

METANOL COMO FATOR DE RISCO NA QUEIMA DE GNCC EM CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO

Roberto Villarroel
Votorantim Celulose e Papel
Unidade Luiz Antônio

Palavras Chaves: Metanol, GNC, GNCC, Stripper, Segregação de Condensado, Queima de Gases

Introdução

É apresentada uma avaliação das implicações de queimar o metanol na forma gasosa com os gases do Stripper (SOG - Stripper Off-Gas). Quando os gases são queimados na Caldeira de Recuperação, alguns fatores apresentam-se determinantes para considerar a retirada do metanol como condição de segurança nos mesmos padrões como é considerada hoje a terebintina.

Metanol

O metanol é um álcool de fórmula CH_3OH que embora seja considerado como parte dos GNC(gases não condensáveis), é líquido nas condições atmosféricas. O ponto de ebulição está em torno dos $64,9^\circ\text{C}$, sua densidade é de 790 KG/m^3 e seu poder calorífico é de 5.420 Kcal/Kg . Proveniente da madeira acompanha o licor negro do processo de cozimento da celulose e é em sua maior parte vaporizado nos primeiros estágios de evaporação. No caso de instalações que utilizam sistema de pré-evaporação com segregação dos condensados é possível a retirada da maior parte do metanol já neste primeiro estágio.

A retirada de metanol do licor do sistema de evaporação pode ser distribuída da seguinte forma:

	Remoção de metanol
Licor negro diluído	-
Pré-evaporador	70 - 80 %
Evaporador múltiplo efeito	10 - 30 %
Licor concentrado	< 01 %

Coluna Stripper

Após a segregação dos condensados, a parte com maior concentração de compostos voláteis como metanol, metil mercaptana(CH_3SH), sulfeto dimetila (CH_3SCH_3), dissulfeto dimetila ($\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) é enviada para a coluna de Stripper que tem como objetivo produzir um condensado de alto grau de pureza .

Neste sistema, os condensados provenientes do Digestor dos últimos efeitos e do condensador da evaporação são alimentados em uma coluna com bandejas, a separação dos compostos mais voláteis é feita pela adição de vapor na parte inferior e o resfriamento e condensação parcial dos gases no topo da coluna.

Para alimentar a coluna é possível utilizar vapor vivo ou vapor do primeiro efeito. Esta última alternativa não deve ser considerada quando os gases são queimados na caldeira de recuperação, em função do risco presente de contaminação e arraste de espuma na coluna. Esta espuma elimina a capacidade de destilação e pode inundar a linha provocando o risco de enviar condensado para a caldeira.

As colunas de Stripper utilizam geralmente 22 bandejas valvuladas. Os gases gerados nela contêm uma quantidade considerável de vapor derivados da alta temperatura utilizada para evitar a condensação do metanol, que neste caso é transportado e queimado na forma de gás junto com o restante dos GNCC.

O dimensionamento da coluna de Stripper é feito geralmente para operar com pressões bem superiores às outras fontes de gases não condensáveis.

A pressão mais elevada e a exigência de operar com temperaturas maiores implicam na necessidade de que o sistema de coleta, transporte e queima seja feito de forma independente às outras fontes geradoras (digestor e evaporação).

Para evitar o risco de condensação na linha dos SOG, o BLRBAC (3) recomenda que em climas frios estas linhas sejam aquecidas com traço de vapor.

Os gases saindo do Stripper apresentam de forma geral uma umidade superior a 40%, embora em condições de alterações de carga ou início de operação este valor possa subir significativamente. A condensação dos gases do Stripper pode ser feita como uma forma de separar o metanol porém as concentrações neste caso serão próximas de 10%. Para obter um aumento da concentração do metanol para utilização como combustível a opção disponível é a utilização de uma pequena coluna com condensador de refluxo.

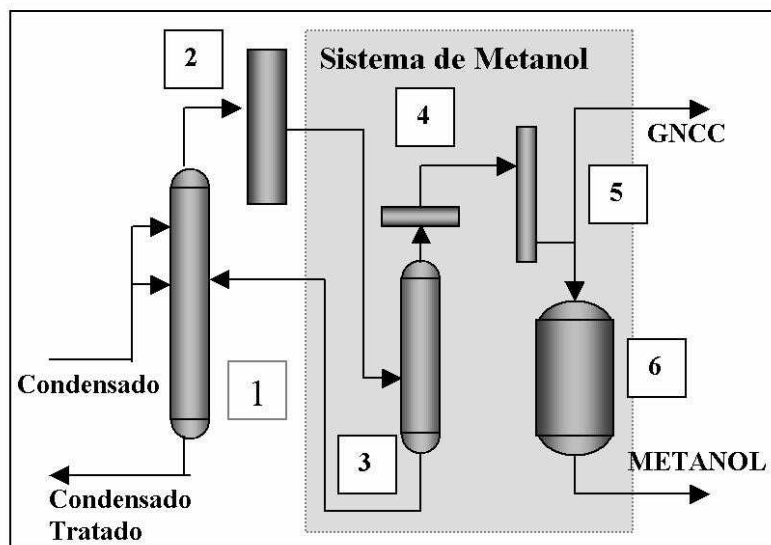
Atualmente uma preocupação especial está sendo dada para maximizar a retirada do metanol dos condensados, através de diversas alternativas de segregação aplicada tanto para plantas novas como já existentes. A separação será tanto mais eficiente quanto maior seja a capacidade do sistema em obter condensados com pouco volume e máxima concentração, caso contrário o custo da separação poderá ser inviável.

Coluna de metanol

O sistema para separar o metanol do restante dos GNCC utiliza uma pequena coluna com recheio uniforme, na qual os gases do Stripper após serem condensados parcialmente em um condensador de refluxo, ou um efeito da evaporação, alimentam a coluna de metanol. Os gases gerados passam por um trocador de calor de refluxo e um segundo trocador final que opera com temperatura inferior aos 50°C separando o metanol na forma líquida. Os GNCC que não foram condensados e isentos de metanol são conduzidos na mesma tubulação dos gases da evaporação para o sistema de queima.

Fig1. Fluxograma do sistema de tratamento dos condensados com Stripper e coluna de Metanol:

- 1) Stripper
- 2) Condensador de refluxo
- 3) Coluna de Metanol
- 4) Condensador de refluxo
- 5) Condensador de Metanol
- 6) Tanque de Metanol



A opção da queima dos GNCC na Caldeira de Recuperação

Inicialmente a coluna de metanol foi introduzida no sistema de GNCC com intuito de dispor de um combustível alternativo para reduzir os custos operacionais nos incineradores dedicados, que de outra forma queimariam óleo combustível.

Vários fatores como restrições legais para estocagem de combustível, e custos adicionais em entalções existentes limitaram sua utilização de forma mais ampla, mesmo em instalações com incineradores.

Por outro lado, a caldeira de recuperação apresenta-se como uma alternativa atraente em relação aos incineradores, principalmente em função de sua capacidade de recuperar o enxofre dos gases de combustão e sua alta confiabilidade operacional.

Apesar de algumas orientações, principalmente do BLRBAC (3) no sentido de evitar a utilização de outro combustível na caldeira de recuperação a não ser licor negro/ óleo, o número crescente de instalações que vêm adotando esta prática tem contribuído para a reavaliação do assunto nos últimos anos. (2)

Um dos principais fatores que justificam o receio da queima dos gases na C.R. é a associação dos GNCC com um fluxo de gases sem controle e sujeito a grandes variações de composição e umidade características dos gases do Stripper (SOG).

Vantagens da utilização do metanol na forma líquida

- **Eliminação da umidade do gás**

Em função da temperatura dos SOG uma quantidade significativa de vapor é arrastado junto com os gases. Este vapor é responsável pelo aumento de volume que obriga a utilizar tubulações de diâmetro maiores e dificulta o controle de vazão e pressão de gases a serem queimados. A falta de um monitoramento adequado é um fator inaceitável em uma instalação com grau de criticidade como é o caso da caldeira de recuperação.

- **Eliminação do risco de condensações nas linhas**

Um dos principais fatores que desaconselham a injeção dos SOG na caldeira de recuperação é a capacidade potencial de arrastar grandes quantidades de condensado, principalmente durante as partidas do sistema ou em condições de operação instável.

Com a retirada do metanol os gases podem ser transportados a baixa temperatura, eliminando o risco de condensação e pressurização nas linhas.

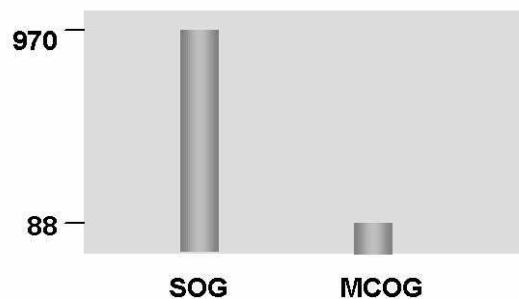
- **Diminuição das variações de vazão**

Pequenas variações de temperatura no processo ou interrupções no sistema do Stripper provocam alterações consideráveis na vazão de gases, dificultando o controle e estabilidade da queima.

- **Diminuição do volume de gases**

O volume dos gases diminui sensivelmente quando o metanol é retirado na forma líquida, deste modo a necessidade de ar para a combustão do gás é menor e é possível dispor de mais recursos para manter o controle da vazão de gases

Fig.2 Diferença de vazão entre a saída do Stripper (SOG) e saída da coluna de Metanol (MCOG) na VCP_LA em m³/h



- **Simplificação do sistema de queima**

Para a queima dos GNC na caldeira de recuperação é recomendado que, tanto a vazão como a pressão do gás, sejam claramente controladas e monitoradas. Quando o metanol é queimado junto com o restante dos SOG é necessário considerar dois sistemas independentes de coleta, controle e condicionamento, um para os gases do condensador e digestor que operam a baixa temperatura e outro para os gases do Stripper que operam com temperatura maiores. Isto inclui que todos os sistemas, inclusive sistema de drenagem, sejam completamente independente.

Paralelamente, uma avaliação prévia detalhada dos custos de instalação de um sistema completo podem viabilizar economicamente a opção da coluna de metanol.

- **Diminuição do risco de pressurização do sistema**

Como a coluna de Stripper opera com pressões significativamente maiores que o restante do sistema de coleta de GNCC em situações adversas a combinação de pressurização e alto grau de umidade, são condições indesejáveis para a caldeira. (arraste de condensado)

Desvantagens da utilização de metanol líquido

- A utilização do metanol na forma líquida requer um sistema de vedação adequado para evitar vazamentos devido ao forte cheiro e risco para a saúde em função do alto grau de compostos sulfurosos.
- Cuidados especiais devem ser tomados na estocagem do produto em consequência do baixo ponto de vaporização e inflamabilidade.

Avaliação do local para a queima do metanol líquido

A primeira consideração para determinar o local da queima do metanol é a definição do conceito de queima dos gases na caldeira de recuperação:

- Caso seja utilizado um incinerador convencional, acoplado à parede da caldeira, então a queima do metanol poderá ser feita desde que as condições de processo sejam estáveis, neste caso é necessário dispor de uma instalação auxiliar para queimar óleo combustível durante os inícios de operação (4).
- Caso a queima seja feita sem combustível auxiliar o melhor local para a queima do metanol será o forno de cal em função dos benefícios econômicos da substituição parcial do óleo combustível.(1)

Fig.3 Incinerador acoplado à parede da fornalha da Caldeira de Recuperação para queima de GNCC, SOG e metanol. A incineração é feita na câmara de combustão do incinerador utilizando como combustível suporte o óleo ou metanol líquido. O sistema é instalado na altura do ar secundário.

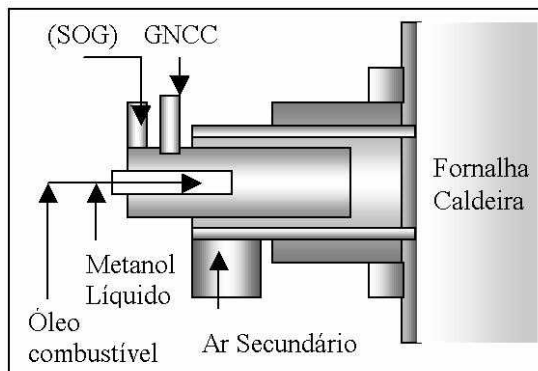
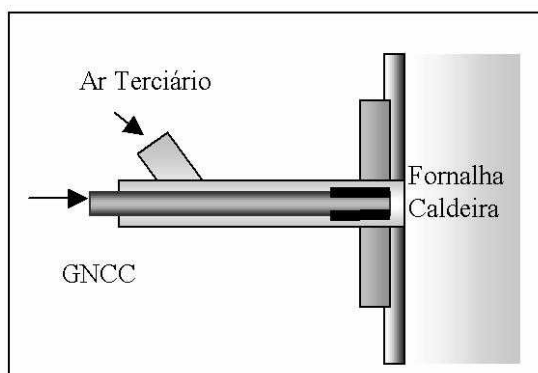


Fig.4 Lança de injeção de gases para queima de GNCC sem combustível auxiliar. A queima é feita de forma espontânea no interior da fornalha na altura do ar terciário.



Referência:

- 1) Villarroel ,R., Incinerating NCG/ HCLV in a recovery Boiler without Auxiliary Fuel, TAPPI International Chemical recovery Conference Proceeding, TAPPI Press, Atlanta, GA, P777-781, 1998
- 2) Meissner, D.C., Kling, J.C., Villarroel R., Incinerating NCG in Recovery Boilers TAPPI International Environmental Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta GA,p157,1998
- 3) BLRBAC., Recommended Good Practice For The Thermal Oxidation of Waste Streams in A Black Liquor Recovery Boiler. Atlanta GA October 1999
- 4) Janka, K., Tamminen, Ari, Recovery Boiler Furnace as CNCG Incinerator TAPPI Engineering/ Process and Product Quality Conference &Trade Fair, Proceeding TAPPI Press, Atlanta GA, p141, 1999