

Poluição do ar causada por indústrias de produção de celulose pelo processo "kraft"

MFN -1095

N CHAMADA:

TITULO: Poluição do ar causada por indústrias de produção de celulose pelo processo "kraft"

AUTOR(ES): HASEGAWA, P.T.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Convenção Anual da ABCP, 6

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 19-23.11.1973

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1973, ABTCP

PAG/VOLUME: p.191-195,

FONTE: Convenção Anual da ABCP, 6, 1973, São Paulo, p.191-195

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:



poluição do ar causada por indústrias de produção de celulose pelo processo "kraft"

PAULO TETUIA HASEGAWA

Susam

I — INTRODUÇÃO

Dos quatro processos de produção de celulose (processo mecânico, processo soda, processo sulfato ou "kraft" e processo sulfito) o que vai merecer a nossa atenção neste trabalho é o processo "kraft", não só pelo seu grande potencial poluidor mas também porque é o processo mais utilizado para a produção de celulose. Estima-se que 50% da produção mundial de celulose é obtida através do processo "kraft".

Os poluentes gasosos emitidos por este tipo de processamento são principalmente metil mercaptana (CH_3SH), gás sulfídrico (H_2S) e dimetil sulfeto (CH_3SCH_3). Esses poluentes, principalmente os dois primeiros, são os causadores do odor desagradável existente nas cercanias desse tipo de indús-

tria. Esse odor característico é sentido até uma distância de cerca de 20 quilômetros a partir da indústria. Isso é devido ao fato que o gás sulfídrico e a metil mercaptana apresentam odor mesmo em concentrações baixíssimas. Esse tipo de emissão causa um grande problema social para a população atingida e a sua eliminação se faz necessária.

Outro poluente emitido são as poeiras (um tipo de material particulado ou aerosol), constituídas principalmente de sulfato de sódio, carbonato de sódio, cal viva (CaO) e carbonato de cálcio. Essas poeiras são lançadas em grandes quantidades e por serem constituídas de substâncias que são utilizadas no processamento, a sua recuperação é economicamente viável além do benefício que essa recuperação traz para a saúde e o bem-estar da população, pois as mesmas são constituídas de partículas sólidas muito pequenas (menores que 1 micra), passíveis de

serem respiradas, podendo causar doenças respiratórias, além do problema de diminuição de visibilidade causado por essas emissões.

II — CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O PROCESSO "KRAFT" DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

A produção de celulose inicia-se com a transformação das toras de madeira em pedaços pequenos, utilizando-se de picadores, os quais são enviados para o cozimento. Esse cozimento é realizado em digestores, utilizando-se um líquido de cozimento constituído de soda (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S).

Este líquido é comumente chamado de licor branco. O cozimento é realizado a uma pressão de $10,75 \text{ Kg/cm}^2$ e a uma temperatura de 170°C , durante um período que varia de 3 a 4 horas. Durante o cozimento as impurezas são dissol-

(*) Engenheiro Industrial Químico — Assistente Técnico da Superintendência de Saneamento Ambiental — SUSAM.

vidas no líquido de cozimento, separando-se das fibras de celulose. Após o cozimento, o material é descarregado no tanque de armazenamento, denominado "blow-tank", por diferença de pressão, ocasião em que os vapores e gases formados são descarregados na atmosfera. Normalmente a capacidade do "blow-tank" é maior que a soma das capacidades dos digestores. Do "blow-tank" o material inicia um processo de purificação passando inicialmente por uma peneira que separa os grossos que voltam para o cozimento e o resto é enviado para os filtros de separação. Nessa fase a polpa de celulose é separada do licor negro. A polpa é enviada para a seção de branqueamento, o qual é realizado em torres com a utilização de cloro, soda e hipoclorito de cálcio (ou dióxido de cloro) e finalmente a polpa é enviada para as máquinas de papel.

Existem algumas indústrias que não fazem a recuperação do licor negro, porém, isso só é possível em unidades de produção limitada. A recuperação torna-se necessária em unidades de grande porte, devido à grande quantidade de material recuperado que é reutilizado no cozimento. Quando não há recuperação o problema de poluição do ar diminui sensivelmente, não havendo o problema de emissão de poeiras e diminuindo a emissão de substâncias gasosas, porém isso causa problemas de poluição das águas e além disso as substâncias gasosas dissolvidas no licor negro liberam-se causando problemas de odor desagradável durante a sua trajetória.

A recuperação começa com a concentração do licor negro. O licor negro quando é separado da polpa de celulose possui uma concentração de aproximadamente 16% em sólidos. Inicialmente é concentrado em evaporadores de múltiplo efeito. Nestes evaporadores a concentração final do licor negro varia de 45 a 55% em sólidos. A concentração final é feita em evaporadores de contacto direto (de cascata, de disco ou ven-

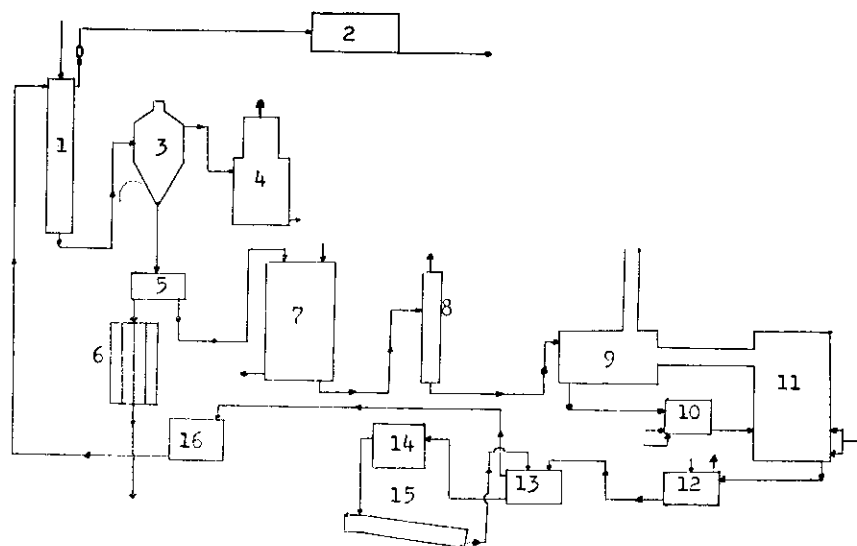


Fig. 1 Fluxograma - Processo "Kraft"

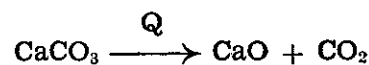
- | | |
|------------------------------|------------------------------------|
| 1. Digestor | 9. Evaporador (cont. efeito) |
| 2. Trocador de calor | 10. Tanque licor negro concentrado |
| 3. "Blow-tank" | 11. Caldeira de recuperação |
| 4. Condensador | 12. Tanque de licor verde |
| 5. Filtro | 13. Caustificador |
| 6. Branqueamento | 14. Filtro |
| 7. Torre de oxidação | 15. Forno de cal |
| 8. Evaporador (mult. efeito) | 16. Tanque de licor branco. |

turi) utilizando os gases de combustão da caldeira de recuperação para fornecer o calor necessário para a evaporação. Nessa etapa a concentração final do licor negro pode chegar a 70%. Após a concentração o licor negro é queimado na caldeira de recuperação. O calor gerado é utilizado na produção de vapor.

O resíduo sólido da queima, constituído principalmente de carbonato de sódio e sulfeto de sódio é dissolvido em água, produzindo-se o licor verde. O licor verde é então caustificado com a adição de cal viva produzindo-se o licor branco que é uma solução constituída de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio que após filtração volta ao processo (digestores).

A lama, constituída de carbonato de cálcio, separada na filtração é a seguir calcinada no forno de cal para regenerar

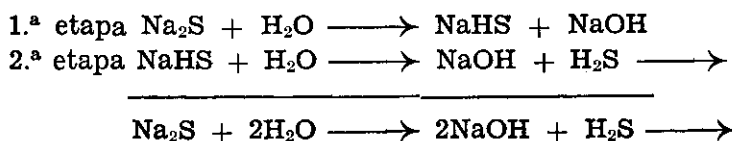
a cal viva, segundo reação abaixo, retorna ao processo (caustificação); completando-se o ciclo de recuperação.



III — FONTES DE EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS

1. Digestores e "Blow-tank"

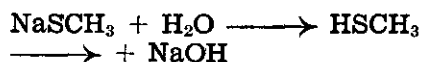
Durante o processo de cozimento da madeira nos digestores há formação contínua de metil mercaptana e gás sulfídrico. A formação desses compostos se deve principalmente a presença de sulfeto de sódio, substância característica do processo. Assim sendo, o gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio, é formado pela hidrólise do sulfeto de sódio, conforme as reações:



É um gás de odor desagradável, perceptível ao olfato humano em concentrações muito baixas, com ponto de ebulição extremamente baixo ($-61,8^{\circ}\text{C}$).

A metil mercaptana é um gás de odor extremamente desagradável, perceptível em concentrações baixíssimas, com ponto de ebulição $-5,8^{\circ}\text{C}$. Numa etapa inicial forma-se um sal de sódio, de fórmula NaSCH_3 , produto da reação entre os compostos orgânicos da madeira e o sulfeto de sódio.

A hidrólise deste sal possibilita a formação da metil mercaptana, conforme reação abaixo:



Outros compostos de enxofre podem ser formados, porém apresentam problemas de menor importância sob o ponto de vista da poluição do ar, como por exemplo o dimetil mercaptana (CH_3SCH_3) cujo ponto de ebulição é relativamente elevado (38°C), não apresentando odor excessivamente desagradável. Os tipos e quantidades de compostos de enxofre produzidos dependem dos seguintes fatores principais: concentração de sulfeto, temperatura de cozimento, tempo de duração do cozimento, tipo de madeira utilizada e pressão.

A utilização de digestores descontínuos proporciona a emissão de grandes quantidades de gases e vapor de água durante as operações de alívio de pressões e da descarga da carga para o "Blow-tank".

Este problema não ocorre nos novos processos de digestão contínua, nos quais os gases fétidos e vapor de água são descarregados a velocidade baixa e contínua, simplificando a aplicação de técnicas de desodorização.

Em algumas plantas, antes da emissão para atmosfera, os gases passam por um sistema de trocador de calor, condensando-se o vapor de água e substâncias com alto ponto de ebulição. Neste caso poderá ocorrer a emissão de substân-

cias odoríferas para a atmosfera, durante um eventual aproveitamento do condensado ou do leito receptor do condensado.

Compostos odoríferos de alto ponto de ebulição são emitidos do trocador de calor, a menos que sejam coletados e devidamente tratados.

2. Purificação da polpa e branqueamento

O processo de purificação da polpa de celulose consiste basicamente nas operações de lavagem e filtração com posterior branqueamento, não se constituindo em fontes potenciais de poluição do ar, podendo haver emissões de compostos de enxofre voláteis e que usualmente são exauridos por sistemas de ventilação com tratamento posterior.

3. Evaporadores

Consideráveis quantidades de gás sulfídrico, metil mercaptana e dimetil sulfeto são emitidos pelos evaporadores de múltiplo efeito. Nos evaporadores de contato-direto os gases quentes volatilizam além daqueles, outros compostos de enxofre presentes no licor negro concentrado.

4. Caldeira de recuperação

Grandes quantidades de ga-

ses e material particulado são emitidos por esta fonte.

Concentrações de sulfeto de hidrogênio, principal poluente gasoso desta fase, variando de 10 a 1.000 ppm podem ser encontradas, com a caldeira trabalhando acima da capacidade de projeto, com insuficiência de ar secundário de combustão, temperatura não adequada e forma da câmara de combustão.

Metil mercaptana e produtos de combustão são emitidos, sendo que parte do anidrido sulfuroso (SO_2) reage com carbonato de sódio, produzindo sulfeto de sódio.

O material particulado emitido é constituído principalmente de carbonato de sódio, sulfato de sódio e cinzas.

5. Forno de cal

É uma fonte poluidora significativa de material particulado, constituído principalmente de cal viva e do próprio carbonato de cálcio arrastado. Emissão de produtos de combustão e eventual emissão de pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio remanescente.

6. Taxas de emissão de poluentes

Na Tabela I, encontram-se dados de fatores de emissões das fontes sem controle e com equipamento de controle usual.

TABELA I - FATORES DE EMISSÃO PARA O PROCESSO SULFATO (KRAFT)
(pêso unitário da polpa seca e não alvejada)

Fonte	Tipo de equipamento de controle	Material Particulado	Dióxido de Enxofre	Monóxido de Carbono	Sulfeto de Hidrogênio	RSH, RSR RSSR
		Kg/Ton.	Kg/Ton.	Kg/Ton.	Kg/Ton.	Kg/Ton.
"Blow-tank"	sem controle	—	—	—	0,05	1,5
Lavadores e Filtros	sem controle	—	—	—	0,01	0,1
Evaporadores de múltiplo efeito	sem controle	—	—	—	0,25	0,2
caldeiras de recuperação e evaporadores de contato direto.	sem controle	75,5	2,5	30	6	0,45
	precipitador eletrostático	7,5	2,5	30	6	0,45
	lavador venturi	23,5	2,5	30	6	0,45
Tanque de dissolução	sem controle	1	—	—	0,015	0,02
Fornos de Cal	sem controle	22,5	—	5	0,5	0,3
	lavador	2,0	—	5	0,5	0,3
Condensador de Terebentina	sem controle	—	—	—	0,005	0,25

IV — MÉTODOS DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DO AR

1. Controle de odor

a) Oxidação do licor negro

Sulfeto de sódio e compostos voláteis de enxofre presentes no licor negro são oxidados, reagindo com oxigênio do ar atmosférico em uma torre adequada para formar compostos estáveis e com ponto de ebulição mais elevado, minimizando a emissão de substâncias odoríferas dos evaporadores de múltiplo efeito e contato direto, além de reduzir a emissão de compostos de enxofre da caldeira de recuperação em cerca de 80-95%. O processo de oxidação consiste na transformação do sulfeto de sódio em tiosulfato e sulfito de sódio e a metil mercaptana em dimetil dissulfeto.

O ar utilizado na torre de oxidação pode conter variável quantidade de dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto. Se as torres operam em condições de sobrecarga, quantidades razoáveis de H_2S e metil mercaptana também podem ser arrastados para a atmosfera.

O processo de oxidação do licor negro é utilizado com a finalidade de minimizar a emissão de substâncias odoríferas e reduzir a perda de enxofre.

Dependendo do tipo da madeira, com referência à quantidade de material resinoso, surge uma das dificuldades no processo de oxidação, que é a formação de grande quantidade de espuma. Este problema vem sendo minimizado por saponificação antes da oxidação, pelo uso de determinadas substâncias para abaixamento de tensão superficial ou com utilização de "quebradores" mecânicos de espuma.

Estudos práticos desenvolvidos demonstram a influência da pressão, temperatura, quantidade de ar e de licor. Assim sendo com a utilização de um reator esquematizado na fig. 2, foram obtidos dados que possibilitaram o traçado de diagramas representados nas figuras 3, 4 e 5.

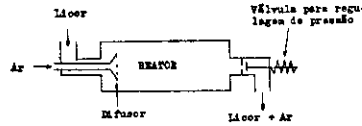


Fig. 2 Reator utilizado na experiência

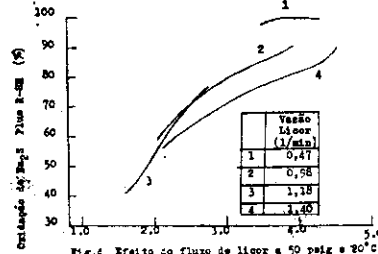


Fig. 4 Efeito do fluxo de licor a 50 psig e 20°C

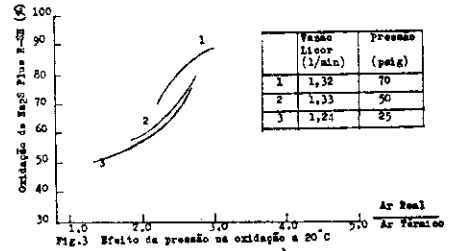


Fig. 3 Efeito da pressão na oxidação a 20°C

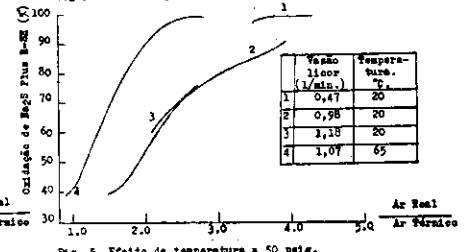


Fig. 5 Efeito da temperatura a 50 psig

Pequenas modificações têm sido realizadas em plantas deste tipo de indústria para auxiliar o abatimento dos poluentes. Assim é que, por exemplo, os gases não condensáveis do conjunto digestor "blow-tank" e dos evaporadores são enviados a um trocador de calor, com o aproveitamento de energia e posteriormente injetado, juntamente com o ar na torre de oxidação. O ar utilizado na oxidação e eventuais poluentes arrastados são encaminhados para um controle final em uma torre de lavagem com 2 estágios. No primeiro estágio a mistura gasosa passa através de um "spray" de solução ácida contendo cloro, resíduo do processo de branqueamento, (lavagem do cloro). No segundo estágio, utiliza-se o resíduo alcalino resultante da lavagem do tratamento alcalino, com adições eventuais de hidróxido de sódio para manter o pH da solução entre 11 e 12.

b) Combustão

O processo de queima das substâncias odoríferas gasosas é um processo relativamente econômico e amplamente empregado em vários países, com sucesso, apresentando a inconveniência de ser um processo perigoso devido à possibilidade de ocorrer explosões. Os limites de explosividade dos gases emitidos encontram-se na tabela II.

Assim sendo para manusear os gases com segurança, não deve haver mistura com ar até alcançarem o queimador ou eles são diluídos com grande volume de ar e queimados com combustível auxiliar. Dispositivos auxiliares devem ser instalados, tais como válvulas de segurança, corta chamas e outros.

Cuidados especiais de operação devem ser rigorosamente seguidos quando da descarga dos gases digestores, "Blow-

TABELA II. LIMITES DE EXPLOSIVIDADE

Substância	Limites de explosividade (% em volume)	
	Inferior	Superior
Sulfeto de Hidrogênio	4,3	45,5
Metil mercaptana	3,9	21,8
Dimetil sulfeto	2,2	19,7
Terebentina	0,8	—

tank" e evaporadores, devido à oscilação da quantidade de gases emitidos.

A combustão completa dos sulfatos será possível quando incinerados à temperatura de 750°C.

c) Outras

Outras técnicas de controle são utilizadas para abater a emissão de substâncias odoríferas.

c1. Cloração

O cloro reage com o sulfeto de hidrogênio, metil mercaptana, dimetil sulfeto e dimetil dissulfeto, sob condições apropriadas, com eficiência variável, produzindo substâncias menos ou não odoríferas.

c2. Lavadores

Diversos tipos de lavadores são utilizados para a absorção dos gases.

Na Suécia, é utilizado o lavador Venemark no qual um jato cônico do licor fracamente alcalino, resultante da filtração e lavagem do carbonato de cálcio, é borrifado na parte superior do lavador, sendo que os gases fluem paralelamente ao fluido lavador através pratos ondulados.

Num primeiro estágio são utilizados dois lavadores em paralelo para a lavagem do volume total de gases. Os efluentes gasosos do primeiro estágio passam através de um segundo estágio, onde é utilizado apenas um lavador.

Um outro tipo de lavador é o

venturi "Warkans" com dois estágios. O licor branco fraco é introduzido no segundo estágio, sendo que parte deste é introduzido no primeiro estágio e parte volta ao tanque de dissolução, onde é adicionado hidróxido de sódio para manter o pH entre 8 e 8,5.

2. Controle de poeiras

Como já foi citado anteriormente a caldeira de recuperação, forno de cal e tanque de dissolução, principalmente os dois primeiros, constituem-se nas maiores fontes de emissão de poeiras. Dentre os equipamentos utilizados, devemos destacar o uso de precipitadores eletrostáticos e lavadores venturi. A eficiência de coleta de um precipitador é cerca de 95%, com um investimento inicial e manutenção relativamente alta, com custo de operação relativamente baixo.

Os lavadores venturi apresentam eficiência alta, baixo investimento inicial e manutenção, e com alto custo de operação. Os lavadores apresentam uma vantagem tendo em vista que os mesmos captam poeiras e gases, podendo ainda ser integrados num sistema de recuperação de calor.

V — CONCLUSÃO

A poluição do ar causada por este tipo de atividade industrial tem sido motivo de constantes estudos específicos, devido a sua potencialidade como fonte poluidora. Além das técnicas existentes, outras vêm sendo desenvolvidas, não somente no que se refere aos ti-

pos de equipamentos de controle mas no desenvolvimento de técnicas e eventuais modificações no processo para redução das taxas de emissão de poluentes, sempre levando em consideração o fator econômico.

Tendo em vista o exposto no presente trabalho, a emissão de poluentes gasosos de odor desagradável, transformam em problemas de conveniência e de ordem social com relação a população vizinha, além dos problemas causados pela emissão de poeiras. Desta forma, tendo em vista o tipo de atividade, características dos poluentes e tipos e técnicas utilizadas no controle, podemos concluir que este tipo de atividade industrial, apesar da instalação de equipamentos antipoluidores, deverão ter suas instalações localizadas em regiões adequadas sob o ponto de vista de poluição do ar, levando em conta parâmetros meteorológicos, topográfico e afastadas de concentrações residenciais.

BIBLIOGRAFIA

1. Stern, A. C. — "Air Pollution" — 2.^a edição — volume III Academic Press New York — 1968.
2. "Compilation of Air Pollutant Emission Factors" — AP-42, U.S. Environmental Protection Agency — North Carolina — 1972.
3. Benjamin, M. — Journal of the Air Pollution Control Association — volume 19, n.º 3 — March — 1969 — pp. 155-161.