

BRANQUEAMENTO DE EUCALIPTO COM BAIXO EFLUENTE E EFEITO DA RECIRCULAÇÃO DE FILTRADO NO BALANÇO DE MATERIAIS E ENERGIA

Lewis D. Shackford
Shusuke Minami
Carlos Alberto dos Santos
GL&V / IMPCO-JONES Inc.
150 Burke Street, Nashua, NH, 03060 - USA

PALAVRAS CHAVES: Meio Ambiente, Efluente, Branqueamentos ECF e TCF, Recirculação de Filtrado, Balanços Material e de Calor.

RESUMO

É desejável produzir celulose de eucalipto de alta qualidade e alta alvura para o mercado mundial, entretanto, o impacto potencial da produção de celulose sobre o meio ambiente permanece sendo uma preocupação dos fabricantes. O objetivo deste estudo é avaliar as seqüências de branqueamento ECF (sem cloro elementar) e TCF (totalmente sem cloro), focalizando a minimização do volume de efluentes e seus compostos indesejáveis no branqueamento.

Este estudo analisa o uso de duas seqüências de branqueamento nas quais a maior parte da deslignificação (até kappa <2) é atingida sem o uso de compostos contendo cloro. O uso de ozônio, peróxido e quelantes tem um papel importante na deslignificação e branqueamento inicial da polpa. Os benefícios desta estratégia podem apenas ser atingidos quando os efluentes são em boa parte recirculados pelo sistema até a caldeira de recuperação. A recirculação desses efluentes tem impactos sobre os balanços material e de calor na linha de fibra. O efeito dessa recirculação é quantificado neste trabalho.

ABSTRACT

It is desirable to produce eucalyptus pulp with high quality and high brightness for the world market, however, the potential environmental impact of pulp production remains of concern to producers. The purpose of this study is to evaluate ECF (Elemental Chlorine Free) and TCF (Totally Chlorine Free) bleaching sequences, to minimize the effluent volume and its objectionable compounds.

This study evaluates the use of two bleaching sequences in which most of the delignification (to kappa <2) is accomplished without the use of chlorine containing compounds. The use of ozone, hydrogen peroxide, and chelants play an important role in the delignification and initial bleaching of the pulp. The benefits from this strategy can only be achieved where the effluents are largely recirculated through the system to the recovery boiler. The recirculation of these effluents impacts both the material and the heat balance within the fiberline. The effect of this recirculation is quantified in this paper.

INTRODUÇÃO

À medida que o projeto das fábricas se desenvolve no sentido de um menor consumo de água e baixo volume de efluentes, a interação entre a planta de branqueamento e a fábrica de celulose e o impacto da linha de fibras no restante da fábrica se torna significativa. Conforme as condições de operação em todas as operações unitárias na fábrica se tornam mais intrinsecamente ligadas, a avaliação de quaisquer mudanças na fábrica deve ser considerada de forma global.

Trabalho apresentado no 3º Seminário de Meio Ambiente da ABTCP, em São Paulo-SP, Brasil, em 13 e 14 de Junho de 2000.

Este estudo desenvolve a recirculação da maior parte do efluente da planta de forma um impacto global na fábrica. O efeito da recirculação dos efluentes da planta de branqueamento dentro do branqueamento e através dos sistemas de lavagem de polpa marrom e do estágio de oxigênio é abordado neste estudo. O impacto da recirculação deste filtrado tem também efeitos significativos em todo o ciclo de recuperação, e particularmente, no balanço sódio-enxofre. O impacto desta recirculação no balanço sódio-enxofre está além do escopo deste trabalho, mas foi abordado em publicações anteriores^[1].

As seqüências de branqueamento utilizadas neste trabalho atendem as demandas pela redução no uso de reagentes químicos com compostos clorados, com maiores tendências direcionadas para processos de branqueamento ECF, em relação ao convencional ou TCF. Visando atender estas pressões de mercado e ambientais na indústria de celulose, reagentes químicos alternativos e novas seqüências de branqueamento têm sido pesquisadas e reportadas na literatura, produzindo celulose branqueada com qualidade adequada e por processos economicamente viáveis^[1-18].

EXPERIMENTAL

Este estudo utilizou amostra de celulose de eucalipto Brasileiro produzida em laboratório com processo de cozimento descontínuo modificado, "Rapid Displacement Heating" (RDHTM), até número kappa de 17,1. A viscosidade da celulose foi 66,2 cP. A celulose foi delignificada com oxigênio em um sistema com dois estágios até um número kappa de 9,2, sendo então branqueada com a seqüência ECF, OQE_{OP}Z_E(D_ED), ou TCF, OQE_{OP}Z_{EQ}P_{HT}.

Com o objetivo de minimizar o volume de efluentes pela recirculação dos efluentes do branqueamento, não foram usados compostos baseados em cloro na delignificação inicial da seqüência ECF até que a polpa atingisse um número kappa cerca de 2. Para ambas seqüências ECF e TCF estudadas utilizou-se polpas produzidas através de procedimentos padronizados de cozimento, depuração, lavagem e delignificação com oxigênio (pré-branqueamento). As condições operacionais do branqueamento estão indicadas nas discussões de projeto das seqüências de branqueamento, como "Condições de Projeto do Branqueamento".

RESULTADOS

Avaliação da Recirculação de Filtrado

A primeira etapa desta avaliação consiste em determinar a proporção de lavagem requerida para o sistema delignificação por oxigênio, de forma a garantir que a quantidade total de sólidos dissolvidos (provenientes do digestor e dos oxidados reciclados) esteja abaixo de 180 Kg/adt, equivalente a cerca de 150 Kg DQO/adt. Isto é necessário para evitar o excesso de consumo alcalino e para garantir controle efetivo no estágio de delignificação com oxigênio, conforme discutido em publicação anterior sobre otimização da tecnologia de delignificação com oxigênio^[2].

Extensivos estudos têm sido realizados em laboratórios e instalações comerciais para determinar as condições ótimas de projeto para os sistemas de lavagem do oxigênio^[19,20]. A figura 1 é um fluxograma esquemático básico da área de polpa marrom.

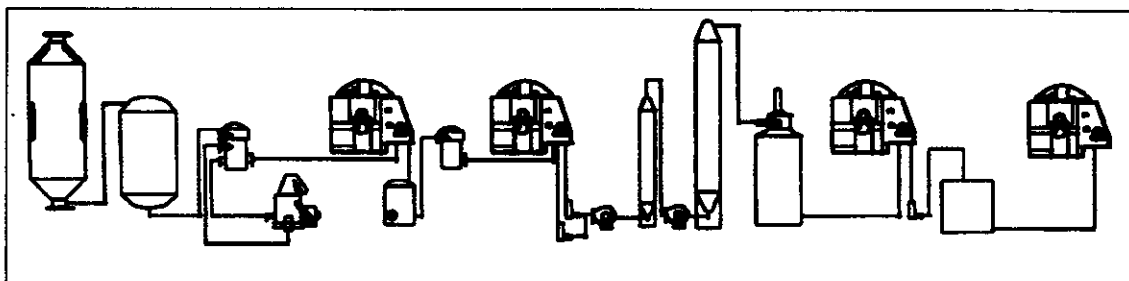


Figura 1. Fluxograma esquemático do cozimento, depuração, lavagem e delignificação por oxigênio.

Quando filtrados do branqueamento são recirculados através do estágio de deslignificação com oxigênio e sistema de lavagem de polpa marrom, os sólidos e o calor transferidos com estes filtrados devem ser considerados no projeto da linha de fibra. Um fluxograma esquemático básico do sistema de branqueamento ECF é mostrado na figura 2.

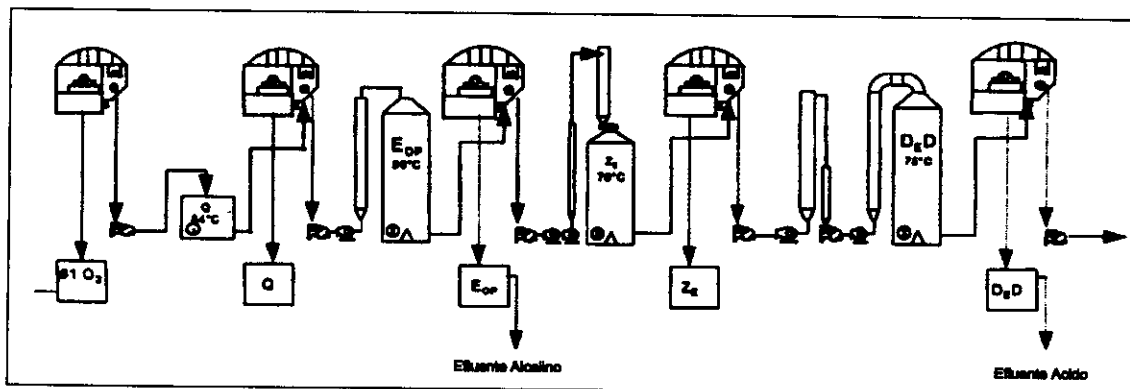


Figura 2. Fluxograma esquemático do branqueamento ECF.

Para atender este critério, o sistema de lavagem incluiu dois estágios tanto na lavagem pré-oxigênio como pós-oxigênio. Os balanços incluem reciclagem do filtrado dos estágios $QE_{OP}Z_E$, para a recuperação em vários níveis (vazão total e efluente do branqueamento).

A tabela 1 ilustra o efeito sobre o arraste de DQO para o estágio oxigênio em função da taxa de purga do filtrado no estágio E_{OP} do branqueamento ECF, e do filtrado geral no caso da seqüência TCF.

Tabela 1. Efeito do Volume de Purga nos Branqueamento ECF e TCF Sobre o Arraste de DQO Para o Estágio Oxigênio.

Seqüências	ECF: $QE_{OP}Z_E(D_{ED})$				TCF: $QE_{OP}Z_{EQ}P_{HT}$			
Taxa de Purga do $E_{OP}(m^3/t)$	1,0	2,1	4,2	6,2	1,4	2,1	4,2	6,2
Arraste de sólidos (Digestor + Orgânicos do O_2 + licor de lavagem)	190,2	164,5	163,7	157,0	173,6	164,6	162,8	157,6
Arraste total de DQO (kg/t)	130,3	124,5	118,4	109,4	140,6	128,4	117,3	109,3

Essa tabela ilustra que tanto o nível de arraste de sólidos como o arraste DQO para o estágio oxigênio satisfazem o requisito de projeto para o adequado desempenho do estágio de deslignificação por oxigênio, para qualquer taxa de purga de filtrado viável. Por exemplo, purgando $4m^3/t$ de filtrado do E_{OP} tanto no caso do ECF como TCF, o arraste de sólidos para o reator de oxigênio é 160-165 kg/t, bem abaixo do critério de projeto de 180 kg/t, e o arraste de DQO é 110-115 kg/t, bem abaixo do critério de projeto de 150 kg/t.

Projeto do Sistema de Branqueamento ECF

A maior parte da deslignificação nas seqüências escolhidas é obtida sem o uso de compostos de cloro. O objetivo de kappa após esta deslignificação é menor que 2, minimizando o uso de reagentes de branqueamento para atingir alvura 90% ISO. A seqüência ECF selecionada foi a $QE_{OP}Z_E(D_{ED})$, com estágio de quelação utilizando adição de H_2SO_4 , para ajuste de pH, e DTPA entre as duas lavagens após o oxigênio.

Como primeiro passo de deslignificação e branqueamento antes do estágio ozônio utilizou-se um estágio E_{OP} . O estágio E_{OP} é projetado também prevendo sua operação como um estágio P_{HT} (peróxido a alta temperatura) no futuro. Para complementar a deslignificação antes dos estágios finais de branqueamento utilizou-se um estágio com ozônio, em função de seu poder de branqueamento e branqueamento, e para permitir fácil adaptação futura para produção de celulose TCF. Esta estratégia de projeto permite à seqüência ECF,

OQE_{OP}Z_E(D_ED), ser operada no futuro também como seqüência TCF, OQE_{OP}Z_{EQ}P_{HT}, de forma contínua ou intermitentemente, de acordo com as demandas por celulose TCF e com mínimas mudanças no fluxo do processo na nova planta de branqueamento.

Dados de Projeto para a Seqüência ECF

Os dados para a seqüência de branqueamento OQE_{OP}Z_E(D_ED) foram avaliados com polpa de eucalipto brasileiro, e são indicados na tabela 2.

Tabela 2. Condições de Projeto do Branqueamento ECF.

Parâmetros	Estágios				
	O	Q	E _{OP}	Z _E	(D _E D)
Tempo, minutos	5/60	5	20/40	3/30	60/10/20
Temperatura, °C	90	90	90	90	75
Pressão, bar	6,5/6,5	Atm	5/ atm	9/atm	atm
Consistência, % od	12	5	12	12	12

Nota: O fluxograma esquemático da planta de branqueamento foi mostrado na figura 2.

O estágio de quelação é realizado entre as duas lavagens após o oxigênio. O critério mais importante para a operação adequada do estágio de quelação é atingir um pH e distribuição do quelante uniformes, de forma que a cinética da quelação seja muito rápida. Para obter distribuição adequada, o ácido é aplicado no "standpipe" (tubo de alimentação) da bomba de celulose à média consistência, e o quelante DTPA é adicionado à celulose antes da válvula de controle de nível da bomba. Não é necessário aquecimento pois o estágio de quelação (Q) está localizado entre dois estágios quentes (o estágio O e o E_{OP}). O balanço de energia mostra que a temperatura de equilíbrio neste ponto será de 84°C, o que é adequado para a quelação. O estágio de quelação deve ser operado com pH em torno de 7 para o uso de DTPA. O segundo lavador após oxigênio é o lavador do estágio de quelação (Q).

O uso de peróxido no estágio E_o do branqueamento ECF e TCF tem sido largamente praticado mundialmente durante os últimos anos. Ele tem sido usado principalmente para reduzir o fator kappa no primeiro estágio do branqueamento, visando a reduzir a descarga de AOX da fábrica e/ou permitir a redução no consumo de ClO₂ para aumento de capacidade de produção e para uso na redução no consumo de dióxido de cloro nos estágios finais de branqueamento^[3,5,21-28].

No projeto desta planta de branqueamento, o estágio E_{OP} é usado como um passo de designificação de custo efetivo antes do estágio de ozônio. A boa seletividade neste estágio, combinada em seguida com um estágio simples de ozônio à média consistência garantirá a obtenção de celulose da melhor qualidade desta linha de fibras^[29,30].

O ozônio requerido nesta seqüência é muito pouco, portanto um estágio de ozônio à média consistência é recomendado para esta aplicação. Embora alguns dados sugiram que a operação à média consistência pode ser operada efetivamente a 70°C ou mais, para os propósitos desta análise, calculamos o balanço de energia limitando esta temperatura relativamente baixa em 60°C. A baixa temperatura é obtida mais economicamente pela aplicação de um chuveiro de água de resfriamento (45°C) no segundo chuveiro do lavador anterior.

O tempo de retenção para o branqueamento por ozônio é muito curto comparado a todos os outros químicos do branqueamento, pois a reação é rápida. O reator é mais parecido com uma tubulação do que com um reator já que o tempo de retenção requerido é de no máximo 3 minutos. Após o estágio com ozônio o gás é separado da celulose, e licor e alcali são adicionados em um misturador na linha para extração.

De forma a maximizar o poder desta planta de branqueamento e minimizar o uso de dióxido de cloro nesta seqüência, foram incorporados dois estágios de dióxido de cloro ao seu final. O projeto deste estágio é baseado em instalações operando comercialmente com seqüências D_ED, D_ND e ("ded") com celulose kraft. A eliminação do passo de lavagem entre os estágios D_N e D reduz o custo do capital no branqueamento.

Para a seqüência "ded", o tempo de retenção é relativamente curto no primeiro "d" (60 minutos) e no inter-estágio "e" (15 minutos), enquanto o "d" é convencionalmente de longa retenção (150 a 240 minutos), para permitir o branqueamento dos palitos (impurezas) residuais. A observação mais significativa na operação de uma seqüência deste tipo é que o controle de pH se torna absolutamente crítico para o sucesso dos estágios, assim como estar certo de dividir a carga de dióxido de cloro entre o primeiro e segundo estágios em seu ponto ótimo. As conclusões do balanço de material e energia não são significativamente afetadas onde um estágio DD, mais convencional, é usado ao final da seqüência, com lavagem entre os estágios.

Recirculação do Filtrado do Branqueamento ECF

De forma a obter o menor custo de químicos no branqueamento, a celulose deve estar muito limpa entre os estágios, e ainda deve-se minimizar o uso de água e o fluxo de efluente. Prevendo-se uso de água fresca e água branca proveniente da máquina de secagem para a lavagem final da celulose no lavador (D_{ED}). Isto minimiza o descarte de água branca nos efluentes da máquina de celulose. Quando trata-se de uma fábrica de celulose integrada para fabricação de papel, ou seja, quando não produz-se celulose de mercado, pode-se também utilizar a água branca da máquina de papel na lavagem do branqueamento. Para a celulose de mercado o uso desta água contaminaria o produto com residuais de aditivos da fabricação de papel. De forma a obter este benefício, é importante, ter a possibilidade de duas aplicações de água de lavagem no lavador, uma para água branca e outra para água fresca.

O filtrado dos estágios $OQ_{E_{OP}Z_E}$ será em grande parte devolvido à recuperação, mas o filtrado do (D_{ED}) será lançado ao efluente para minimizar o potencial de cloretos a entrarem no ciclo de recuperação. Isto significa que água limpa quente ($60^{\circ}C$) será adicionada ao lavador do Z_E , reduzindo assim o arraste de sólidos para o estágio D_{ED} a valores muito baixos, o que irá mais adiante contribuir para um baixo uso de dióxido de cloro. Adicionalmente, uma parte da água usada no lavador do E_{OP} é água morna a $45^{\circ}C$ que serve como água de lavagem e também como água de resfriamento da celulose antes de sua entrada no estágio ozônio.

Foi realizada uma avaliação em relação à de sólidos na planta de branqueamento de forma a garantir que a melhor operação econômica do branqueamento seja obtida, e que o impacto da recirculação de ions no filtrado sobre o consumo de químicos no branqueamento seja considerado. A purga do branqueamento é feita a partir do estágio E_{OP} de modo a minimizar o arraste para o estágio de branqueamento com ozônio, minimizando assim o uso de gás de ozônio para branqueamento.

De forma geral, conforme o fluxo de efluente do estágio E_{OP} é reduzido ocorrem os seguintes efeitos:

1. Uso de água diminui;
2. A vazão de efluente diminui;
3. O DQO no efluente (kg/t) diminui;
4. O nível de sólidos em todos os estágios aumenta;
5. A necessidade de químicos no branqueamento aumenta;
6. O calor requerido (uso de vapor) diminui;
7. O resfriamento requerido aumenta, possibilitando geração de água quente para lavagem.

Uma preocupação importante é a quantidade de gás de ozônio requerida quando o filtrado é altamente recirculado. A tabela a seguir indica uma análise do uso adicional de gás de ozônio em função da taxa de purga e o nível resultante de DQO arrastado para o estágio ozônio. O ozônio adicional requerido é um valor calculado baseado em estudos de consumo de ozônio para vários tipos de DQO.

O efeito da taxa de purga no incremento de ozônio requerido para o DQO arrastado está indicado na tabela 3.

Tabela 3. Efeito da Taxa de Purga no Branqueamento ECF Sobre o Ozônio Adicional.

Taxa de Purga do estágio E_{OP}	1,0	2,1	4,2	6,2
Arraste de DQO para o estágio ozônio, kg/modt:				
DQO do digestor e estágio oxigênio	2,9	1,7	0,8	0,6
DQO do branqueamento	19,4	12,0	5,4	2,9
Ozônio adicional requerido (kg O_3/t)	1,2	0,7	0,3	0,2

Balanco de Calor

A tabela 4 apresenta o perfil de temperatura para projeto da linha de fibras de uma seqüência de branqueamento ECF, conforme determinado pelo balanço de energia.

Tabela 4. Perfil de Temperatura Para o Projeto da Seqüência ECF.

Posição na Linha de Fibra	Temperatura (°C)
Temperatura na linha de descarga	85,0
Entrada no reator de oxigênio	90,0
Estágio de queilação (com purga de 4 m ³ /t)	84,0
Entrada do estágio E_{OP}	90,0
Entrada do estágio Z_E	60,5
Entrada do estágio D_{ED}	75,0
Água branca e água morna	45,0
Água quente	60,0
Soluções químicas:	
ClO_2	4,0
Demais	40,0

O balanço de energia nesta planta de branqueamento é uma consideração importante para sua melhor operação econômica. Foi desenvolvido um balanço de materiais e de energia, tanto para a seqüência ECF como para a TCF. O calor fornecido e o resfriamento requerido são uma função do fluxo total de efluente do branqueamento. A seqüência ECF, $OQE_{OP}Z_E(D_{ED})$, foi projetada com descarga de efluentes a partir dos estágios (D_{ED}) e E_{OP} . O sistema foi analisado com um fator de diluição igual a 2 indo para os evaporadores. Dados retirados do balanço completo de material e energia para a configuração de branqueamento ECF são mostrados na tabela 5.

Tabela 5. Resumo do Balanço de Material e Energia Para Seqüência ECF.

Fluxos de Efluente (m ³ /tas):				
Filtrado do E_{OP}	1,0	2,1	4,2	6,2
Filtrado do (D_{ED})	8,9	8,9	8,9	8,9
Total	9,9	11,0	13,1	15,1
Uso de água (m ³ /tas):				
Lavador do E_{OP} (45°C)	0,0	1,1	3,2	5,2
Lavador do Z_E (60 °C)	8,2	8,2	8,2	8,2
Lavador do (D_{ED}) (60 °C/45°C)	8,1	8,1	8,1	8,1
Total	16,3	17,4	19,5	21,5
Uso de vapor (kg/tas)				
Oxigênio (O)	4,7	2,2	0,0	12,5
Quelação (Q)	0,0	0,0	0,0	0,0
Extração (E_{OP})	134,1	150,7	182,7	226,3
Ozônio (Z_E)	122,0	16,7	124,3	175,9
Dióxido de cloro (D_{ED})	187,2	187,2	187,2	187,2
Total	448,0	458,5	494,2	601,9
Resfriamento requerido (milhões de j/tas)	411,6	264,8	0,0	0,0
Filtrado do Z_E				
Fator de diluição na evaporação	2,0	2,0	2,0	2,0

Note: tas = tonelada absoluto seco de polpa.

As principais considerações e observações que podem ser feitas em relação a este balanço são:

1. A "mínima" taxa de purga na tabela é o ponto no qual é obtido o fator de diluição igual a 2 para os evaporadores, i.e., vapor condensado e água com químico do branqueamento são purgados do sistema de forma que o fator de diluição para os evaporadores não seja desnecessariamente aumentado.
2. Sugere-se uma purga mínima de 2,5 m³/t como uma faixa de operação prática de modo a atingir um alto nível de operacionabilidade no branqueamento, e minimizar o consumo de químicos no branqueamento. O arraste de sólidos entre os estágios é reduzido substancialmente com este nível de purga quando comparado ao "mínimo" descrito no item (1) acima, ou ao sistema totalmente fechado (não mostrado).
3. É usada água limpa morna para controlar a temperatura do estágio ozônio. Nos casos de altos níveis de recirculação, i.e., menos do que 4m³/t de purga, é requerido resfriamento adicional do filtrado recirculado do estágio Z_E, a magnitude do mesmo está especificada na tabela 5.
4. É requerido muito pouco vapor para a operação do estágio de designificação por oxigênio pois o filtrado recirculado da lavagem pós oxigênio é também bastante quente. Pode ser requerido o resfriamento da celulose para aproximadamente 85 °C para operação da bomba de média consistência, portanto, é requerida previsão para resfriamento (do filtrado para os chuveiros de lavagem do pré-oxigênio) e posterior aquecimento da celulose para 90 °C usando vapor de alta pressão (~10kg/t).
5. Não é requerido vapor para o estágio de quelação pois ele está localizado entre dois estágios que operam a 90 °C.
6. É adicionado vapor em seguida ao contato com ozônio e antes da entrada no estágio "E", assim o vapor mostrado para o estágio Z_E não é para operação do estágio ozônio, que é mantido a 60 °C, mas sim para o estágio "E" posterior.

Características do Efluente da Seqüência ECF

O DQO no efluente do branqueamento ECF foi estimado em vários níveis de purga de filtrado. Deve ser considerado que esta estimativa refere-se a efluente não tratado. Estes dados são mostrados na tabela a seguir:

Tabela 6. Estimativas de DQO na Seqüência de Branqueamento ECF.

Fluxos de efluente (m³/tas)				
Filtrado do E _{OP}	1,0	2,1	4,2	6,2
Filtrado do (D _E D)	8,9	8,9	8,9	8,9
Total	9,9	11,0	13,1	15,1
DQO no efluente (kg/tas)				
Filtrado do E _{OP}	5,2	8,6	12,0	13,9
Filtrado do (D _E D)	6,1	5,3	4,3	3,9
Total	11,3	13,9	16,3	17,9

Assume-se que o AOX gerado deve-se exclusivamente ao filtrado do (D_ED), que foi estimado pelo modelo NCASI como segue, e é indicado conforme esperado no efluente não tratado. Este modelo prevê uma redução de 67% no AOX pela mistura do efluente ácido com o efluente alcalino, e pelo tratamento biológico.

AOX gerado, kg/ odmt = 0,0483
 AOX de filtrados misturados = 0,0098
 AOX tratado biologicamente = 0,0031
 Redução biológica = 68%

O DQO foi estimado baseado no balanço de material, e nos sólidos orgânicos nos fluxos de purga. Ele está indicado como efluente não tratado e espera-se uma redução de 40-60% em uma planta de tratamento bem projetada e operada.

Estes resultados de AOX e DQO apresentados são compatíveis com as faixas de valores reportadas por Santos e Manfredi, a partir de avaliação de seqüências de branqueamento ECF e TCF com ozônio e peróxido de hidrogênio. Estes dados foram avaliados através de testes de branqueamento em laboratório com amostras industriais de celulose de eucalipto grandis, incluindo análises dos efluentes [4].

Seqüência de Branqueamento TCF

Em princípio, a diferença entre as seqüências de branqueamento ECF e TCF reside somente no último estágio. No caso da seqüência TCF, o estágio de D_ED da seqüência ECF é substituído por um estágio com peróxido de hidrogênio a alta temperatura, chamado de estágio P_{HT}. Embora também possua algumas pequenas diferenças no esquema de recirculação de filtrado, os demais estágios de branqueamento (OQ_{EOP}Z_E) serão operados da mesma maneira seja para produzir celulose ECF quanto TCF. Como o número kappa que alimenta o último estágio de branqueamento é o mesmo na produção dos dois tipos de celulose, será possível mudar a produção de ECF para TCF, conforme necessário e sem distúrbios operacionais. A figura 3 indica um esquema do branqueamento TCF.

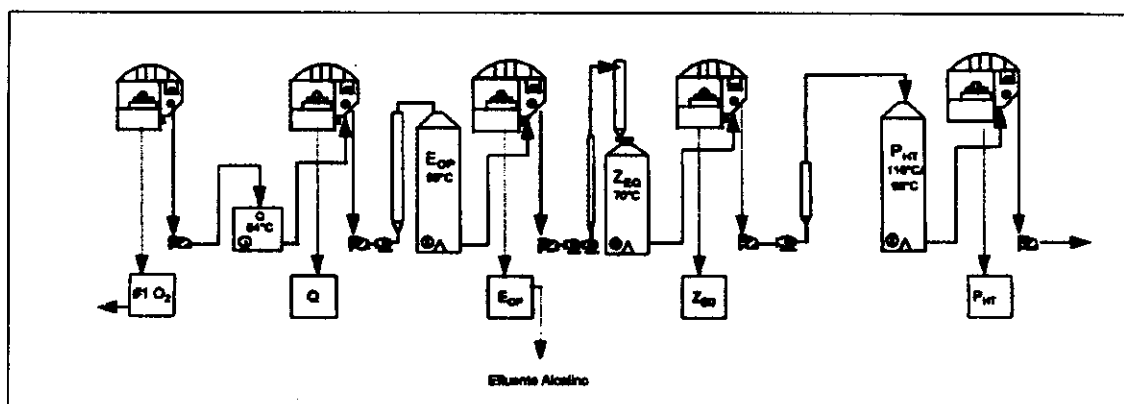


Figura 3. Fluxograma esquemático do branqueamento TCF.

O esquema de branqueamento TCF, em geral, tem as seguintes características comparado à seqüência ECF descrita anteriormente, sendo que as diferenças dependem do nível de purga de filtrado no E_{OP}:

1. Uso reduzido de água (8.2-8.5m³/t)
2. Vazão de efluente reduzida (8.9m³/t)
3. Maior demanda de vapor (+61 to + 160 kg/t)
4. Requer resfriamento igual ou maior (0 a + 340 milhões j/t)
5. Descarga de DQO para o efluente similar
6. Eliminação do AOX na celulose e no efluente

Dados de Projeto para a Seqüência TCF

O projeto e operação dos estágios OQ_{EOP}Z_E são idênticos ao da seqüência ECF, quando o branqueamento também é operado com a seqüência TCF, OQ_{EOP}Z_EP_{HT}. A tabela 7 indica as condições para o projeto básico da planta de branqueamento para esta seqüência.

Para esta seqüência de branqueamento, usualmente, o estágio final com peróxido de hidrogênio é projetado para usar os equipamentos existentes na fábrica com pequenas adições de bombas, misturadores, e pequenos tubos de reação. O processo, desenvolvido pelo "Pulp and Paper Research Institute of Canada" (Paprican) e IMPCO, é conhecido como peróxido a alta temperatura (P_{HT}).

Tabela 7. Condições de Projeto do Branqueamento TCF.

Parâmetros	Estágios				
	O	Q	E _{OP}	Z _{EQ}	P _{HT}
Tempo, minutos	5/60	5	20/40	3/30	10/240
Temperatura, °C	90	90	90	ambiente/60	110/98
Pressão, bar	6,5/6,5	atm	5/atm	atm/atm	5/atm
Consistência, % as	12	5	12	12	12

Este processo consiste de duas etapas: primeiro, a aplicação de peróxido de hidrogênio sob condições de alta temperatura (~105 a 110 °C) e pressão moderada por um curto período de tempo (10-20 min.), seguido por retenção atmosférica em uma torre de branqueamento existente, conforme ilustrado na figura 4. Esta tecnologia permite mínimo uso de peróxido e capital para atingir deslignificação e alvura significativas para uma linha de branqueamento ECF ou TCF, ou uma fábrica que alterne estes dois processos.

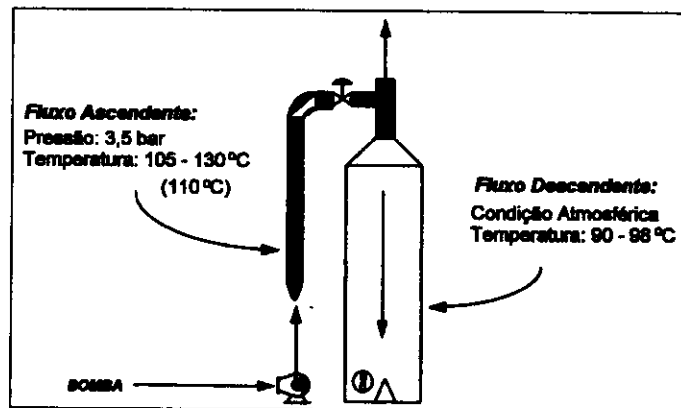


Figura 4. Estágio P_{HT} (Fluxo ascendente/descendente).

A vantagem do uso de peróxido a alta temperatura foi apresentada pela primeira vez por Paprican^[31]. Várias aplicações da tecnologia tem sido descritas na literatura^[29,32]. O gráfico da figura 5 foi extraído de trabalho apresentado por Paprican e ilustra as vantagens da operação do estágio de peróxido a maiores temperaturas.

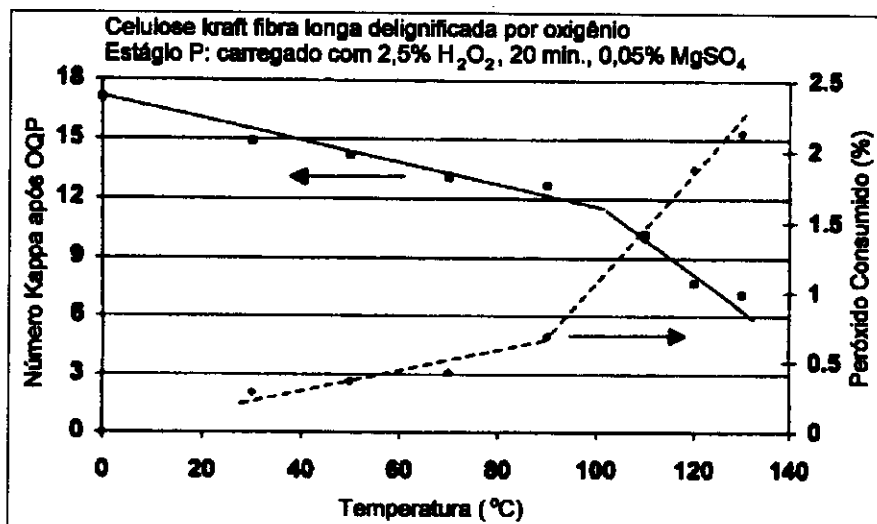


Figura 5. Impacto da Temperatura na Cinética do Peróxido de Hidrogênio.

Recirculação do Filtrado do Branqueamento.

O esquema de recirculação do filtrado do branqueamento para a seqüência TCF é quase o mesmo comparada à seqüência ECF, descrita anteriormente. Há duas diferenças significativas:

1. O filtrado do estágio final de branqueamento, P_{HT} , é recirculado de volta através da planta de branqueamento e para a recuperação.
2. A lavagem no lavador Q é executada primeiramente com o filtrado Z_{EQ} (pH aproximadamente neutro) e em seguida com o filtrado E_{OP} . Esta seqüência é usada para minimizar a exigência de alcali para o estágio subsequente E_{OP} , e conseguir uma melhor transferência de metais quelados ao licor negro.

De forma a minimizar o uso de produtos químicos no branqueamento, a polpa deve estar muito limpa entre os estágios, e ainda deve minimizar o uso da água e o fluxo de efluente. A água fresca e a água branca são usadas para a lavagem final da polpa no lavador P_{HT} . Isto minimiza a descarga de água branca no efluente da celulose e da máquina de papel. Para conseguir este benefício, é importante ter a possibilidade de duas aplicações de água de lavagem no lavador. Os filtrados dos estágios $OQE_{OP}Z_E$ e P_{HT} na sua maior parte retornarão à recuperação, mas uma parcela da água usada no lavador E_{OP} é água morna a 45°C, que serve também como água de refrigeração para a polpa antes da entrada no estágio do ozônio.

Uma purga da planta de branqueamento é feita no estágio E_{OP} para minimizar o arraste para o estágio de branqueamento com ozônio, minimizando assim o uso do gás ozônio para o branqueamento. De forma geral, conforme o fluxo de efluente do estágio E_{OP} é reduzido ocorrem os seguintes efeitos:

1. Diminui o uso de água;
2. Diminui o fluxo de efluente;
3. Diminui o DQO no efluente (kg/t);
4. Aumentam os níveis de sólidos em todos os estágios;
5. Requer maior dosagem de produtos químicos para o branqueamento;
6. Diminui as necessidades de aquecimento (uso de vapor);
7. Requer maior refrigeração, também possibilitando geração de água quente para lavagem.

A tabela a seguir mostra uma avaliação do uso adicional do gás ozônio em função da taxa de purga e do nível resultante de DQO conseguido no estágio do ozônio. O ozônio adicional requerido é um valor calculado baseado em estudos de consumo de ozônio em vários tipos de DQO.

Tabela 8. Efeito da Taxa de Purga no Branqueamento TCF Sobre o Ozônio Adicional.

Arraste de DQO para o estágio com ozônio, kg/modt				
DQO do digestor e estágio oxigênio	3,7	2,4	1,3	0,8
DQO do branqueamento	26,7	19,2	1,3	0,8
Ozônio adicional requerido(kg O_3 /t)	1,6	1,1	0,5	0,3

Balanco de Calor

A tabela 9 apresenta o perfil de temperatura para projeto da linha de fibras de uma seqüência de branqueamento TCF, conforme determinado pelo balanço de energia.

Tabela 9. Perfil da Temperatura Para o Projeto da Seqüência TCF.

Posição na Linha de Fibras	Temperatura, °C
Temperatura na linha de descarga	85,0
Alimentação do reator de oxigênio	90,0
Estágio de queilação (com purga de 4m ³ /t)	84,0
Entrada do estágio E_{OP}	90,0
Entrada do estágio Z_{EQ}	60,5
Entrada do estágio P_{HT}	75,0
Tubo ascendente	110,0
Torre descendente	98,0
Água branca e água morna	45,0
Água quente	60,0
Soluções químicas	40,0

O balanço de energia nesta planta de branqueamento é uma importante consideração para uma melhor e mais econômica operação da mesma. Um balanço material e de energia foi executado também para a seqüência TCF. A entrada de calor e a refrigeração necessárias são função do fluxo de efluente total da planta de branqueamento. A seqüência TCF $OQ_{EOP}Z_{EQ}P_{HT}$ é projetada com descarga de efluente somente no estágio EOP. O sistema foi analisado com um fator de diluição 2 para os evaporadores.

Dados retirados do balanço completo de material e energia para a configuração da planta de branqueamento TCF são mostrados na tabela 10. Assim como os comentários feitos no balanço de material e energia para a seqüência ECF, as suposições e as observações chaves que podem ser feitas deste balanço são:

1. O estágio PHT é operado em 110°C no tubo de fluxo ascendente, e é deixado flashear antes da descarga na torre de fluxo descendente à aproximadamente 98°C. Este vapor pode ser recuperado para a produção de água quente se desejado.
2. De todo o vapor requerido para o estágio PHT, 1/3 é vapor em baixa pressão, e 2/3 é vapor em alta pressão.

Tabela 10. Resumo do Balanço de Material e Energia Para Seqüência TCF.

Fluxos de Efluente (m³/modt)				
Filtrado do E _{OP}	1,4	2,1	4,2	6,2
Total	1,4	2,1	4,2	6,2
Uso de água (m³/modt)				
Lavador do E _{OP} (45°C)	0,0	0,7	2,8	4,9
Lavador do P _{HT} (60°C/45°C)	8,1	8,1	8,1	8,1
Total	8,1	8,9	10,9	13,0
Uso de vapor (kg/modt)				
Oxigênio (O)	5,4	8,1	11,9	14,9
Quelação (Q)	0,0	0,0	0,0	0,0
Extração (E _{OP})	136,2	140,8	133,9	145,8
Ozônio (Z _{EQ})	120,1	127,5	130,2	155,8
Peróxido (P _{HT})	345,7	345,9	346,3	346,5
Total	607,4	622,3	622,3	662,9
Resfriamento requerido (milhões j/modt)				
Filtrado do Z _{EQ}	665,9	605,1	268,7	0,0
Fator de diluição na evaporação	2,0	2,0	2,0	2,0

Características do Efluente da Seqüência TCF

O DQO no efluente do branqueamento ECF foi estimado em vários níveis de purga de filtrado. Deve ser considerado que esta estimativa refere-se a efluente não tratado. Estes dados são mostrados na tabela 11. Espera-se uma redução de 40-60% com uma planta de tratamento bem projetada e operada.

Tendo-se considerado que na seqüência ECF o AOX tem origem exclusivamente no filtrado (D_{ED}), para o caso da seqüência TCF não há nenhuma descarga de AOX, ou seja, é assumido como sendo zero.

Tabela 11. Estimativas de DQO na Seqüência de Branqueamento TCF.

Fluxo de efluente, m³/tas	1,4	2,1	4,2	6,2
Filtrado do E _{OP}				
DQO no efluente, kg/tas	9,5	11,6	16,5	17,8
Filtrado do E _{OP}				

Os resultados de DQO acima e a consideração de AOX zero são também compatíveis com as faixas de valores reportadas por Santos e Manfredi, a partir de avaliação de seqüências de branqueamento ECF e TCF com ozônio e peróxido de hidrogênio. Estes dados

foram avaliados através de testes de branqueamento em laboratório com amostras industriais de celulose de eucalipto grandis, incluindo análises dos efluentes ^[4].

CONCLUSÕES

1. A seqüência ECF, $OQE_{OP}Z_E(D_E D)$, tem a possibilidade de operar com baixo uso de água e baixo uso de efluente.
2. Com especificação adequada, a seqüência ECF, $OQE_{OP}Z_E(D_E D)$, pode ser no futuro operada como uma TCF, $OQE_{OP}Z_{EQ}P_{HT}$, ou de forma intermitentemente, conforme a demanda de polpa TCF com mudanças mínimas no fluxo do processo na nova planta de branqueamento.
3. O acúmulo de sólidos na planta de branqueamento, devido à recirculação, aumentará o consumo de químicos no branqueamento, e uma previsão deve ser feita no projeto do estágio de branqueamento com ozônio para compensar a perda do poder de oxidação.
4. A quantidade de filtrado purgado da planta de branqueamento afeta significativamente o uso de água, fluxo de efluente, DQO no efluente, consumo de químicos no branqueamento, assim como a demanda de vapor e a necessidade de resfriamento.
5. A seqüência TCF, $OQE_{OP}Z_{EQ}P_{HT}$, devido a uma oportunidade maior de recircular o filtrado à recuperação, oferece um uso significativamente mais baixo de água e fluxo de efluente, mas aumenta a demanda de vapor e as exigências de resfriamento. As descargas de DQO são comparáveis à planta de branqueamento ECF, mas espera-se que o AOX seja eliminado.

REFERÊNCIAS

1. Shackford, L.D. e Miller, W.J., Foelkel, C., *Commercial TCF Bleach Plant Design and Effect of Solids and Thermal Balance on Operations*. In: 27th Congresso Anual da ABTCP, 1994, São Paulo-SP, Brasil, pp 179-194.
2. Santos, C.A., Shackford, L.D., Miller, W.J., Sullivan, D.P., Colodette, J.L., *Otimização da tecnologia de deslignificação com oxigênio*, Anais do 2º Seminário de Deslignificação-ABTCP (1999).
3. Santos, C. A. e Amaral Santos, C.A.S. do, *Produção contínua de celulose ECF na Bahia Sul Celulose*. In: 29º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, 1996, pp 163-79.
4. Santos, C. A. e Manfredi, V., *Avaliação de Seqüências de Branqueamento ECF e TCF com Ozônio e Peróxido de Hidrogênio na Bahia Sul Celulose*. In: 32º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, 1999, São Paulo-SP, Brasil.
5. Santos, C.A., Caldas, P.G. e Talarico, A.S.G., *O projeto ECF da Bahia Sul Celulose*. In: Curso de Branqueamento da Pasta Celulósica, ABTCP, 1999, São Paulo-SP, Brasil.
6. Boman, R., Mellander, P., Solveig, N., *Transition metal removal before a (PO) stage in ECF sequences*. In: 1996 Tappi International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C.: Vol. 1, pp 281-285.
7. Lachenal, D., et al. In: 1992 Pan Pacific Pulp and Paper Conference, Tokyo: pp 8-10.
8. Germgård, U., and Nordén, S., *OZP Bleaching of kraft pulps to full brightness*. In 1994 Tappi International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, B.C.. Page 53.
9. Boman, R., Reeves, R., and Nordgren, B., In: 1995 International Non-Chlorine Bleaching Conference, Amelia Island, Florida, USA. Page 14.1.
10. Lachenal, et al., *Improvement in the ozone bleaching of kraft pulps*. In: 1991 Tappi International Pulp Bleaching Conference, Stockholm: Vol 2, pp 33-43.
11. Dillneer, B. and Tibbling, P., *Use of ozone at medium consistency for fully bleached pulp. Process concept and effluent characteristics*. In: 1991 Tappi International Pulp Bleaching Conference, Stockholm: Vol. 2 pp 59-74.
12. Chirat, C. and Lachenal, D., *Other ways to use ozone in a bleaching sequence*. In: 1995 Tappi International Pulp Bleaching Conference, Chicago, USA. pp 415-419.

13. Chirat, C. and Lachenal, D., *(DZ) and (ZD) bleaching: fundamentals and application*. In: 1996 Tappi International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C.: Vol. 1, pp 197-202.
14. Nordén, S. and Boman, R., *Extended delignification in cooking and/or oxygen delignification improves bleachability in: TCF bleaching sequences*. In: 1996 Tappi International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C.: Vol. 1, pp 129-137.
15. Johnson, S., Epiney, M. and Homer, G., *D/Z or Z/D a large step toward cost reduction*. In: 1996 Tappi International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C.: Vol. 1, pp 433-438.
16. Muner, J. C. G., Silva Júnior, F.G. da, L. N. dos, Resende, A. and Tonelli, E., *ECF bleaching sequences for eucalyptus*. In: 1996 International Pulp Bleaching Conference, Washington: Vol 2, pp 503-504.
17. Choudens, C. de, Chirat, C. and Angelier, R. *Ozone and hydrogen peroxide stages in bleaching sequences at pilot scale*. In: 1996 International Pulp Bleaching Conference, Washington D.C.: Vol 2, pp 547-51.
18. Liias, P. and Merrkallio, T., *Metsä-Rauma process - A forerunner in TCF quality*. In: 1998 International Pulp Bleaching Conference, Helsinki, Finland.: Vol 1, pp 269-74.
19. Miller, W.J., Shackford, L.D., Jiang, e Genco, J., *Effect of Entrained Black Liquor Carryover on Medium Consistency Oxygen Delignification*. TAPPI Proceedings, 1990, O₂ Delignification Symposium.
20. Genco, J., Miller, W.J., Zou, Cole, and Liukkonen, *Effect of Kraft Pulping on Oxygen Delignification Kinetics*. TAPPI Proceedings, 1997 Tappi Pulping Conference Book 1 pp 427-442
21. Macleod, J.M.- *Appita Journal*, 46 (6): 445-51 (1993).
22. Reeve, D.W.- *Organochlorine in Bleached Kraft Pulp*. In: 1990 TAPPI Pulping Conference, Toronto: 203-207.
23. Teder, A. e Tömgren, A.- *Chlorine Ions and the Formation of AOX in DC-Bleaching*. In: 1994 International Pulp Bleaching Conference, Vancouver: 177-182.
24. Klein, R.J. e Strunk, W.G.- *Low Kappa Factor Bleaching - "A Low Capital Strategy to Achieve EPA Guidelines"*. In: Pulp & Paper 1994 International Non-Chlorine Bleaching Conference: Session 2.3.
25. Basta, J., Holtinger, L., Hook, J., e Lundgren, P. - *Tappi Journal*, 73(4): 155-160 (1990).
26. Schwantes, T.A. e McDounough, T.J.- *Characterization of Effluent Fractions from ClO₂ and Cl₂ Bleaching of Unbleached and O₂ Bleached Softwood Kraft Pulps*. In: APPITA / TAPPI 1994 International Environmental Conference, Portland: 527-551.
27. Lierop, B.van, Liebergott, N. e Faubert, M. - *ECF Bleaching With Very Low ClO₂ Charges*. In: Pulp & Paper 1994 International Non-Chlorine Bleaching Conference: Session 2.1.
28. Reeve, D. W. e Weishar, K.M. - *Chlorine Dioxide Delignification*. In: 1991 Environmental Conference: 677-681.
29. Breed, D., Shackford, L.D. Pereira, E. and Colodette, J. L., *Cost-Effective Retrofit of Existing Bleach Plants to ECF and TCF Bleached Pulp Production Using a Novel Peroxide Bleaching Process*. Tappi Pulping Conference. 779-788 (1995).
30. Rounsaville, Shackford, L.D., *Commercial & Pilot Experience in Ozone Bleaching Technology*. "Seminário Internacional de Branqueamento Com Ozônio", ABTCP, April 1995, São Paulo, Brasil.
31. Roy, VanLierop, Audet, Berry, *High Temperature Alkaline Peroxide Bleaching of Kraft Pulps*. Tappi Pulping Conference. 771-778 (1995).
32. Shackford, L.D., Breed, D., Pereira, E., Colodette, J.L. *A Novel Peroxide Bleaching Process for Cost-Effective Retrofit of Existing Bleach Plants to ECF and TCF Pulp Production*. Anais do congresso anual da ABTCP (1995).