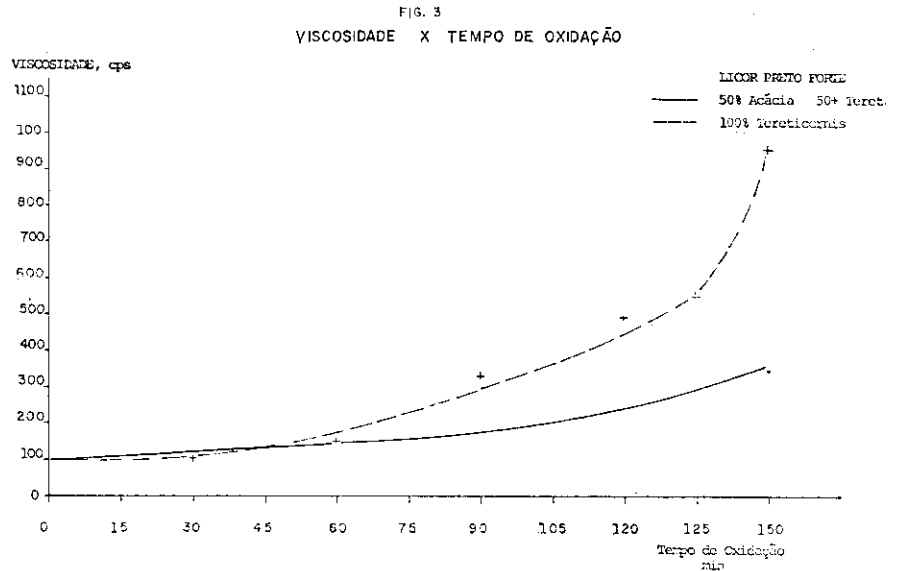
De acordo com a literatura (1), o mecanismo de reação da oxidação ocorre através de duas reações sucessivas com polisulfeto como produto intermediário, como mostra a seguinte reação:



Os testes de laboratório mostraram, entretanto, reaparecimento de sulfeto no licor oxidado, indicando instabilidade do polisulfeto intermediário (Tabela 1). De acordo com a reação, o enxôfre em soluções alcalinas é instável, no que diz respeito à reversão do sulfeto:



As experiências indicaram também que a reversão do sulfeto poderia ser controlada e eliminada aumentando-se a temperatura da reação, indicando que a energia de ativação para



a reação (3) é mais alta que para a reação (4). Por essa razão, foi usada uma temperatura mínima de 90°C para a reação.

Se o enxôfre se forma como produto da oxidação, ele retorna à solução vagorosamente, formando sulfeto e tiosulfato. O resultado final desta reversão é que o licor preto fica completamente oxidado. Portanto, o sucesso da oxidação, com reversão mínima, depende de dois fatores: evitar-se formação de

elementos sulfurosos e conseguir-se oxidação completa do polisulfeto. Esta condição foi realizada, dando-se suficiente tempo de retenção na unidade de oxidação, dessa maneira deixando a reação de reversão

acontecer no próprio equipamento, reduzindo substancialmente a quantidade de produto instável que o deixa. Entretanto, a oxidação excessiva do licor preto criou um novo problema: viscosidade extremamente alta nos licores oxidados.

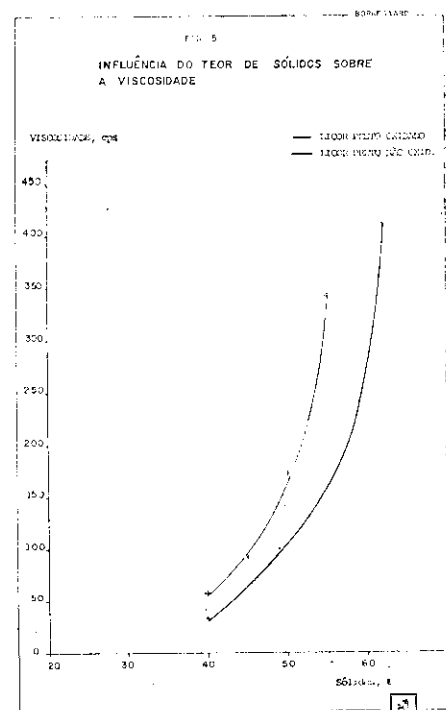
TESTES COM A PLANTA PILOTO

Como foi mencionado, o fator de controle da reação de oxidação é a dissolução do oxigê-

TABELA 1
REVERSÃO DE SULFETO NO
LICOR OXIDADO

(Licor Preto de Eucalipto)

TEMPO, hs	Na ₂ S g/l
0	0,01
2	0,09
4	0,22
6	0,34
8	0,42
14	0,44



niço do ar no licor preto. Isto pode ser feito usando-se grande quantidade de ar ou permitindo-o tempo efetivo de contato se-se um longo tempo de contato. ria, é claro, prolongado se houvesse formação de espuma no licor. Entretanto, em nosso sistema o licor não forma espuma e, portanto, no projeto da planta piloto tivemos que prever meios que assegurassem condições suficientes para a reação de oxidação.

Nesse ponto, os resultados de nossas pesquisas de laboratório mostraram que, em nosso caso, a melhor solução, tanto do ponto de vista econômico como operacional, seria um reator de aspersão de longo tempo de contato.

Considerando aspecto econômico de uma instalação de oxidação, os maiores custos de operação são, naturalmente, energia para soprar o ar, que novamente é uma função tanto do fluxo de ar como do nível de licor. O capital necessário para construção dos tanques deveria ser, além disso, previsto em função do nível e tempo de residência.

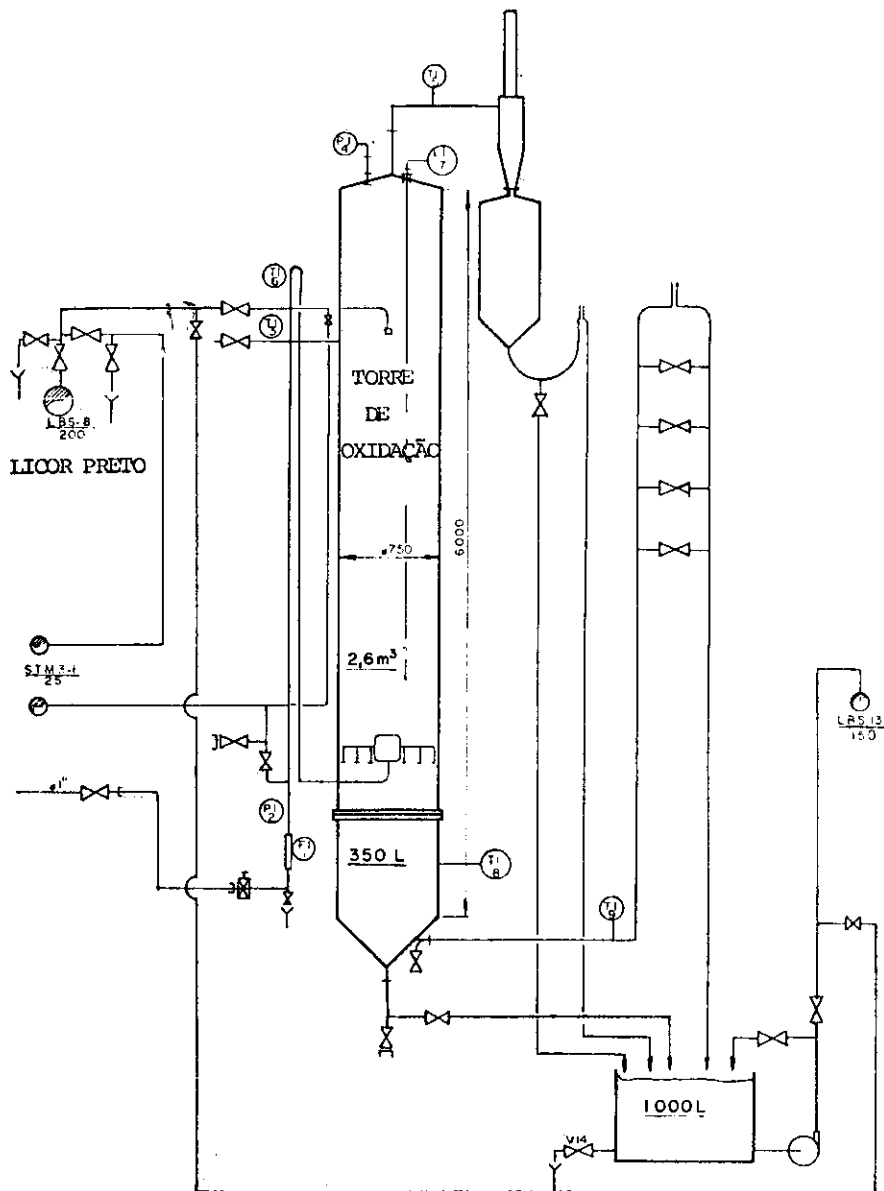
Era necessário um conhecimento profundo desses parâmetros para construir um sistema adequado com custos mínimos. Portanto, construímos uma planta piloto simples, com capacidade de 1/100 do licor preto total, a fim de investigar os efeitos do volume de ar, nível de licor, tempo de residência e distribuição de ar.

TRABALHO EXPERIMENTAL

(1) Descrição do Reator

O reator experimental é mostrado na Fig. 6. Consiste essencialmente de um corpo de 6 metros de comprimento, em aço inox, isolado, com 75 cm de diâmetro, com entrada de licor no topo e saída no fundo. A entrada de ar é fechada no fundo e a saída é feita através de um ciclone no topo. O nível de licor dentro do reator poderia ser fixado em cinco níveis diferen-

FIG. 6
PLANTA PILOTO



tes. O nível máximo possível de licor foi ajustado em função do soprador de ar a ser usado na instalação definitiva, a fim de que o mesmo tivesse perfeitas condições de operação.

O licor preto era tirado do tanque de licor preto forte e realimentado do reator para o evaporador de cascata, com estocagem intermitente em um tanque de bombeamento. O ar, retirado do suprimento de ar comprimido da fábrica, medido a pressão constante, foi introduzido através do dispersor, no fundo do

reator. Prevendo-se problemas com este dispositivo distribuidor de ar, o fundo do reator foi flangeado na secção principal, a fim de permitir limpeza e/ou modificações, se necessário.

Para pré-aquecimento do ar e/ou limpeza dos bicos de distribuição de ar, poderia ser introduzido vapor de 3 ato no sistema de ar.

(2) Testes

O programa de testes inicial foi elaborado para investigar a

oxidação de nossos dois tipos de licor preto:

- A) Licor Preto de polpa para papel
- B) Licor Preto de polpa solúvel

com os vários parâmetros de operação, já citados anteriormente.

O tempo mínimo de operação para cada conjunto de condições de operação foi estabelecido como 3 vezes o tempo mínimo de retenção do licor no reator. Foram coletadas amostras dos licores oxidado e de alimentação e imediatamente foram feitos testes de Na_2S . Os testes em planta piloto duraram 3 meses e, portanto, abrangeram uma grande parte das variações da fábrica. O licor, no caso de produção de polpa solúvel, é o resultado do cozimento de uma mistura de Eucalipto tereticornis e Acácia Negra.

(3) Operação

Durante a operação da planta piloto com licor de polpa para papel, o volume da mistura licor/ar aumentou menos que 25%, comparado com o volume estático de licor acima da entrada de ar, mesmo com 4 Nm^3/min .

O licor de polpa solúvel, por outro lado, apresentou resultados bem diferentes. O aumento de volume foi de 26% já com um fluxo de ar de 2,3 Nm^3/h .

(4) Discussão dos resultados

a. Análise dos resultados

Poderíamos mencionar a alta reprodutibilidade do método de teste no laboratório. Não houve, em nenhuma ocasião, eficiência de 100%, como seria esperado se existisse um erro significativo no teste. Deve também ser observado que o teor de sulfeto do licor oxidado nunca chegou a zero. O valor mínimo nos testes parece ser 0,01 grama por litro.

Isto pode representar um valor inexpressivo no teste, mas todas as percentagens foram

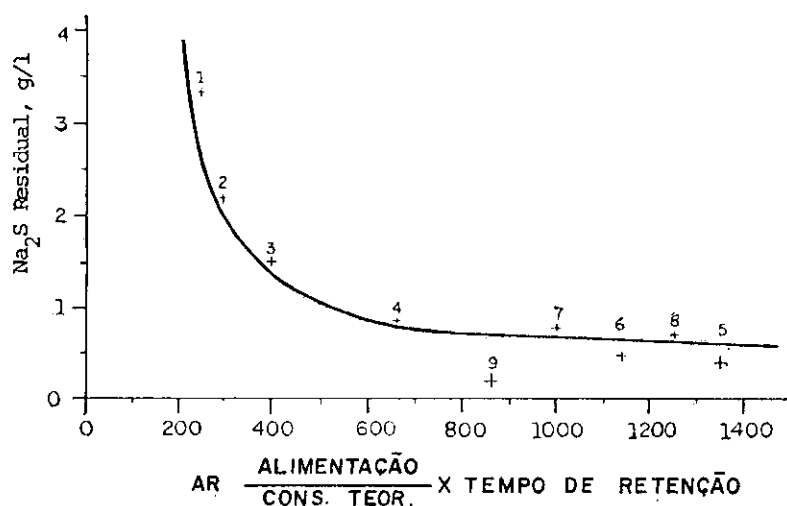


FIG. 7 PERFORMANCE DE OXIDAÇÃO DO LICOR PRETO FORTE — POLPA PAPEL.

calculadas com precisão. Nessa base, a eficiência máxima obtida (grau de oxidação) foi 99,9%.

b. Resultado dos testes

Os resultados nas Figuras 7 e 8 mostram que o licor de polpa solúvel é um pouco mais difícil de oxidar do que o licor de polpa para papel. Isto está de acordo com os resultados obtidos nas primeiras pesquisas de laboratório. Para ambos os tipos de licor, foi difícil conseguir-se Na_2S residual abaixo de 0,5 g/l, o que corresponde a um grau de oxidação de 98%.

Acreditamos que a razão para a diferença na velocidade de oxidação entre os testes de laboratório, onde foram obtidas oxidações de 99% depois de 90

minutos para licor de polpa para papel e 150 min para licor de polpa solúvel, e os testes da planta piloto, com tempos de retenção mais altos, deve-se principalmente ao fornecimento e distribuição de ar. O tempo de retenção para a distribuição de ar, a temperatura ambiente, dentro do volume estático de licor, no teste de laboratório, foi entre 4 e 10 segundos, enquanto que para a planta piloto foi de 15 e 45 segundos. Isto significa que o excesso de ar foi muito maior nos testes de laboratório, os quais juntamente com melhor distribuição de ar, apresentaram mais turbulência e melhor contato entre ar e licor e, em alguns testes, oxidação excessiva do licor.

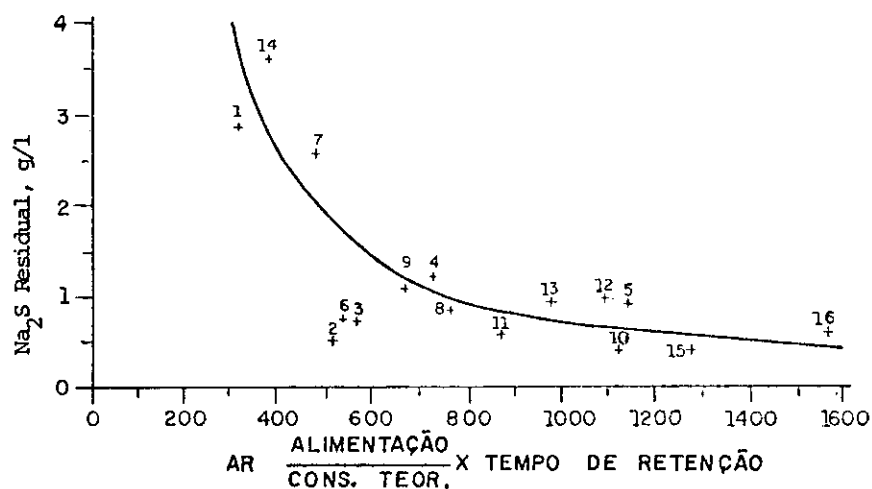


FIG. 8 PERFORMANCE DE OXIDAÇÃO DO LICOR PRETO FORTE — POLPA SOLÚVEL

c. Dados de operação e performance

As Tabelas 2 e 3 representam um resumo dos dados de operação e performance em diversos testes com os dois tipos de licor: papel e solúvel.

As análises desses dados revelaram que as condições de operação e os critérios usados no projeto podem largamente afetar a performance do equipamento. A coluna 5 contém a velocidade de oxidação. Este termo "velocidade de oxidação" abrange tempo de residência e teor de sulfeto no licor de alimentação. O decréscimo geral no grau de oxidação, quando esse valor aumenta, indica um limite para o sulfeto que pode ser oxidado por unidade de volume de aeração. Esse limite, entretanto, não foi observado durante nossas experiências em planta piloto, visto que velocidades de oxidação entre 9 e 30 resultaram em graus de oxidação de no mínimo 90%.

A proporção de oxigênio necessária para oxidação completa do Na_2S alimentado ao sistema é vista na coluna 4 e varia entre 2 e 13. Para oxidação eficiente, foi necessária uma proporção de no mínimo 5-6 no caso do licor de polpa papel e 7-8 no caso do licor de polpa solúvel. Para este último, o tempo de residência durante a aeração variou entre 19 e 189 minutos, enquanto que a oxidação variou entre 89 e 99%.

Considerando os resultados em geral, pode-se dizer que a **concentração de sulfato de sódio residual no licor preto tende a diminuir** quando diminui a carga no sistema, e aumenta a proporção de oxigênio e o tempo de retenção.

Uma última análise da relação entre condições de operação e performance, vista nas Figuras 7 e 8, indica que o termo que abrange oxigênio disponível e tempo de residência mostra uma relação razoavelmente bem definida com a performance.

A performance do teste nº 1, usando-se licor de polpa solúvel, reflete uma falta aparente

TABELA 2

RESULTADOS DE TESTES - LICOR DE POLPA PAPEL

Teste nº	Alimentação de Na_2S g/mín	Na_2S Residual g/l	Alim.		Velocidade de Oxidação $\text{kg}_3\text{Na}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$	Alim.		Grau de Oxidação %
			Oxidg.	Cons. Teor.		Oxidg.	Cons. teor. x tempo ret. min	
1	600	3,3		2	22,5		246	93
2	760	2,2		2,5	29,7		272	96
3	615	1,4		3,1	24,2		369	97
4	330	0,8		5,8	13,0		685	97
5	265	0,5		10,0	9,6		1.365	98
6	320	0,6		8,0	11,1		1.123	98
7	295	0,75		7,1	10,1		995	97
8	270	0,73		8,5	9,2		1.218	97
9	280	0,25		6,2	9,8		870	99

TABELA 3

RESULTADOS DE TESTES - LICOR DE POLPA SOLÚVEL

Teste nº	Alimentação de Na_2S g/mín	Na_2S Residual g/l	Alim.		Velocidade de Oxidação $\text{kg}_3\text{Na}_2\text{S}/\text{m}^3/\text{h}$	Alim.		Grau de Oxidação %
			Oxidg.	Cons. teor.		Oxidg.	Cons. teor. x tempo ret. min	
1	355	2,87		4	18,3		316	89
2	335	0,60		5,2	17,5		525	98
3	275	0,73		5,2	12,7		569	97
4	365	1,27		6,7	16,6		749	96
5	230	0,90		6,6	10,5		1.122	96
6	310	0,81		4,5	12,3		558	97
7	415	2,60		3,9	15,5		485	93
8	340	0,85		5,8	13,3		760	97
9	360	1,12		5,7	14,2		681	96
10	350	0,50		8,2	14,0		1.137	99
11	365	0,60		7,1	14,6		877	98
12	250	1,00		6,0	9,9		1.098	97
13	240	0,95		6,5	8,2		985	96
14	515	3,56		3,0	16,5		398	91
15	220	0,45		6,8	7,6		1.280	98
16	185	0,70		13,0	10,4		1.585	97

de oxigênio e tempo de residência. Com a exceção de muito poucos testes, era aparentemente uma relação entre alto grau de oxidação ligado com o produto do oxigênio disponível e o tempo de residência.

Não foram observados valores altos no grau de oxidação e baixos no sulfato de sódio residual até que o último produto fosse 600 ou mais no licor de polpa papel e 800 ou mais no licor de polpa solúvel.

Como mostram os resultados, muitas variáveis de operação foram modificadas a fim de determinar o seu efeito no grau de oxidação.

d. Oxidação em dois estágios

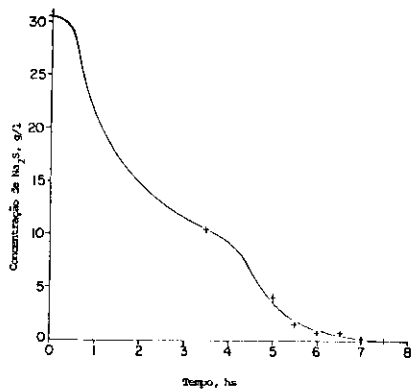
Como se vê nas Figuras 7 e 8, as velocidades totais de oxi-

dação diminuem quando diminui a concentração de Na_2S residual. Supondo-se uma boa mistura dentro do reator, com ausência de mudanças na concentração, a parte de baixo quase horizontal das curvas mostrou que seria muito difícil alcançar 100% de oxidação em uma instalação de um estágio. Portanto, como nosso objetivo era chegar o mais perto possível de 100%, tivemos que estudar as possibilidades de instalação de uma unidade de oxidação com estágios múltiplos.

A fim de operar nossa planta piloto como uma instalação de multi estágios, operamos um tanque de bombeamento em série com o reator de oxidação. A planta piloto foi operada em uma operação de um estágio por algumas horas, até que se obtives-

FIGURA 9

Oxidação em dois estágios com licor de polpa solúvel

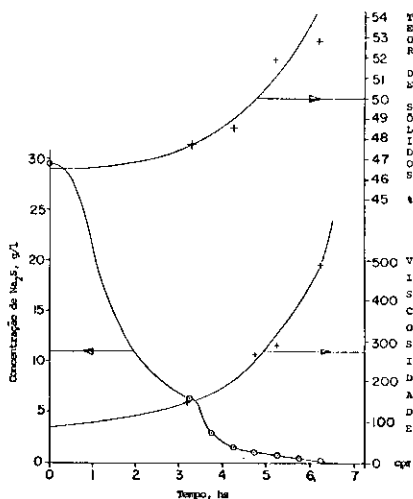


se um grau de oxidação normal.

Quando o tanque de bombeamento estava cheio, o licor de alimentação foi fechado e começada a circulação. O ar foi, então, mantido constante.

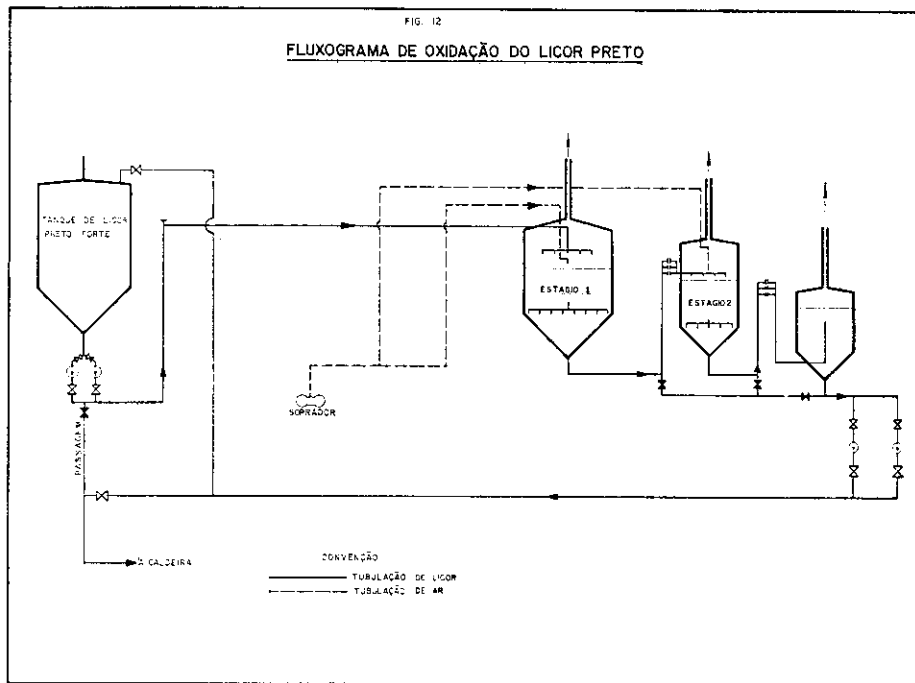
As Figuras 9 e 10 mostram os resultados do licor de polpa papel e polpa solúvel respectivamente. Na Fig. 10 pode-se notar que mesmo quando o licor não era totalmente oxidado no começo da circulação, o licor de polpa papel podia ser oxidado sem obter-se viscosidades excessivamente altas.

FIG. 10
OXIDAÇÃO EM DOIS ESTÁGIOS COM LICOR DE POLPA PAPEL.



INSTALAÇÃO DA OXIDAÇÃO DE LICOR PRETO EM ESCALA NORMAL

A instalação final foi projetada para oxidar 1.620 litros de licor preto forte por minuto com 50% de sólidos secos e com uma composição de 40g de Na₂S por litro de sulfeto.



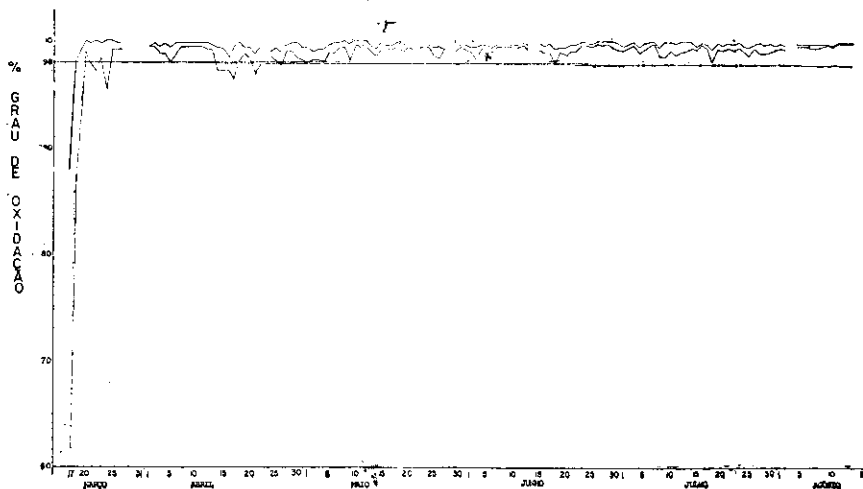
A oxidação se dá em uma operação de dois estágios projetada para uma eficiência de oxidação de 99,8%.

O licor é bombeado dos tanques de licor preto forte para o reator do primeiro estágio, como mostra a Fig. 12. O licor flui por gravidade para o tanque de segundo estágio de oxidação e por último para o tanque de desaeração. Desse tanque, o licor oxidado é bombeado diretamente aos evaporadores de cascata para evitar reversão do sulfeto.

O ar é injetado em ambos os reatores por um soprador HHPH, que fornece 420 kg de ar por minuto a uma pressão de

7000 mm c.a. Grande parte do ar é colocado no primeiro estágio, onde se dá a oxidação principal. A concentração calculada de Na₂S após o primeiro estágio foi de 5 mg/l, correspondendo a um grau de oxidação de 89%. As últimas experiências provaram que o grau de oxidação ultrapassa 90% no primeiro estágio, com licor de polpa papel. Como resultado disso, o segundo estágio está funcionando simplesmente como um estágio de refinamento para obter um elevado grau de oxidação. O ar é injetado através de um sistema de distribuição especialmente desenhado, facilitando a dis-

FIG. 13



tribuição uniforme de ar em todas as seções transversais do tanque.

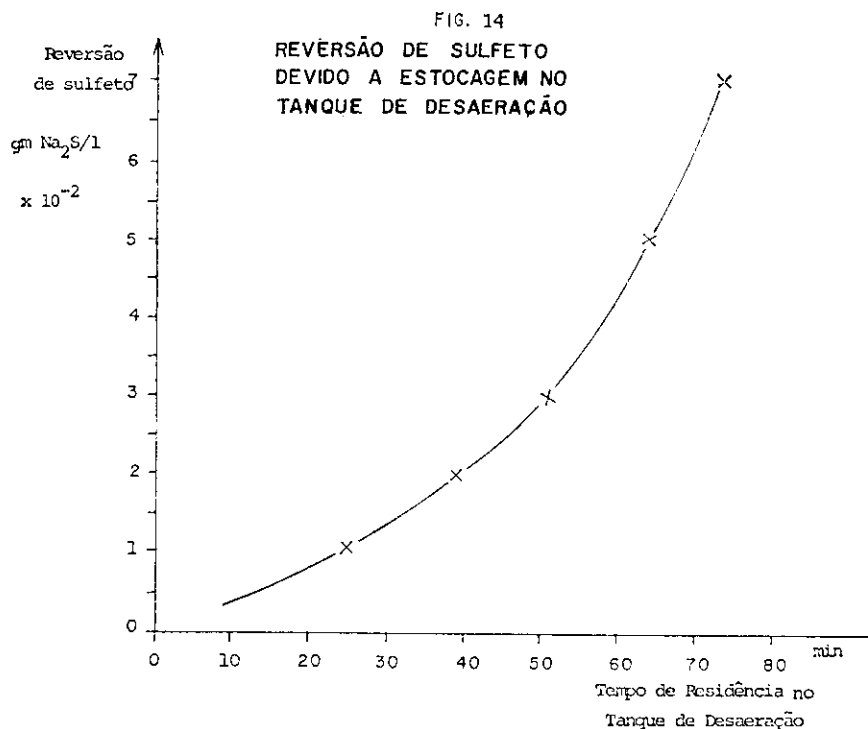
O ar excedente passa através de ciclones antes de ser lançado na atmosfera. As análises desse ar mostraram que os valores dos componentes sulfurosos totais são baixíssimos e, portanto, esse ar não representa problema de cheiro.

EXPERIÊNCIA OPERACIONAL

A instalação funcionou com ótima eficiência desde o início das operações. A Tabela 4 e a Fig. 13 resumem os testes desde o início das operações até o dia 15 de agosto de 1974. Mais da metade dos testes revelaram grau de oxidação de 99% para o licor de polpa papel. Em nosso caso, acreditamos que a variável mais importante para assegurar que o licor que vai para os evaporadores esteja bem oxidado, é o tempo mínimo de estocagem do licor oxidado. Ficou comprovado, tanto nos testes de laboratório como na instalação, que pode haver reversão do licor, depois de algum tempo de estocagem. A Fig. 14 e a Tabela 5 ilustram uma reversão típica. Como resultado dessa experiência, estabelecemos o procedimento para oxidar todo o licor preto mesmo quando esteve temporariamente estocado devido a problemas na caldeira de recuperação. Quando estocado, o licor oxidado é retornado ao processo e enviado novamente para o sistema de oxidação para se ter certeza que somente o licor completamente oxidado atinja os evaporadores de cascata.

Na planta piloto surgiram problemas de sedimentação de lodo. Para evitar esse problema, os reatores e o tanque desaerador tem o fundo em forma cônica. Tivemos entupimento nos bicos de ar algumas vezes, mas bastou alguns minutos de parada do soprador para limpá-los enquanto se consumia o licor oxidado do tanque desaerador.

A alta eficiência de oxidação depende também das paradas,



que devem ter o menor tempo possível. Durante todo o tempo de operação, o sistema nunca foi interrompido. Houve pequenos reparos no período inicial de operação, causando pequenas interrupções, mas a instalação operou quase 100% do tempo total.

INFLUÊNCIA DA OXIDAÇÃO DO LICOR PRETO NAS EMISSÕES DA CALDEIRA

Pode ser errado mencionar a caldeira de recuperação quando se fala em oxidação do licor preto, já que nossa experiência provou que a emissão de sulfeto

TABELA 4

GRAU DE OXIDAÇÃO

Distribuição de frequência das médias diárias, de 17 de março a 18 de agosto

Grau de Oxidação %	PAPEL		SOLÚVEL	
	N	% N	N	% N
0 — 80	1	1,3	1	1,5
80 — 90	1	1,3	0	0
90 — 95	1	1,3	3	4,3
95 — 98	3	4,0	1,2	17,4
98 — 100	69	92,0	53	76,8
T O T A L	75	100,0	69	100,0

Na₂S gm/l — entrada do 1º estágio

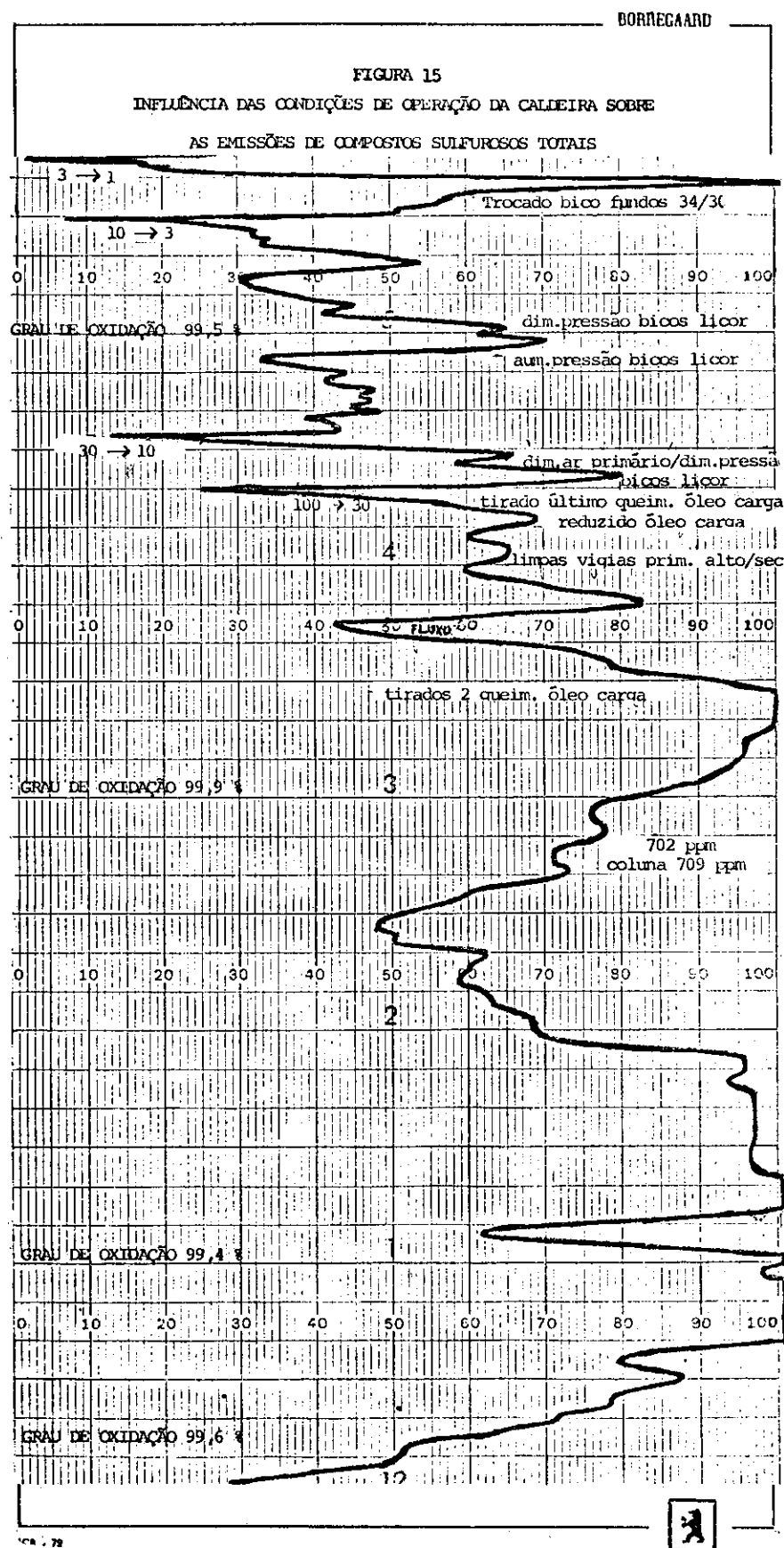
Grau de oxidação =

Na₂S gm/l — saída do tanque de desaeração

to de hidrogênio em uma caldeira de recuperação não é afetada pela oxidação do licor preto. A emissão de sulfeto de hidrogênio na caldeira depende primeiramente do modo pelo qual ela é operada. Podem existir alguns pequenos benefícios em queimar o licor oxidado, mas isto é certamente um segundo efeito, que é facilmente encoberto pelo modo de operar a caldeira.

Por outro lado, de acordo com a experiência adquirida nos últimos meses, o alto grau de oxidação é muito eficaz em reduzir o odor nas emissões da unidade de recuperação. Nossa unidade de recuperação demonstrou que uma caldeira funcionando sem problemas, com excesso suficiente de oxigênio nos gases emitidos e um evaporador de cascata operando com licor altamente oxidado, emitirá gases com teor muito baixo de elementos totais sulfurosos. Entretanto, a fim de avaliar a influência da oxidação do licor preto nas emissões sulfurosas da chaminé da caldeira, é necessário uma diferenciação entre a contribuição da caldeira e a contribuição do evaporador de contato. Pouquíssimos dados foram colhidos antes do arranque da unidade de oxidação, para fazer essa diferenciação, mas experiências recentes mostraram o benefício que a oxidação do licor preto traz nas emissões de sulfeto de hidrogênio na chaminé da caldeira. Concentrações de H_2S , provenientes da liberação no evaporador de cascata, com valores até 750 ppm, foram medidas com um titulador Barton 400. Comparada com os resultados obtidos com licor completamente oxidado, que estão normalmente abaixo de 1 ppm, a redução das emissões de H_2S como resultado da oxidação é então maior do que 99%.

As Figuras 15 e 16 mostram a influência das emissões de H_2S causada por pequenas variações nas condições de operação da caldeira. Os testes também provaram que as emissões de elementos sulfurosos totais na caldeira, durante períodos com pro-



blemas de operação, são reduzidos pelo evaporador de contato direto quando ele é operado com licor altamente oxidado. A Fig. 17 mostra o resultado das medi-

ções do nível de H_2S antes e depois do cascata durante condições desfavoráveis da caldeira, simuladas especialmente para esse fim.

CRITÉRIOS QUE PROVOCAM OS DOIS TIPOS DE COMPORTAMENTO DO LICOR PRETO

Este trabalho mostrou que o sulfeto de hidrogênio pode ser tanto absorvido pelos gases emitidos no licor preto como reduzido do licor preto nos gases emitidos, dependendo aparentemente da concentração de sulfato de sódio no licor preto e da concentração de sulfeto de hidrogênio nos gases de emissão que entram no evaporador. Segue-se daí que há uma importante relação de equilíbrio entre os vários elementos sulfurosos presentes no licor preto. Como resultado desse equilíbrio, a pressão parcial de sulfeto de hidrogênio na superfície do licor é dada pela seguinte relação:

(2)

$$P(H_2S) = K \frac{C_{Na_2S}}{C_{OH}} \quad (5)$$

Pode-se depreender dessa relação que a fim de manter P (H₂S) em um nível baixo, CNa₂S deve ser baixo e COH preferencialmente alto.

Durante a evaporação de contato direto, o pH do licor em contato com os gases de emissão é significativamente reduzido, como resultado da absorção de dióxido de carbono no licor preto. Se a concentração de sulfeto no licor é significativa neste ponto, o sulfeto de hidró-

FIG. 17
REDUÇÃO DE H₂S NO GAS EMITIDO PELO EVAPORADOR DE CASCATA.

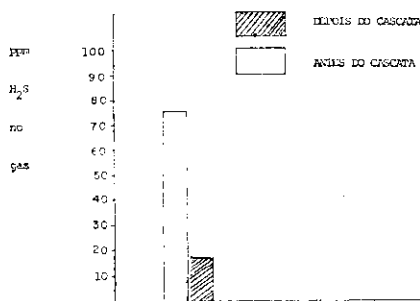


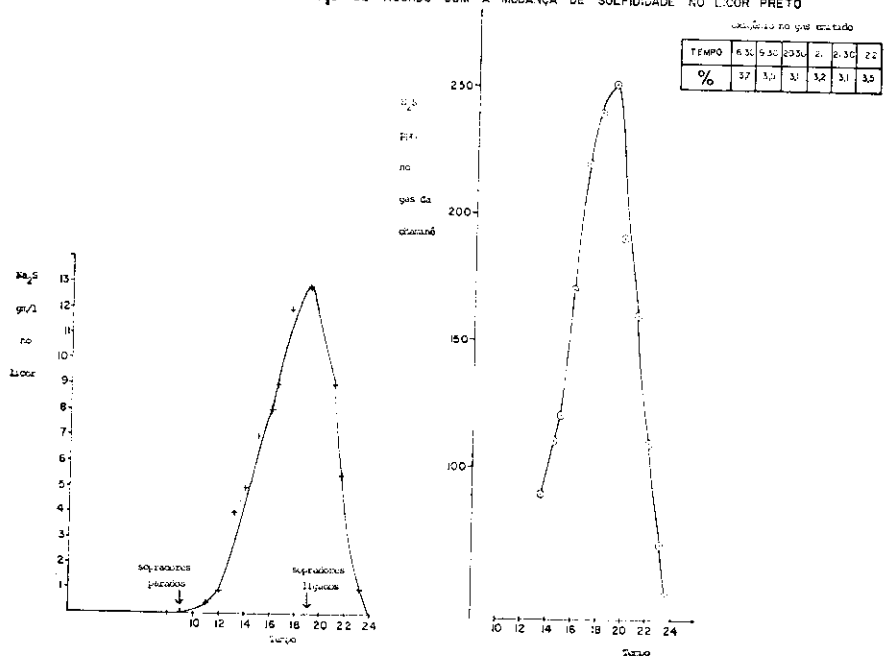
TABELA 5

REVERSÃO DE SULFETO DEVIDO A ESTOCAGEM DO LICOR

Nível no Tanque %	CONCENTRAÇÃO DE Na ₂ S		Tempo de Residência
	Saída do 2º estágio	Saída do tanque de desaeração	
20	0,01	0,01	25
30	0,01	0,02	38
40	0,01	0,03	51
50	0,01	0,05	63
60	0,01	0,07	76

$$\text{Reversão} = \frac{\text{Na}_2\text{S gm/l — saída do tanque de desaeração}}{\text{Na}_2\text{S gm/l — saída do 2º estágio}}$$

FIG. 16
VARIAÇÃO NAS EMISSÕES DE H₂S DE ACORDO COM A MUDANÇA DE SULFIDIDADE NO LICOR PRETO



gênio mal-cheiroso será reduzido nos gases emitidos, fazendo com que a pressão de vapor de equilíbrio exceda a concentração de sulfeto de hidrogênio no gás de emissão que vai para o evaporador.

Por outro lado, a oxidação eficaz do licor preto reduz a concentração do íon de sulfeto a zero, tomando assim a pressão do vapor de equilíbrio do sulfeto de hidrogênio no licor preto igual a zero.

Sob essas condições, o sulfeto de hidrogênio que vai para o evaporador no gás emitido, será parcialmente absorvido pelo licor e o evaporador, portanto, funciona como "scrubber" dos componentes mal-cheirosos dos gases da recuperação.

CONCLUSÕES

Como explica este trabalho, os meios usados para obter os critérios de projeto e construção de uma instalação de oxi-

dação com alto rendimento trouxeram muitas vantagens.

Em resumo, podemos citar algumas dessas vantagens:

- (1) Uma instalação de oxidação feita "sob medida" foi posta em operação e funcionou sem problemas desde o início.
- (2) Foram descobertos problemas operacionais específicos relacionados com nossos tipos de licor preto e esses problemas puderam ser estudados antes de projetar a instalação definitiva.
- (3) Foram estabelecidos todos os parâmetros de processo e operação antes de pôr em funcionamento a instalação definitiva.
- (4) A combinação da alta eficiência da oxidação com as condições estáveis da caldeira resultou em níveis mínimos de emissão de H_2S .
- (5) A chaminé mais baixa reduziu as emissões sulfurosas durante períodos de mau funcionamento na caldeira. O evaporador de contato direto tem um papel aparentemente significativo como "scrubber" para reduzir ocasionalmente as altas emissões de enxofre reduzido na caldeira.
- (6) O evaporador de contato direto reduz apreciavelmente as emissões de SO_2 que podem ser muito altas, dependendo do grau de sulfididade do sistema de recuperação.
- (7) O sistema instalado provou ser eficaz para diferentes combinações de espécies de madeira e tipos de licor. Provou também eliminar os problemas de operação com alta viscosidade.
- (8) Algumas fábricas novas estão substituindo o evaporador de contato direto em seu projeto por um concentrador de alto teor de sólidos. Esta medida, juntamente com uma caldeira de tamanho adequado, elimina essencialmente a emissão de gases mal-cheirosos na área da recuperação. A substituição da recuperação é, certamente, uma solução muito cara para uma fábrica antiga. Para essas fábricas, uma medida eficaz para o problema de emissões sulfurosas, nessa área, seria eliminar as emissões do sulfeto de hidrogênio do evaporador de contato direto, através de uma oxidação eficiente do licor preto.

REFERÊNCIAS

- (1) Hendricksen, E.R. and C.I. Harding, Air Pollution Control Association, 14. 487-1967.
- (2) Murray, I.E., Atmospheric Emission from Sulfate Pulping, 184-1966.