

O CONCEITO DA FÁBRICA DE POLPA KRAFT BRANQUEADA ISENTA DE EFLUENTES - UMA REVISÃO. PARTE II: ASPECTOS TECNOLÓGICOS.

Ann H. Mounteer, Celconsult CM/M - Viçosa - MG

Jorge L. Colodette, Universidade Federal de Viçosa - Viçosa - MG

Ana S. Campos H. de Brito, White Martins Gases Industriais - São Paulo - SP

RESUMO

Esta é a segunda de duas partes de uma revisão de literatura que abrange as considerações tecnológicas, ambientais e econômicas relevantes à implantação de uma fábrica de polpa kraft branqueada isenta de efluentes. Na primeira parte, foram discutidas as pressões políticas e do mercado que estão forçando a indústria de polpa kraft a buscar processos de produção menos poluentes, uma análise dos custos de conversão de uma fábrica convencional para uma fábrica kraft com circuito de águas fechado e as principais experiências industriais de operação com circuito fechado. Nesta parte, as considerações que devem ser levadas em conta para a viabilização da "fábrica kraft fechada" são apresentadas. Estas incluem: o balanço de água, o balanço de sódio/enxofre, o arraste de matéria orgânica, os efeitos no ciclo de recuperação, os elementos não-processuais e a remoção/reciclagem de cloreto.

ABSTRACT

This is the second of a two part literature review on technological, environmental and economic aspects of the closed-cycle bleached kraft pulp mill. In Part I, the political and commercial pressures to reduce pollution faced by the kraft pulp industry, a cost analysis for conversion of a conventional kraft mill to a closed-cycle mill and the principal mill experiences to date with closed-cycle operation were discussed. In Part II, the factors which must be considered in order to turn the closed cycle mill into a reality are presented. Factors considered include: mill water and sodium/sulfur balances, organic carryover during filtrate recycle, effects on the recovery cycle, non-process elements and chloride removal/recycle.

INTRODUÇÃO

Existem certas considerações que tem de ser levadas em conta quando se projeta o fechamento do circuito numa fábrica de polpa kraft branqueada. As mais importantes são (Leite, 1994; Ljungkvist, 1993; Nykanen et al., 1994):

- Os elementos não-processuais devem ser removidos do circuito. Os metais de transição devem ser removidos antes do branqueamento (com peróxido).

- A concentração de íons cloreto deve ser mantida em nível baixo para evitar problemas de corrosão e entupimentos no sistema de recuperação.
- O volume de filtrados do branqueamento enviado à caldeira de recuperação deve ser minimizado para controlar o balanço de água na fábrica e limitar gastos adicionais com evaporação.
- O balanço de sódio/enxofre tem de ser bem controlado.
- O aumento do fluxo de sólidos e líquidos não deve superar a capacidade dos equipamentos do sistema de recuperação.
- O consumo de reagentes de branqueamento na oxidação de matéria orgânica carregada nos filtrados deve ser minimizado.

ELEMENTOS NÃO-PROCESSUAIS E SUA REMOÇÃO

Há uma grande variedade de elementos não processuais (ENPs) que entram no processo kraft com os insumos em níveis que variam muito de fábrica para fábrica (Lindberg et al., 1994). Os tipos de ENPs de interesse no processo kraft e os locais onde eles podem ser prejudiciais são apresentados no Quadro 1 (Lindberg et al., 1994). Em torno de 60% dos ENPs provêm da madeira, 35% dos reagentes químicos e 5% da água (Albert, 1992). A maior variedade de ENPs se encontra na madeira (Albert, 1992; Lindberg et al., 1994). A natureza dos ENPs na madeira depende de características do solo, da espécie, da localização na secção transversal e da idade da árvore (Albert, 1992). Uma fábrica, geralmente, não tem condições de controlar os ENPs que entram no processo com a madeira e a melhor maneira de reduzir os ENPs que entram no processo é pela redução daqueles que entram com os reagentes químicos, através da compra de reagentes de mais alta pureza (Johnson et al., 1994). A redução da quantidade de água alimentada ao processo também reduzirá os níveis de ENPs, embora numa escala menor, desde que apenas 5% dos ENPs provêm da água.

Alguns dos elementos apresentados no Quadro 1 podem na realidade fazer parte do processo. Se a fábrica opera o branqueamento com ClO_2 , o cloreto será gerado nos filtrados do branqueamento. O magnésio e a sílica podem ser adicionado no branqueamento com peróxido para proteger a viscosidade da polpa e reduzir a decomposição do peróxido. De qualquer forma, o fechamento dos circuitos pode levar

a concentrações elevadas e indesejáveis desses elementos. Portanto, será necessário fazer a purga deles para evitar problemas no processo (Korhonen, 1993).

Quadro 1. Elementos não-processuais (ENPs) de interesse no processo kraft e seus efeitos.

ELEMENTOS	EFEITOS
Mn, Fe, Cu, Co, Zn	Decomposição de H ₂ O ₂ - branqueamento
Ca, Al, Si, Ba, Mg, Mn	Encrustação - caldeira de recuperação, evaporadores, lavadores
P, N	Nutrientes - lodo
K, Cl, Cr	Corrosão
Cd, Cu, Ni, Pb, As, Hg, Zn, Cr	Toxidez

Os elementos de baixa solubilidade em álcali (Mn, Ca, Fe e Mg) podem ser eficientemente removidos com a borra do licor verde, por filtração (Lindberg et al., 1994). Tem sido relatada uma eficiência de remoção de metais pesados de 90% para um filtro do licor verde proprietário (CAUSTEC^{MR}) (Nykanen et al., 1994).

Os elementos solúveis em álcali (P, K, Cl, Si, Al) são mais difíceis de remover porque são carregados pelo licor negro através do circuito de recuperação (Lindberg, 1994). Uma maneira de retirar os elementos fósforo, sílica e alumínio do circuito é pela purga de uma parte da lama de cal (Korhonen, 1993; Leite, 1994).

No sistema BFR proposto pela Champion (Figura 3, Part I), a remoção de ENPs é feita pelo tratamento do filtrado do estádio D₁₀₀ que, subseqüentemente, é reciclado ao mesmo estádio do branqueamento. Portanto, esse filtrado é mantido separado dos demais filtrados, que voltam à caldeira de recuperação. Os métodos que estão sendo estudados para efetuar a remoção dos metais são a precipitação química com hidróxido de sódio e carbonato de sódio ou a troca iônica (Maples et al., 1994).

A questão dos metais de transição é importante, especialmente, para fábricas que operam com branqueamento por peróxido de hidrogênio porque esses metais promovem a decomposição do peróxido. A operação de um tratamento com quelantes (Q), utilizando água fresca na lavagem após o tratamento, tem sido a maneira utilizada, mais comumente, para remover os metais antes do branqueamento (Basta et al., 1994). O fechamento do circuito de branqueamento pode acarretar problemas para o funcionamento do estádio Q (Bryant e Edwards, 1993; Lindberg, et al., 1994). Foi demonstrado para um sistema de branqueamento contracorrente OQPAPA, em

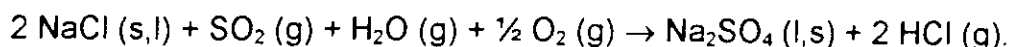
que o A representa uma lavagem ácida da polpa, que o uso do filtrado alcalino nos chuveiros do estágio Q diminui a eficiência de remoção de manganês devido ao aumento do pH (Lindberg, et al., 1994). Porém, o uso do filtrado do estágio Q no chuveiro do segundo lavador após a deslignificação com oxigênio reduz a concentração de manganês na polpa indo para a quelação (Lindberg, et al., 1994). Num sistema fechado, há também o risco de perda do magnésio, um elemento desejável no branqueamento com peróxido, e que não é removido, normalmente, nas condições do tratamento com quelantes. O magnésio pode ser removido pela troca iônica com sódio, cuja concentração será mais alta nos filtrados do circuito fechado do que numa planta de branqueamento aberta (Lindberg, 1994).

A REMOÇÃO OU RECICLAGEM DOS CLORETOS

O problema da acumulação de cloretos no circuito fechado será mais grave numa fábrica ECF do que numa fábrica TCF devido ao uso de ClO_2 na primeira. A concentração de cloretos no ciclo de recuperação deve ser minimizada para evitar problemas de corrosão e eventuais entupimentos. A presença de cloreto de sódio gaseificado na zona de formação de cinzas da caldeira reduz o ponto de fusão do sulfato de sódio, resultando na formação de depósitos que podem causar entupimentos dos tubos da caldeira (Teder et al., 1990). A concentração de cloro tolerável depende das condições de cada fábrica, mas deve ser sempre mantida bem abaixo de 10 g/L (Teder et al., 1990). A fábrica ECF terá interesse em recuperar o cloreto para reciclá-lo à planta de dióxido de cloro, enquanto, numa fábrica TCF, o cloreto será descartado (Nykanen et al., 1994). As principais alternativas para a remoção do cloreto do ciclo de recuperação são (Ahlenius, 1993; Maples et al., 1994; Pryke et al., 1983; Patrick et al., 1994; Welander, 1994): (1) a lavagem de HCl num lavador de gases da chaminé da caldeira de recuperação, (2) a purga ou (3) lixiviação das cinzas do precipitador electrostático após a caldeira de recuperação, (4) a evaporação do licor branco e cristalização de NaCl, (5) a evaporação e eletrodialise do filtrado de branqueamento, e (6) o processo da SAPPI que inclui neutralização do filtrado ácido com MgO, evaporação, cristalização de NaCl e incineração do MgCl. As duas primeiras alternativas não incluem processos de recuperação do cloreto, enquanto as últimas quatro incluem tais processos.

(1) Lavagem de HCl

Na caldeira de recuperação ocorre a seguinte reação:



O ácido clorídrico formado pode ser removido por lavagem dos gases da chaminé da caldeira (Teder et al., 1990). As condições que favorecem a formação do HCl são sulfidez alta e temperatura baixa (Teder et al., 1990). A MoDo pretende utilizar este método para remover os cloretos introduzidos no ciclo de recuperação quando os filtrados dos estádios D forem reciclados e o circuito da fábrica em Husum, Suécia, estiver totalmente fechado (Ahlenius, 1993).

(2) Purga das cinzas do precipitador eletrostático

Os elementos cloro e potássio tendem a se concentrar nas cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação porque possuem menores temperaturas de volatilização do que os outros componentes do fundido (Korhonen, 1993). A concentração do potássio nas cinzas do precipitador chega a ser 2,5 vezes maior e a do cloro 3,25 vezes maior do que a concentração no licor negro (Korhonen, 1993). A purga das cinzas do precipitador se torna, portanto, uma maneira econômica de reduzir as concentrações de cloro e potássio no circuito (Leite, 1994). A quantidade de purga necessária dependerá das concentrações de cloro e de potássio toleráveis no sistema. Simulação por computador demonstra que qualquer reciclagem do filtrado ácido (D_{100}), do branqueamento à caldeira de recuperação, obrigará a fábrica a praticar uma purga das cinzas para evitar a acumulação no sistema (Holman et al., 1994).

(3) A lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático

A lixiviação das cinzas do precipitador faz parte do processo de recuperação dos filtrados de branqueamento (BFR) desenvolvido pela Champion (Maples et al., 1994) em que os cloretos são reciclados ao sistema de geração do dióxido de cloro. O processo se baseia na diferença entre as solubilidades de sulfato de sódio e cloreto de sódio. As cinzas do precipitador são completamente dissolvidas e o sulfato de sódio recristalizado primeiro. Desta maneira são recuperados 98% do sulfato de sódio e 97% do cloreto de sódio (Maples et al., 1994).

(4) Evaporação do licor branco e cristalização de NaCl

A evaporação do licor branco e a cristalização do NaCl faziam parte do processo de recuperação de sais da fábrica da Great Lakes Paper Co. (Pryke et al., 1983) e é o único processo de recuperação de cloreto que funcionou, comercialmente, até hoje. Na primeira etapa do processo de recuperação de sais (SRP), o licor branco clarificado a 11% de álcali ativo (NaOH + Na₂S) é concentrado até 28% de álcali ativo, próximo ao ponto de saturação dos sais de carbonato e sulfato de sódio (Na₂CO₃ e Na₂SO₄). Os sais são separados do licor por um sistema de ciclones, após cristalização em forma de carbonato de sódio anidro e do sal duplo "burkeite" (2 Na₂SO₄.Na₂CO₃). Na segunda etapa, o licor é concentrado até 36% de álcali ativo e resfriado a 170°C num evaporador-cristalizador para produzir NaCl cristalino e pequenas quantidades de carbonato de sódio e burkeite. O cloreto de sódio é separado e depurado, e a salmoura preparada dele utilizada para gerar dióxido de cloro. O licor branco, com baixa concentração de cloreto de sódio é diluído à concentração do licor de cozimento com filtrado do estágio da extração alcalina (E). O processo de recuperação de sal removia 25 toneladas de NaCl por dia do circuito da fábrica Great Lakes Paper Co. a uma pureza de 99% (Pryke et al., 1983). Variações no tamanho dos cristais de NaCl, suspeitas de serem causadas por compostos orgânicos no licor branco, afetavam significativamente a estabilidade do processo (Pryke et al., 1983).

(5) Eletrodialise de filtrado concentrado

Num processo proposto pela Eka-Nobel (Welander, 1994) o filtrado do branqueamento é concentrado e tratado por eletrodialise para gerar salmoura para a planta de ClO₂. Primeiro, o filtrado é concentrado num evaporador de recompressão de vapor, que não precisa de uma fonte externa de calor e apresenta baixa demanda de eletricidade (Welander, 1994). O filtrado concentrado é então tratado por floculação para remover matéria orgânica. O lodo gerado nesta etapa pode ser queimado numa caldeira de biomassa. Depois, o filtrado passa às células de eletrodialise onde os íons positivos (Na) e negativos (Cl) são separados do filtrado e combinados para gerar salmoura. O filtrado tratado volta ao circuito nos evaporadores ou nos lavadores da polpa marrom. A salmoura pode ser enviada à planta de ClO₂.

(6) O processo SAPPI

Neste processo, os reagentes de branqueamento são recuperados dos filtrados dos estádios (D/C) e E de uma planta de branqueamento com sequência O(D/C)ED (Chandra, 1993). O filtrado ácido é neutralizado com MgO e combinado com o filtrado alcalino, previamente concentrado, numa torre de resfriamento. O filtrado combinado é então concentrado até o ponto de saturação de NaCl/CaSO₄. O cloreto de sódio e sulfato de cálcio são removidos por cristalização. A solução de MgCl é incinerada para recuperar MgO e HCl. O óxido de magnésio volta à neutralização. O HCl é absorvido em água, destilado e enviado à planta de dióxido de cloro. O cloreto de sódio é convertido em ácido clorídrico e sulfato de sódio num trocador de íons. O ácido clorídrico impuro é adicionado ao filtrado combinado antes da evaporação. Este processo incorpora muitas operações unitárias, e não tem sido comprovado em escala industrial, mas é considerado viável porque os reagentes são recuperados com alto valor agregado (Patrick et al., 1994).

O BALANÇO DE ÁGUA

O fluxo de filtrados, do branqueamento à caldeira de recuperação, deve ser minimizado porque esses filtrados substituirão outros fluxos alimentados ao ciclo de recuperação, que são bastante limitados, constando, principalmente, de água em excesso da lavagem da polpa marrom e da polpa após a deslignificação com oxigênio, e água enviada ao tanque de dissolução do fundido (Teder et al., 1990). Em todos os casos, a planta de branqueamento deve operar em contracorrente (Nykanen et al., 1994). Além de reduzir a quantidade de água fresca utilizada na lavagem, a fábrica terá de implementar um rigoroso programa de controle de vazamentos, com sistemas internos de coleta de vazamentos em cada área, para minimizar os fluxos de água no sistema (Albert, 1992).

O volume médio de água consumida por tonelada de polpa produzida pela indústria de polpa kraft caiu de 112 m³, em meados dos anos setenta, até um valor atual estimado de 64 m³ (Patrick et al., 1994). A planta de branqueamento consome de 40% a 50% do total da água (Patrick et al., 1994). Numa fábrica típica de polpa kraft branqueada nos Estados Unidos, entram 145 m³ / tonelada métrica de polpa e são despejados 120 m³ de efluentes / ton (Albert, 1992). Não obstante, numa fábrica

suprimento de água é de apenas 13 m³ / ton e o efluente de 8 m³ / ton (Albert, 1992), o que representa uma redução em torno de 85% comparado com uma fábrica do mesmo porte que opera com a sequência CEDED (Patrick et al., 1994). Fica evidente que a planta de branqueamento é uma área onde a fábrica pode reduzir seu consumo de água, significativamente. A modificação da sequência de branqueamento de ECF para TCF pode significar uma redução significativa do fluxo de água na planta de branqueamento. Leite (1994) demonstrou que o fluxo de água no branqueamento, por tonelada de polpa branqueada, decresce de 18 m³ para 5 m³ quando a sequência de branqueamento muda de D(Eo)DD para QP(ZQ)(PO). Na comparação feita por Nyknanen et al. (1994), entre uma fábrica que opera com a melhor tecnologia disponível (BAT, "best available technology"), utilizando a sequência DEoDnD e uma fábrica que opera sob condições de mínimo impacto, utilizando a sequência ZEOpZP, foi verificado que o fluxo de água no branqueamento decresce de 21,3 m³ para 10 m³ / ton na sequência TCF.

O consumo de água e despejo de efluentes são, tradicionalmente, elevados na depuração e na máquina de papel (Patrick et al., 1994) e estas duas áreas deveriam ser providas de sistemas de coleta de vazamentos internos, para reduzir o consumo de água e permitir a reciclagem dos vazamentos. Os condensados sujos dos evaporadores representam de 10 a 15% do volume de água consumida numa fábrica típica de polpa kraft (Patrick et al., 1994). Os condensados podem ser lavados ("stripped") para remover arraste de sulfeto, metanol, terpenos e soda, e então reciclados ao processo (Leite, 1994). Pode-se tornar necessário aumentar a capacidade das torres de resfriamento para remover o calor em excesso que pode acumular em fluxos de água reciclada (Ljungkvist, 1993; Leite, 1994). Essas práticas de controle reduzirão o volume de água suprido e o volume de efluentes gerado na fábrica (Patrick et al., 1994).

A RECICLAGEM DOS FILTRADOS

A reciclagem dos filtrados do branqueamento ao sistema de recuperação pode criar problemas no ciclo, mas existem várias alternativas para fábricas interessadas em reciclar pelo menos uma parte dos filtrados (Noreus, 1990). Uma solução parcial é de fechar apenas o circuito de filtrados alcalinos em contracorrente até a caldeira de

recuperação e despejar os filtrados ácidos que contêm pouca matéria orgânica (Noreus, 1990).

Uma parte do filtrado ácido pode ser reciclada ao sistema de caustificação. Assim, os metais pesados e outros materiais dissolvidos serão removidos do circuito antes da linha de fibra (Noreus, 1990). Teder et al. (1990) desenvolveram um sistema de reciclagem dos filtrados do branqueamento em que o filtrado ácido é usado na preparação do licor branco e o filtrado alcalino usado na lavagem da polpa marrom (Figura 1). A quantidade de filtrado que pode ser utilizada na preparação do licor branco é limitada, principalmente, pela quantidade de cloretos reciclada e pelo balanço de água da fábrica. No primeiro passo, o filtrado ácido é neutralizado com lama de cal. Existem duas rotas alternativas após a neutralização. Na primeira, o filtrado ácido é enviado junto com a lama de cal ao lavador de lama. Desta maneira, o licor branco utilizado na dissolução do fundido origina do filtrado ácido. Na segunda rota, o carbonato de cálcio é separado do filtrado neutralizado e este filtrado neutralizado é então utilizado para dissolver o fundido. Nesta alternativa, os elementos não-processuais acabam sendo eliminados com a borra do licor verde em vez de irem para o ciclo de cal. Os autores verificaram que a eficiência de caustificação diminui quando se usa o filtrado neutralizado na preparação do licor verde (Teder et al., 1990). O efeito na eficiência de caustificação diminui com o aumento da quantidade de lama de cal usada na neutralização do filtrado. Isso se deve, provavelmente, ao decréscimo da concentração de matéria orgânica dissolvida na lama (Teder et al., 1990).

Para evitar problemas com encrustação devido à formação de oxalato de cálcio, principalmente, no primeiro estágio do branqueamento, Teder et al. (1990) sugerem passar o excesso do filtrado ácido através da polpa marrom ou a polpa deslignificada com oxigênio, antes de enviá-lo ao sistema de preparação de licor branco. Essa lavagem ácida reduz a quantidade de íons de cálcio e magnésio na polpa e dissolve o sódio, potássio e, em menor grau, o alumínio e a sílica no filtrado. Esses elementos são levados ao tanque de dissolução do fundido de onde podem ser eliminados.

Uma outra solução proposta é de depurar uma parte do filtrado ácido num sistema interno e mandar a água tratada de volta ao circuito de branqueamento (Noreus, 1990). O método de tratamento escolhido (evaporação, ultrafiltração, tratamento químico etc.) dependerá de sua eficiência e economia. No processo BFR

da Champion (Maples et al., 1994) o filtrado do D₁₀₀, após a remoção de metais, volta ao mesmo estágio, enquanto o do Eop é reciclado à caldeira de recuperação.

Nos projetos de fábricas de mínimo impacto elaborado pela Kvaerner/Ahlstrom (Nykanen et al., 1994) para branqueamento ECF e TCF, os filtrados do branqueamento são tratados, separadamente, dos filtrados do resto da fábrica, e enviados de volta ao branqueamento. O fluxograma de uma fábrica ECF, com sequência de branqueamento D(Eo)DnD, que utiliza este princípio está apresentado na Figura 2 (Nykanen et al., 1994). Os filtrados ácido e alcalino do branqueamento são enviados a um sistema de evaporação proprietário (ZEDIVAP^{MR}) para concentração. O concentrado é incinerado e os reagentes do branqueamento reciclados através de um processo de recuperação de sais não especificado. As alternativas estudadas para o processo de recuperação de sais são: (1) evaporação-cristalização em combinação com filtração, (2) acidificação do concentrado com H₂SO₄ ou (3) uma planta de depuração externa para separar NaCl e convertê-lo em NaClO₃ (Nykanen et al., 1994). No primeiro caso, o NaCl que é separado, e no segundo caso, o HCl destilado, é reciclado a um sistema integrado de geração de ClO₂. O maior obstáculo à aceitação do processo será a incineração do concentrado do estágio D, devido à possível formação de dioxinas se a temperatura da combustão não for bem controlada (Nykanen et al., 1994). Os autores admitem que, por esta razão, poderá ser difícil obter uma licença de operação dos órgãos de controle ambiental, principalmente nos Estados Unidos. De fato, um novo estudo da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) condena a operação de incineradores devido ao problema de formação de dioxinas, e não está permitindo licitações para a construção de novos incineradores até concluir seus estudos na área (Amaral, 1994). Embora existam tecnologias de combustão de materiais contendo cloro em outras indústrias, ainda não há experiência industrial na combustão de efluentes da indústria de celulose.

Uma fábrica TCF não enfrentará este obstáculo. Na Figura 3 é apresentado o fluxograma de uma fábrica de mínimo impacto TCF, com a sequência de branqueamento Z(Eop)ZP (Nykanen et al., 1994). Nesta fábrica, o filtrado ácido é concentrado, separadamente, do resto dos filtrados, mas o concentrado é enviado à caldeira de recuperação após remoção dos metais pesados no filtro de licor verde. No

caso TCF, o filtrado alcalino segue, contracorrente, à lavagem da polpa deslignificada com oxigênio e marrom.

CONSEQUÊNCIAS DO FECHAMENTO DO CIRCUITO NO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO

A remoção de materiais inertes do processo que, tradicionalmente, são removidos junto com o efluente, aumentará a quantidade e modificará as características dos resíduos sólidos da fábrica (Noreus, 1990). Por exemplo, as cinzas do precipitador eletrostático conterão maiores concentrações de potássio e cloro, a borra do licor verde conterà mais magnésio, manganês, ferro e outros metais pesados e a lama de cal conterà mais cálcio e alumínio (Noreus, 1990). Esses sólidos terão de ser tratados antes de serem descartados (Albert, 1992).

Será necessário aumentar a capacidade dos evaporadores para lidar com o aumento de água proveniente dos filtrados de branqueamento. Albert (1992) estimou que a capacidade dos evaporadores teria que ser 30% maior para uma fábrica TEF que opera com a sequência OZEopP, comparada com uma fábrica moderna que utiliza a sequência O(D/C)EopD. Será necessário também prestar atenção especial ao problema de encrustação e entupimento dos evaporadores devido à acumulação de elementos como alumínio e sílica (Teder et al., 1990).

A capacidade da caldeira de recuperação terá que ser suficiente para lidar com o aumento da carga de matéria orgânica. A quantidade de matéria orgânica a ser queimada na caldeira de recuperação aumentará em torno de 5 a 10% com a reciclagem dos filtrados do branqueamento (Ljungkvist, 1993). Existem vários métodos para aumentar a capacidade de uma caldeira de recuperação existente, incluindo: aumentar a concentração de sólidos secos para a caldeira, modernizar o sistema de entrada de ar e de licor, aumentar o tamanho da fornalha e modificar as superfícies de transferência de calor e passagens de gás (Ljungkvist, 1993).

Ehtonen et al. (1993) elaboraram um projeto de uma planta química integrada a uma fábrica ECF com produção de 1000 toneladas por dia que simplificaria o fechamento do circuito dos filtrados de branqueamento (Figura 4). A planta consiste de oito operações unitárias: (1) o preparo e tratamento primário de salmoura, (2) o tratamento secundário de salmoura e a planta cloro-soda, (3) o tratamento de soda e hipoclorito, (4) o tratamento de cloro, (5) a produção de clorato, (6) a produção de

ácido clorídrico, (7) a produção de dióxido de cloro, e (8) os auxiliares e utilidades. A planta química integrada otimiza o balanço de energia da fábrica e reduz os gastos com a compra de reagentes (Ehtonen et al., 1993).

O BALANÇO DE SÓDIO/ENXOFRE

O balanço de sódio/enxofre numa fábrica com circuito fechado mudará, provavelmente, de um excesso de enxofre para um excesso de sódio, devido ao hidróxido de sódio usado no branqueamento (Korhonen, 1993). O balanço poderá ser corrigido pela adição de enxofre elementar ou pela remoção de sódio (Patrick et al., 1994). O sódio pode ser retirado pela purga ou lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático após a caldeira de recuperação (Ljungkvist, 1993). Se a fábrica opera com branqueamento ECF o sódio pode ser removido na forma de NaCl (Albert, 1992), se opera com branqueamento TCF pode ser necessário adicionar enxofre para purgar o excesso de sódio na forma de sulfato de sódio (Ljungkvist, 1993). A produção interna dos reagentes do processo pode ajudar a manter o balanço (Nykanen et al., 1994).

Num estudo detalhado sobre o efeito do branqueamento TCF com ozônio sobre o balanço de sódio/enxofre, Schackford e Minami (1994) verificaram que, dependendo dos níveis de aplicação, o hidróxido de sódio e ácido sulfúrico adicionados no branqueamento OZEP podem tornar necessária a purga de sulfato de sódio do sistema para manter o balanço na fábrica. Esses autores demonstraram, através de simulação por computador, que a sulfidez do licor branco pode ser mantida constante se a aplicação de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico for de 1,5% e 1%, respectivamente, no branqueamento ZEP. Para ajudar a manter o balanço de sódio/enxofre na fábrica, os autores sugerem investigar o uso de licor branco oxidado na extração alcalina ou a transformação do sulfato de sódio purgado em hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, para reciclagem no branqueamento (Shackford e Minami, 1994).

No sistema de recuperação dos filtrados de branqueamento BFR da Champion, a reposição de enxofre é suprida, inteiramente, com o ácido sulfúrico adicionado para ajustar o pH do estágio D₁₀₀ (Maples et al., 1994). As simulações por computador feitas para o processo BFR mostram que será necessário acrescentar sódio adicional,

correspondendo à metade do álcali (como NaOH) requerido no estágio Eop. A outra metade de álcali requerido no Eop virá do licor branco oxidado (Maples et al., 1994).

A Kvaerner/Ahlstrom (Nykanen et al., 1994) tem desenvolvido processos proprietários para recuperar reagentes e facilitar a manutenção do balanço de sódio/enxofre. O processo Desulfur^{MR} remove enxofre do licor negro e o converte em sulfeto, polissulfeto, metano e hidrogênio. Esse processo permite operar o digestor com mais alta sulfidez do que existe na caldeira de recuperação (Nykanen et al., 1994). O enxofre reduzido é convertido a ácido sulfuroso num outro processo (Resox^{MR}), e o ácido sulfuroso pode então ser oxidado a ácido sulfúrico para uso na planta química (Nykanen et al., 1994). O processo de resfriamento-cristalização do licor verde (GLCC, "green liquor cooling crystallization") gera hidróxido de sódio para uso no branqueamento e na deslignificação com oxigênio (Nykanen et al., 1994).

MATÉRIA ORGÂNICA NOS FILTRADOS

O fechamento do circuito dos filtrados de branqueamento eleva a quantidade de matéria orgânica (medida como DQO, demanda química de oxigênio) arrastada com a polpa para o branqueamento e aumenta o consumo dos reagentes de branqueamento na sua oxidação (Halinen et al., 1994). Numa simulação do processo BFR da Champion (Maples et al., 1994), foi verificado que após ter atingido o equilíbrio, o teor de sólidos dissolvidos arrastados para o estágio D₁₀₀ no circuito fechado aumentaria para 37 kg / tonelada de polpa, 6 vezes mais do que no sistema aberto, o que levaria a um aumento no consumo de ClO₂ de 0,3 a 0,4%.

A melhor maneira de se reduzir a quantidade de material que pode ser dissolvido nos filtrados do branqueamento é de removê-lo antes da polpa ser enviada ao branqueamento, através da deslignificação intensiva no cozimento e da deslignificação com oxigênio (Nykanen et al., 1994). A lavagem da polpa após a deslignificação com oxigênio se torna então um ponto crítico para reduzir a DQO da polpa indo para o branqueamento (Leite, 1994). O menor número kappa da polpa após a deslignificação intensiva e com oxigênio permite reduzir a carga de reagentes químicos no branqueamento, ou permite usar reagentes menos eficientes, mas também menos prejudiciais ao meio ambiente (Nykanen et al., 1994). De fato, considera-se quase obrigatório fazer a deslignificação intensiva e a deslignificação

com oxigênio da polpa antes do branqueamento para se produzir polpa kraft TCF de alta alvura (Johnson et al., 1994).

No branqueamento com ozônio, não somente a quantidade, mas a fonte da matéria orgânica no filtrado afeta a eficiência do branqueamento (Halinen et al., 1994; Sixta et al., 1994). A DQO proveniente do filtrado do estágio O diminui a alvura e aumenta o número kappa da polpa após o branqueamento com ozônio, devido ao consumo de ozônio na oxidação da DQO (Halinen et al., 1994). Quando o filtrado do estágio P é reciclado em contracorrente para o estágio Z no branqueamento ZP, a seletividade do branqueamento com ozônio aumenta (Sixta et al., 1994). Uma possível explicação do efeito benéfico observado, é que o H_2O_2 residual do filtrado P reage com o radical OH para formar o radical OOH, menos prejudicial à qualidade da polpa (Sixta et al., 1994). Portanto, o planejamento do fechamento dos circuitos terá que levar em conta a melhor maneira de reciclar os filtrados para evitar efeitos negativos na eficiência do branqueamento.

CONCLUSÃO

Demandas do mercado, considerações ambientais e regulação governamental estão obrigando a indústria de polpa kraft branqueada de minimizar seus impactos sobre o meio ambiente. A operação de uma fábrica isenta de efluentes será um grande passo nesta direção. A grande variedade de pesquisas sendo realizada atualmente está demonstrando a viabilidade tecnológica do fechamento do circuito de uma fábrica de polpa kraft branqueada. Além de responder às preocupações do público sobre os efeitos da indústria no meio ambiente, a fábrica isenta de efluentes terá de produzir polpa de boa qualidade, economicamente. O grande desafio da indústria será de otimizar os processos escolhidos para satisfazer as considerações ambientais e econômicas.

LITERATURA CITADA

- Ahlenius, L. Closing up the bleach plant - MoDo experience. In: Tappi Pacific Sect. Seminar, Sept. 1993, Proc., 18 p.
- Albert, R.J. The effluent-free bleached kraft pulp mill - technical and economic considerations. In: 1992 Tappi Pulp Conf., Nov. 1992, Proc., p. 347-369.

- Amaral, L.H. 1994. Estudo condensa incinerador. Folha de São Paulo. 16/9/94. 3º caderno, p.1.
- Basta, J., Holtinger, L., Hermansson, W., Lundgren, P. Metal management in TCF/ECF bleaching. Part 1: TCF bleaching. In: 1994 Intl. Pulp Bleach. Conf., Vancouver, June 1994, Proc., p. 29-32
- Bryant, P.S., Edwards, L.L. Manganese removal in closed kraft mill bleach plants. In: Tappi Pacific Sect. Seminar, Sept. 1993.
- Chandra, R. The effluent free kraft pulp mill - myth or reality? Papermaker 11:40-42, 1993.
- Ehtonen, P., Kettunen, A., Jarvelainen, M. Kraft mills could feel force of integrated chemical plants. Pulp Paper Intl. (6):43-46, 1994.
- Halinen, E., Lindholm, C.-A., Gullichsen, J., Henricson, K. Effect of dissolved organic material from various sources on the efficiency and selectivity of MC ozone bleaching. In: 1994 Intl. Pulp Bleaching Conf., Vancouver, June 1994, Proc., p.1-12.
- Holman, K.L., Golike, G.P., Carlson, K.R. Process simulation of bleach plant effluent concentrate recycle to recovery with leaching of chlorides from saltcake. 1994 Intl. Pulp Bleach. Conf., Vancouver, June 1994, Posters, p. 101-105.
- Johnson, T., Trepte, R., Gleadow, P., Herschmiller, D. Future directions in the fiberline. In: Pulping Horizons Seminar, Washington, D.C., Sept. 1994, Proc., 32p.
- Korhonen, R. TCF and the totally closed mill. Pulp Paper Intl. (6): 80-82, 1993.
- Leite, M.M. Fechamento do circuito de efluentes do branqueamento - um passo para a fábrica "fechada" ou fábrica com impacto "zero". Kvaerner Pulping Ltda., 1994, 12 p.
- Lindberg, H., Engdahl, H., Puumalainen, R. Strategies for metal removal control in closed cycle mills. In: 1994 Intl. Pulp Bleaching Conf., Vancouver, June 1994, Proc., p.293-302.
- Lindberg, O. Improvement of the chelating stage in a TCF sequence when closing up the bleach plant. In: 1994 Intl. Pulp Bleaching Conf., Vancouver, June 1994, Proc., p.21-28.
- Ljungkvist, K. Projeto de um moderno ciclo de recuperação para fábricas com branqueamento isento de cloro ("TCF Bleaching"). Kvaerner Pulping, 1993, 7 p.
- Maples, G., Ambady, R., Caron, J.R., Stratton, S. Vega Canovas R. BFR: A new process toward bleach plant closure. 1994 Intl. Pulp Bleaching Conf., Vancouver, June 1994, Proc., p.263-272.
- Noreus, S. The closed cycle mill concept: reality by turn of century? Paper J. p.27,29, 1990.

- Nykanen, T., Ryham, R. Comparison of ECF- and TCF-based solutions for a minimum impact mill (MIM™). In: 1994 Non-Chlorine Bleach. Conf., Amelia Island, March 1994, Proc., Artigo n° 12.3.
- Patrick, K.L., Young, J., Ferguson, K.H., Harrison, A. Closing the loop - the effluent-free pulp and paper mill. Pulp Paper Intl. (4, special supplement): S1-S27, 1994.
- Pryke, D.C., Reeve, D.W., Lukes, J.A., Donovan, D.A., Valiquette, G., Yemchuk, E.M. Chemical recovery in the closed cycle mill. Part II: The salt recovery process. Pulp Paper Can. 84(2):T46-T49, 1983.
- Shackford, L., Minami, S. Impact of ozone bleaching and total chlorine free bleaching on mill sodium/sulfur balance. In: 1994 Non-Chlorine Bleach. Conf., Amelia Island, March 1994, Proc., 12 p.
- Sixta, H., Schuster, J., Mayrhofer, C., Krotscheck, A.W., Ruckl, W. 1994. Towards effluent-free TCF-bleaching of eucalyptus prehydrolysis kraft pulp. In: 1994 Non-Chlorine Bleach. Conf., Amelia Island, March 1994, Proc., Artigo n° 8.
- Teder, A., Andersson, U., Littecke, K., Ulmgren, P. The recycling of acidic bleach plant effluents and their effect on preparing white liquor. Tappi J. (2):113-120, 1990.
- Welander, B. New technology development for the closed cycle bleach plant. Opportunities for future progress while remaining cost competitive. In: Pulping Horizons Seminar, Vienna, Sept. 1994, Proc., 5p.

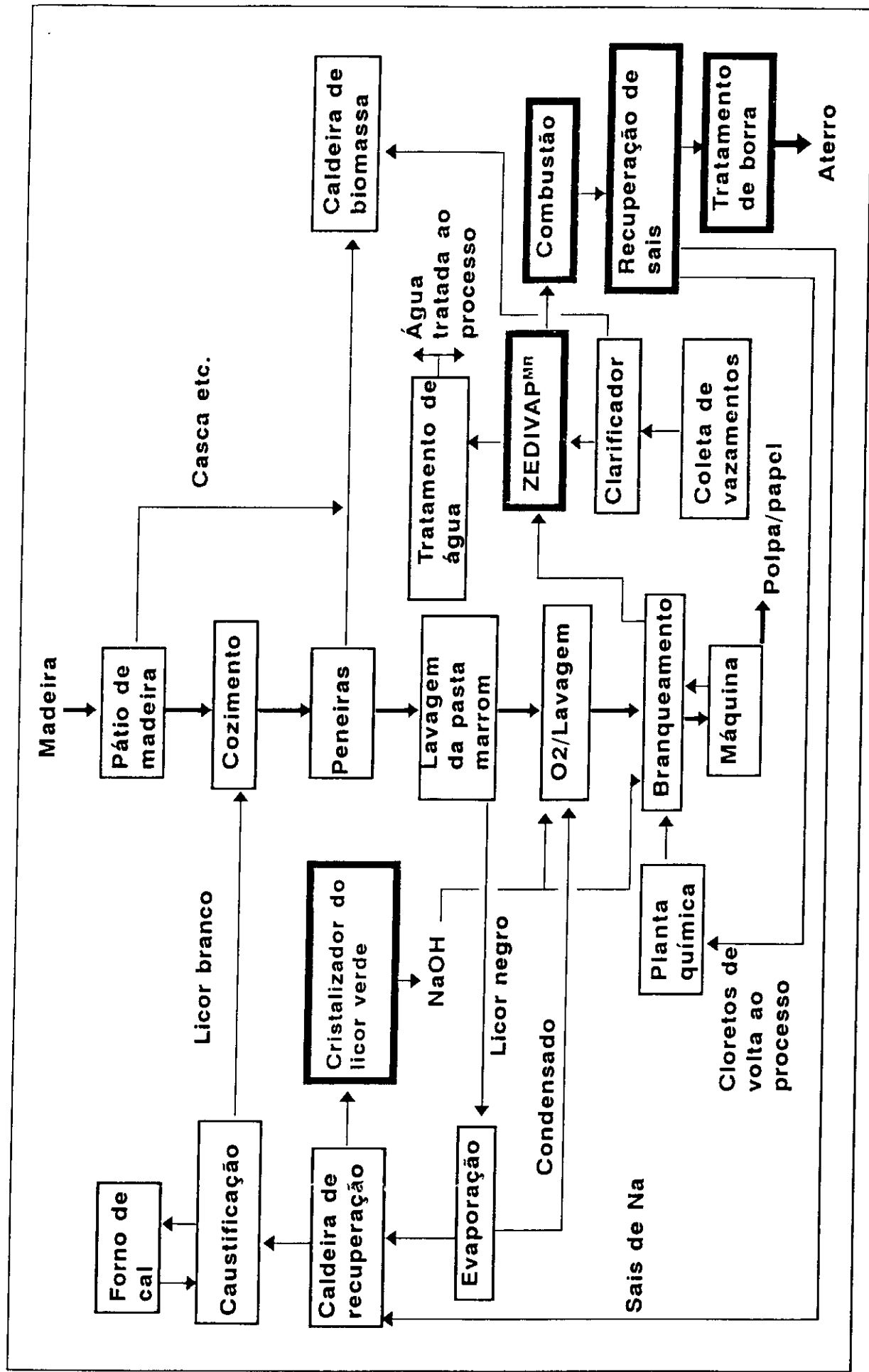


Figura 2. O fluxograma de uma fábrica de mínimo impacto com branqueamento ECF. (Os processos novos comparado com uma fábrica aberta são destacados).

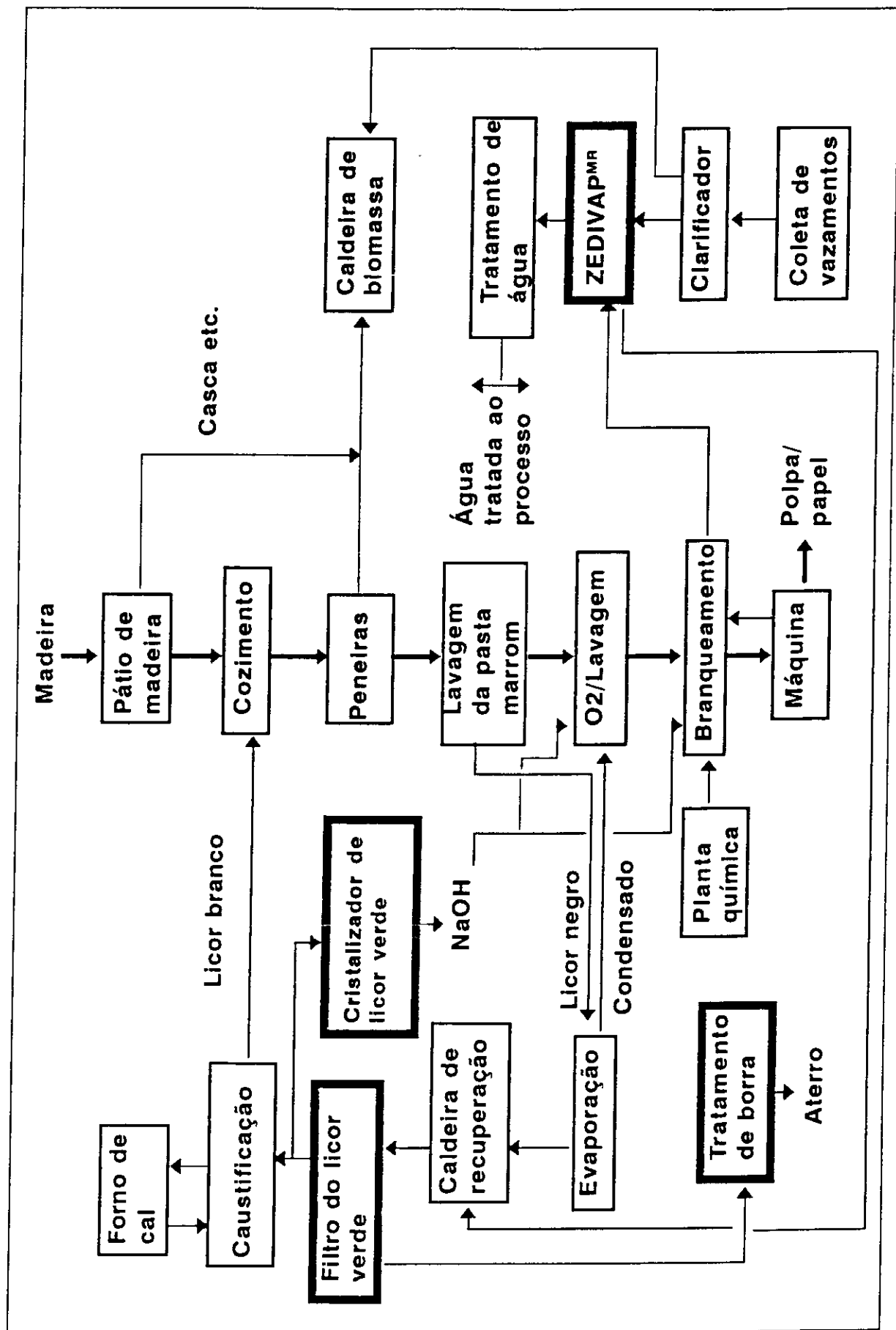


Figura 3. O fluxograma de uma fábrica de mínimo impacto com branqueamento TCF. (Os processos novos comparado com uma fábrica aberta são destacados).

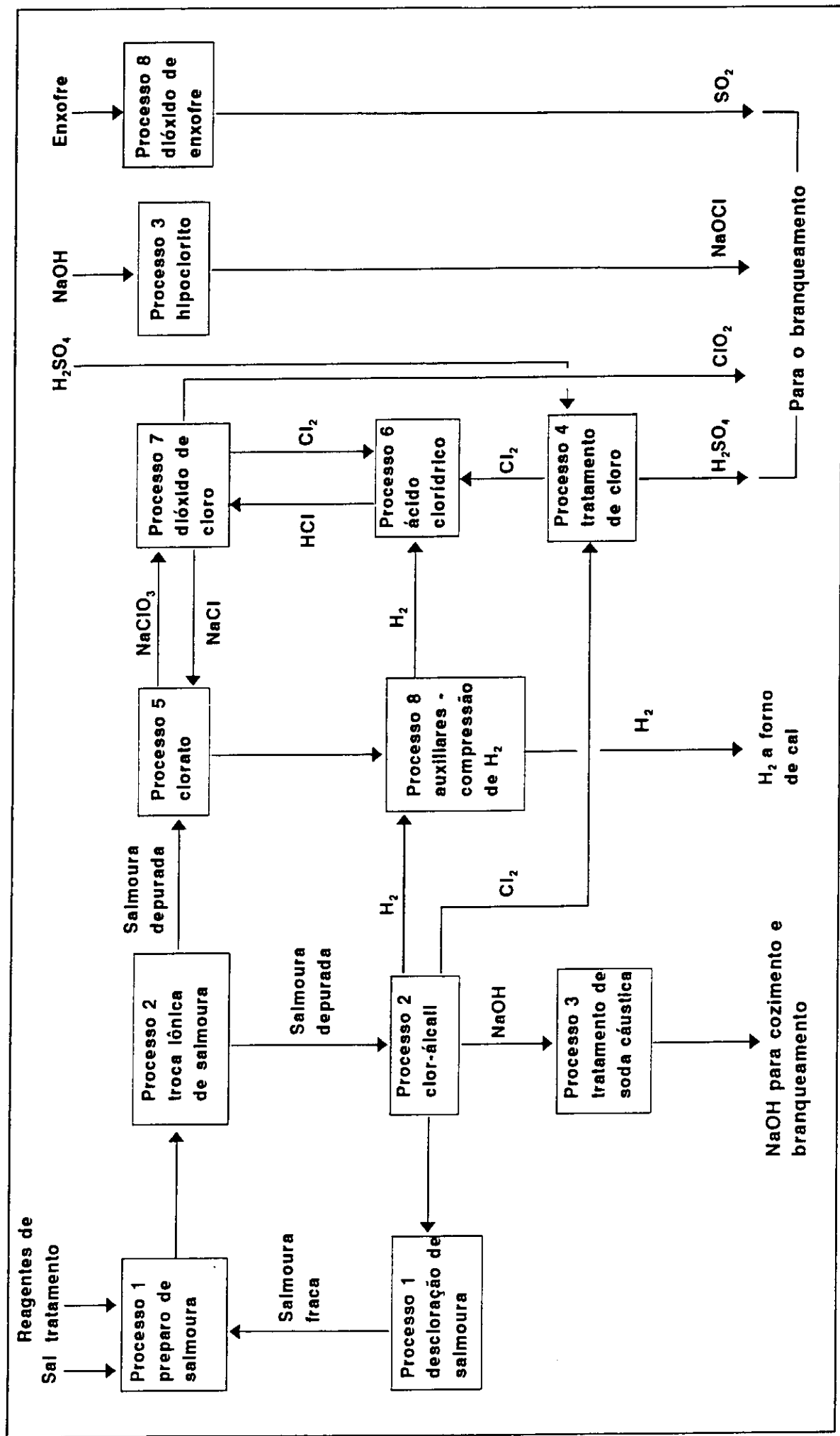


Figura 4. Um projeto para a produção integrada de reagentes químicos numa fábrica de polpa kraft.

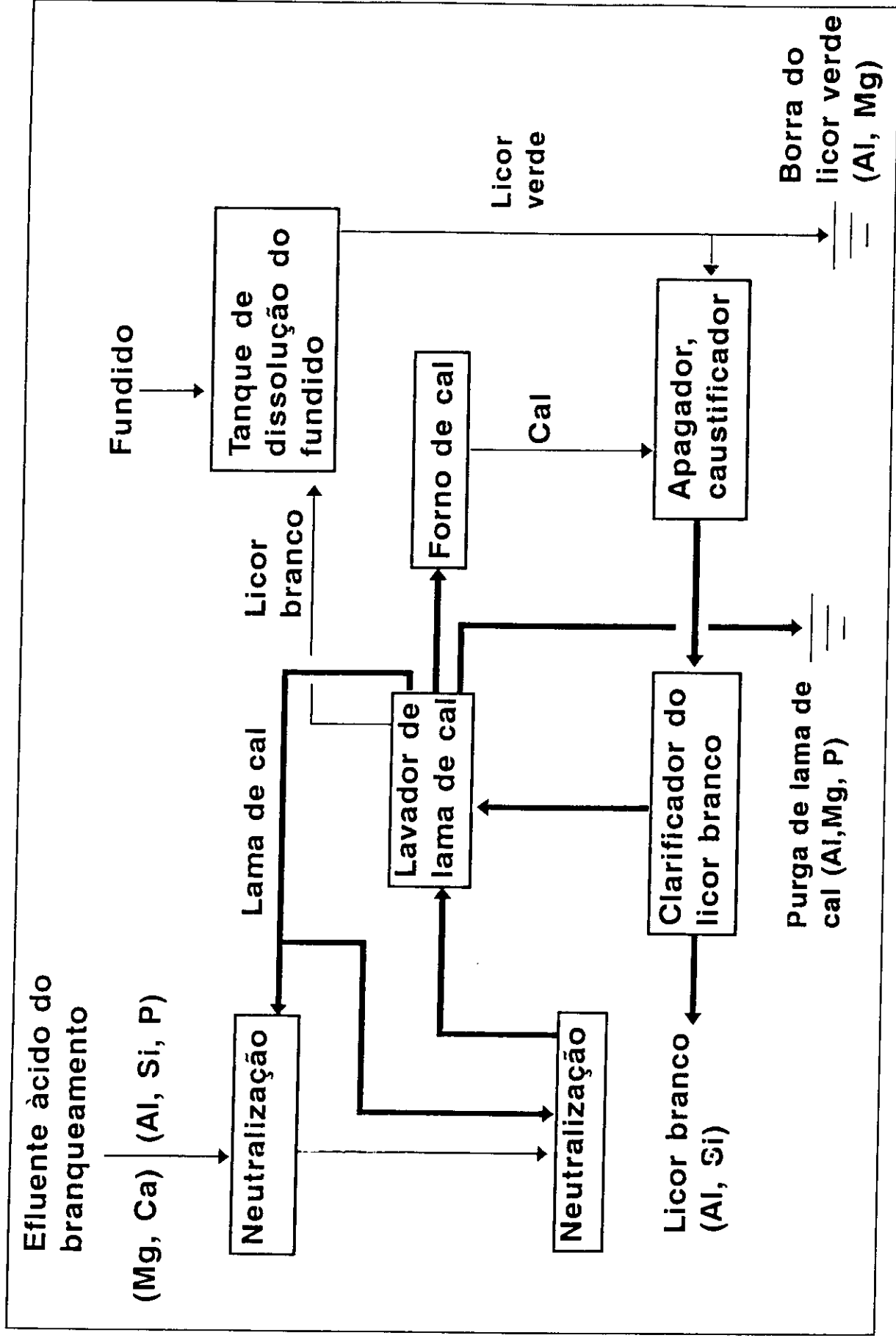


Figura 1. Um sistema de reciclagem para filtrados ácidos de branqueamento.

O CONCEITO DA FÁBRICA DE POLPA KRAFT BRANQUEADA ISENTA DE EFLUENTES - UMA REVISÃO. PARTE I: FORÇAS MOTIVADORAS E EXPERIÊNCIAS INDUSTRIAIS

Ann H. Mounteer, Celconsult CM/M - Viçosa - MG

Jorge L. Colodette, Universidade Federal de Viçosa - Viçosa - MG

Ana S. Campos H. de Brito, White Martins Gases Industriais - São Paulo - SP

RESUMO

Esta é a primeira de duas partes de uma revisão de literatura que abrange as considerações tecnológicas, ambientais e econômicas relevantes à implantação de uma fábrica de polpa kraft branqueada isenta de efluentes. Nesta primeira parte, as pressões políticas e do mercado que estão forçando a indústria de polpa kraft a buscar processos de produção menos poluentes, uma breve análise dos custos de conversão de uma fábrica convencional para uma fábrica kraft com circuito de águas fechado e as principais experiências industriais de operação com circuito fechado são discutidas. Na segunda parte, as considerações que devem ser levadas em conta para a viabilização da "fábrica kraft fechada" serão apresentadas. Estas incluem: o balanço de água, o balanço de sódio/enxofre, o arraste de matéria orgânica nos filtrados reciclados, os efeitos do fechamento no ciclo de recuperação, os elementos não-processuais e a remoção/reciclagem de cloreto.

ABSTRACT

This is the first of a two part literature review on technological, environmental and economic aspects of the closed-cycle bleached kraft pulp mill. In Part I, the political and commercial pressures that are forcing the kraft pulp industry to seek less polluting production processes, a brief cost analysis of the conversion of a conventional kraft mill to a closed-cycle mill and the principal mill experiences to date with closed-cycle operation are discussed. In Part II, the factors which must be considered in order to turn the closed cycle mill into a reality are presented. Factors considered include: mill water and sodium/sulfur balances, organic carryover during filtrate recycle, effects on the recovery cycle, non-process elements and chloride removal/recycle.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a indústria de polpa kraft branqueada tem sofrido fortes pressões para minimizar os impactos de suas atividades sobre o meio ambiente. A principal preocupação, ultimamente, tem sido a eliminação do uso de cloro no branqueamento para eliminar a formação de compostos organoclorados nos efluentes. A evolução do branqueamento isento de compostos à base de cloro (TCF, "totally chlorine free") que, teoricamente, permite a reciclagem dos filtrados do branqueamento

ao ciclo de recuperação, tem despertado o interesse no conceito da fábrica isenta de efluentes (EFM, "effluent free mill" ou TEF, "totally effluent free"), que terá um impacto mínimo sobre o meio ambiente (Figura 1, Korhonen et al., 1993).

Hoje em dia, a maioria das fábricas de polpa kraft branqueada está numa situação muito mais favorável à prática do fechamento do circuito de branqueamento do que a primeira fábrica de polpa kraft "fechada", a da Great Lakes Paper Co., que operou com circuito fechado por períodos intermitentes de 1976 a 1985 (Patrick et al., 1994). As modificações de processo adaptadas por muitas fábricas nos últimos anos, que têm permitido o maior fechamento do circuito e a redução ou até eliminação do uso de Cl_2 , incluem a deslignificação intensiva no cozimento (ex. MCC, ITC, RDH, Superbatch), a deslignificação com oxigênio (O), a lavagem mais eficiente da polpa após o cozimento e após o estágio O, o uso de dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e ozônio no branqueamento e a implantação de melhores equipamentos e sistemas de controle (Noreus, 1990).

Mesmo com esses avanços, porém, de acordo com o estudo promovido pelos três institutos de pesquisa nórdicos, STFI (Suécia), KCL (Finlândia) e PFI (Noruega) (Gleadow et al., 1993), o fechamento do circuito na planta de branqueamento não acontecerá antes do ano 2000. Concluiu-se nesse estudo que o fechamento requer muitos processos novos que terão que ser comprovados em escala industrial antes de serem absorvidos pela indústria de celulose. Os principais impedimentos à aceitação de novas tecnologias pela indústria são a necessidade de garantir a qualidade (alvura) da polpa produzida, o investimento de capital e os custos operacionais adicionais que novos processos exigirão (Gleadow et al., 1993).

Um levantamento feito por Simonsen et al. (1993), indica que a indústria de polpa kraft branqueada está interessada no desenvolvimento de tecnologias que permitam o fechamento dos circuitos de água da fábrica. Dentre uma lista de dez tecnologias que poderiam afetar, significativamente, o consumo de energia na fábrica, as indústrias de polpa kraft escolheram o fechamento do circuito, o branqueamento com oxigênio e ozônio e o tratamento biológico dos efluentes como sendo as mais importantes para futuras pesquisas. Todas estas tecnologias aumentariam o consumo de energia na fábrica, e foram escolhidas por serem capazes de diminuir os impactos da indústria no meio ambiente (Simonsen et al., 1993).

A QUESTÃO AMBIENTAL

Desde o início dos anos setenta, o volume médio de efluente lançado por tonelada de polpa produzida pela indústria de polpa kraft branqueada decresceu de 25 a 30% (Chandra, 1993). Ao mesmo tempo, a qualidade dos efluentes tem melhorado devido ao esforço da indústria em minimizar os impactos ambientais de seus processos de produção. Desde a descoberta de dioxinas em efluentes de fábricas de polpa kraft branqueada em meados dos anos oitenta, este esforço tem sido concentrado na eliminação de compostos organoclorados (AOX) dos efluentes, em resposta às severas legislações ambientais criadas para regular a emissão de tais compostos (Korhonen, 1993). A tendência das novas legislações ambientais é de reduzir cada vez mais o limite máximo de AOX permitido nos efluentes (Evans, 1994). De fato, já está prevista a eliminação total de AOX pela legislação proposta pelos órgãos de controle ambiental das províncias canadenses de Ontário e Colúmbia Britânica até o ano 2002 (Evans, 1994).

O primeiro passo dado pela indústria de polpa kraft branqueada para reduzir a formação de AOX foi a eliminação do cloro elementar (Cl_2) do branqueamento. Atualmente existem mais de 500 fábricas produzindo polpa kraft branqueada por sequências isentas de cloro elementar (ECF, "elemental chlorine free") no mundo (Albert, 1992). A maioria destas fábricas usa dióxido de cloro (ClO_2) no lugar do Cl_2 . Embora a substituição de Cl_2 por ClO_2 tenha solucionado o problema das dioxinas, ela diminui, mas não elimina, a formação de AOX nos efluentes. Portanto, num segundo passo, algumas fábricas eliminaram também o dióxido de cloro das sequências de branqueamento, para produzir polpa kraft branqueada por sequências totalmente isentas de compostos à base de cloro (TCF). Existem pelo menos sessenta fábricas já produzindo polpa kraft TCF com uma produção anual em torno de 2 milhões de toneladas (Dahlöf e Leite, 1994). Estima-se que essa produção aumentará para 5 milhões de toneladas por ano até o ano 2000 (Leite, 1994).

Mesmo os efluentes de sequências de branqueamento TCF, nos quais não há formação de AOX, apresentam efeitos tóxicos à vida aquática, conforme demonstrado num estudo recente (Gleadow et al., 1993). De fato, é possível que compostos naturais da madeira sejam responsáveis pela toxidez que persiste mesmo após o tratamento biológico dos efluentes de branqueamento. O governo canadense já exige o monitoramento da vida aquática, rio abaixo de pontos de lançamento de efluentes de

fábricas de celulose (EEM, "Environmental Effects Monitoring") para avaliar essa toxidez (Evans et al. 1994). A grande dificuldade de eliminar, totalmente, os impactos ambientais dos efluentes de branqueamento tem levado a indústria de celulose a reconsiderar o conceito da fábrica isenta de efluentes (fábrica TEF) (Gleadow et al., 1993).

A eliminação dos compostos à base de cloro no branqueamento TCF, e portanto dos íons cloreto (Cl⁻) corrosivos dos filtrados da planta de branqueamento, facilitará a reciclagem desses filtrados ao circuito de recuperação. No entanto, mesmo fábricas que operam com branqueamento ECF estão estudando a possibilidade de fechar o circuito de filtrados do branqueamento. Nas fábricas ECF será necessário incluir tecnologias adicionais para remover o excesso de Cl⁻ proveniente do branqueamento com ClO₂.

Numa planta de branqueamento aberta há uma purga de material em excesso junto ao efluente. Num sistema TEF, será necessário implementar novas metodologias para prevenir a acumulação de materiais inertes ou prejudiciais ao circuito de recuperação, para evitar distúrbios do processo. Portanto, o processo de produção de polpa kraft branqueada nunca poderá ser completamente fechado, e um processo TEF não significa, necessariamente, um processo sem poluição, visto que resíduos sólidos e gasosos ainda são gerados (Chandra, 1993). É possível até que seja melhor dispor de rejeitos de uma forma diluída nos efluentes do que num estado sólido ou gasoso mais concentrado (Chandra, 1993).

FORÇAS DO MERCADO

O renovado interesse na criação de fábricas de mínimo impacto (MIM^{MR}, "minimum impact mill"), em que o fechamento dos circuitos é peça fundamental (Nykanen et al., 1994), surgiu não somente em resposta às mais severas legislações ambientais mas também em resposta às demandas do mercado. Nos últimos anos, uma nova força tem sido sentida no mercado, a dos chamados consumidores verdes, que estão exigindo produtos cuja fabricação não ponha em risco o meio ambiente e a saúde pública (Albert, 1992). Esta força é mais forte na Europa e, em consequência, já está sendo desenvolvido pela União Europeia um sistema de normatização ecológica ("ecolabeling scheme") para produtos industrializados no qual selos verdes serão conferidos somente a produtos cuja fabricação siga normas consideradas

compatíveis, ecologicamente (Evans et al. 1994). Para os exportadores brasileiros de celulose, o esquema do selo verde está sendo visto como uma nova forma de protecionismo do mercado europeu contra importações de outros países (Scofield, 1994). De fato, o mercado verde tem se tornado tão importante que a International Standards Organization (ISO) está elaborando uma série de normas para a qualificação ecológica, a ISO 14.000, e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a representante do Brasil junto à ISO, está desenvolvendo um sistema de certificação de produtos e gerenciamento ambiental (Scofield, 1994).

Portanto, a preocupação com o meio ambiente tem se tornado um fator importante para a competitividade de uma fábrica de polpa kraft no mercado internacional e a capacidade de produzir polpa kraft TEF poderá conferir uma vantagem comercial significativa. Uma ilustração dessa vantagem é dada no Quadro 1, onde são comparadas as classificações de polpas kraft ECF, TCF e TEF de acordo com o esquema do selo verde europeu (Evans, 1994). Quando o rendimento da polpa e as emissões de CO₂ e SO₂ forem iguais, a polpa kraft TEF ganhará uma classificação melhor (pontuação menor).

Quadro 1. Classificação de polpa kraft ECF, TCF e TEF pelo esquema do selo verde europeu.

Categoria	Tipo de Polpa Kraft					
	ECF		TCF		TEF	
	Quantidade	Pontos	Quantidade	Pontos	Quantidade	Pontos
Recursos renováveis, t/t*	< 2,5	1,2	< 2,5	1,2	< 2,5	1,2
Recursos não-renováveis, t/t	0	0	0	0	0	0
Emissão de CO ₂ , t/t**	< 1,8	2	< 1,8	2	< 1,8	2
Emissão de SO ₂ , kg S/t	< 2	1	< 2	1	< 2	1
DQO, kg/t	< 40	2	< 40	2	0	0
AOX, kg/t	< 1,0	4	0	0	0	0
Lixo produzido, t/t	< 0,2	2	< 0,2	2	< 0,2	2
Pontuação total	-	12,2	-	8,2	-	6,2

* tonelada / tonelada de produção

** tonelada de CO₂ de combustível fóssil / tonelada de produção

ANÁLISE DE CUSTOS

A análise dos custos de fábricas isentas de efluentes ainda é um exercício teórico visto que não existem fábricas TEF de polpa kraft branqueada operando, comercialmente. Albert (1992) demonstrou que os custos operacionais de uma fábrica de polpa kraft TEF com branqueamento OZ(Eop)P seriam \$US 14 / tonelada

menores do que aqueles de uma fábrica de polpa kraft existente com branqueamento D(Eop)D. As principais economias na fábrica TEF seriam com reagentes químicos e com a eliminação do tratamento de efluentes.

Uma análise detalhada foi feita comparando os custos de capital e operacional para a conversão de uma fábrica básica ou para uma fábrica ECF com circuito fechado ou para uma fábrica TCF com circuito fechado (Patrick et al., 1994). A fábrica básica opera sob condições de uma fábrica típica norte-americana que produz 1000 toneladas de polpa por dia, num digestor contínuo convencional, branqueada pela seqüência (D₅₀C₅₀)(Eo)DED. A análise dos custos da conversão está apresentada no Quadro 2. Os custos de capital para a conversão são pouco sensíveis às condições locais, e dependem principalmente das tecnologias escolhidas, enquanto os custos operacionais (ex. custos de energia, de reagentes, de tratamento de efluentes etc.) dependem muito de condições locais e modificações destes custos poderiam afetar a análise, significativamente (Patrick et al., 1994).

A fábrica ECF utilizará a seqüência OD(Eo)DD e a fábrica TCF a seqüência OQZ(Eop)P. Para produzir polpa de alta alvura na fábrica TCF será necessário converter o digestor para fazer uma deslignificação intensiva e, nos dois casos, terá que ser implantada a deslignificação com oxigênio. Outros custos de capital significativos serão o sistema de tratamento do filtrado ácido por concentração/combustão na fábrica ECF e a reconfiguração da planta de branqueamento para a fábrica TCF. Pode-se verificar do Quadro 2 que os custos operacionais da fábrica TCF serão menores que os da fábrica ECF e da fábrica básica.

EXPERIÊNCIAS INDÚSTRIAS

Ainda não foi possível fechar totalmente o circuito numa fábrica de polpa kraft branqueada, mas já existem fábricas de polpa kraft não-branqueada, de polpa sulfito, de pasta mecânica, de fibras secundárias e de papel que operam com circuitos fechados, parcial ou totalmente (Chandra, 1993; Patrick et al., 1994). Existem pelo menos duas razões para explicar por que a indústria de polpa kraft branqueada tem enfrentado maiores dificuldades em fechar a fábrica (Johnson et al., 1994). Primeiro, o processo kraft é, inerentemente, mais complicado do que o processo mecânico de polpação e uma maior variedade e quantidade de elementos não-processuais

Quadro 2. Estimativas de ordem de magnitude dos custos de capital e operacional para a conversão de uma fábrica básica com branqueamento D₅₀C₅₀EoDED para fábricas isentas de efluentes com branqueamento ECF ou TCF.

Fábrica ECF (ODEoDD)		Fábrica TCF (OQZEopP)	
Custos de capital	Milhões de \$US	Custos de capital	Milhões de \$US
Área do processo		Área do processo	
		Conversão do digestor para deslignificação intensiva	15
Deslignificação com O ₂	28	Deslignificação com O ₂	28
Reconfiguração da planta de branqueamento	4	Reconfiguração da planta de branqueamento	25
Capacidade adicional dos evaporadores	2	Capacidade adicional dos evaporadores	4
Concentração/combustão do filtrado ácido	50	Evaporação do filtrado ácido	9
Tratamento dos condensados	5	Tratamento dos condensados	5
Capacidade adicional das torres de resfriamento	2	Capacidade adicional das torres de resfriamento	3
Sistema de lixiviação de sais	5	Sistema de lixiviação de sais	5
Sistema de controle de vazamentos	2	Sistema de controle de vazamentos	2
Total	98		96
Custos Operacionais Incrementais		Custos Operacionais Incrementais	
	\$US / ton s.a.		\$US / ton s.a.
Ítem		Ítem	
Reagentes de branqueamento	(8)	Reagentes de branqueamento	(11)
Reagentes de reposição	(3)	Reagentes de reposição	(4)
Reagentes para tratamento dos efluentes	(3)	Reagentes para tratamento dos efluentes	(3)
Manutenção	8	Manutenção	8
Utilidades	9	Utilidades	8
Custo líquido	3	Custo líquido	(2)

Valores em () representam ganhos comparado à fábrica básica

é introduzida no processo kraft com a madeira e os reagentes. Adicionalmente, a grande variação de condições (pH, temperatura, concentração de reagentes etc.) no processo kraft aumenta as chances desses elementos se tornarem prejudiciais ao processo. Em segundo lugar, a polpa kraft é muito mais difícil de branquear do que a polpa sulfito e requer uma planta de branqueamento mais complexa (Albert, 1992).

O estudo pioneiro no fechamento dos circuitos numa fábrica de polpa kraft branqueada foi realizado na fábrica da Great Lakes Paper Co., em Thunder Bay, Canadá, a partir de 1976, utilizando os conceitos elaborados por Rapson e Reeve (Pryke et al., 1983). Um fluxograma da fábrica da Great Lakes Paper Co. é apresentado na Figura 2. A fábrica operava com branqueamento D₇₀C₃₀EDED, o que na época de sua implantação foi considerado um projeto ambicioso devido ao alto grau

de substituição de cloro por dióxido de cloro no primeiro estágio (Maples et al., 1994). Os principais elementos do sistema Rapson-Reeve foram a lavagem contracorrente da polpa no branqueamento e um sistema de recuperação de sais (SRP, "salt recovery process") patenteado, no qual recuperava-se cloreto de sódio (NaCl) do licor branco para gerar reagentes de branqueamento. O processo SRP falhou devido ao entupimento das linhas de filtrados e encrustação e precipitação nos evaporadores, principalmente durante campanhas de produção de polpa de fibra curta (Pryke et al., 1983). A fábrica enfrentou sérios problemas com corrosão, principalmente nos evaporadores do licor branco, nos tubos do super-aquecedor da caldeira de recuperação, e nos tubos dos evaporadores do licor negro. Também houve problemas com a deposição de piche. Durante a produção de polpa de álamo (madeira de fibra curta) a acumulação de piche foi tão severa que não foi possível produzir polpa de qualidade aceitável durante os períodos de operação com circuito fechado (Patrick et al., 1994). A operação da caldeira de recuperação se tornou ineficiente devido em parte à alta concentração de cloreto no circuito de licor negro, que reduziu o ponto de fusão do fundido (Pryke et al., 1983). A fábrica provou não ser economicamente competitiva e o sistema fechado foi abandonado em 1985 (Maples et al., 1994).

As fábricas de polpa kraft que estão trabalhando, atualmente, na área de fechamento dos circuitos em escala industrial podem ser divididas em dois grupos, as que operam com branqueamento ECF e as que operam com branqueamento TCF.

As duas empresas com programas mais avançadas de fechamento de circuito em fábricas de polpa kraft ECF são MoDo, em Husum, Suécia e Champion, em Canton, Carolina do Norte (Johnson et al., 1994). A fábrica da MoDo produz polpa ECF pela sequência OQPDD. A fábrica da Champion produz polpa ECF pela sequência ODEopD. As duas fábricas pretendem implantar processos de remoção de cloretos e de remoção de metais. A Figura 3 apresenta um fluxograma do processo da Champion, incluindo a recuperação dos filtrados de branqueamento (BFR, "bleach filtrate recovery") que permitirá o fechamento do circuito (Maples et al., 1994). Ambas as fábricas pretendem operar, inicialmente, com fechamento parcial, isto é, os efluentes dos últimos estágios D não serão reciclados ao circuito (Chandra, 1993; Maples et al., 1994). Eventualmente, as duas fábricas pretendem fechar os circuitos, completamente (Patrick et al., 1994).

Os maiores avanços na área de fechamento de circuitos em fábricas kraft TCF têm sido obtidos pela SAPPI na sua fábrica de Ngodwana e pela Louisiana-Pacific, em Samoa, Califórnia (Chandra, 1993). A Sodra Cell, da Suécia, também anunciou que pretende operar suas fábricas TCF em Mönsteras, Varö e Mörrum com circuito fechado a partir de 1996 (Johnson et al., 1994).

A fábrica da SAPPI em Ngodwana, África do Sul, produz polpa kraft branqueada, além de polpa mecânica e papel reciclado. A fábrica se situa a bordo de um córrego com fluxo de apenas 4,6 m³/s e portanto é proibida de despejar seus efluentes no corpo receptor (Chandra, 1993). A fábrica opera, atualmente, com um consumo de 19 m³ de água por tonelada de polpa e uma descarga de 11 m³ / tonelada (Patrick et al., 1994). A SAPPI vem trabalhando na área de fechamento do circuito desde os anos setenta e já implementou na fábrica sistemas de coleta de vazamentos, lavagem dos condensados, torres de resfriamento da água de processo reciclada e o fechamento do sistema de água de vedação (Chandra, 1993). Os processos estudados para o tratamento dos efluentes de branqueamento incluem ultrafiltração, eletrodialise, osmose reversa e evaporação dos efluentes, além da troca iônica para remoção de compostos orgânicos e recuperação de reagentes (Gleadow et al., 1993). A SAPPI desenvolveu um processo de recuperação de cloreto dos efluentes do branqueamento pela sequência OD/CED. O processo não foi ainda implementado porque a SAPPI está avaliando a modificação da sequência de branqueamento utilizada para uma sequência TCF (Patrick et al., 1994).

A Louisiana-Pacific Corp. pretende converter sua fábrica de polpa kraft em Samoa, Califórnia, para branqueamento TCF e aumentar o fechamento do circuito do branqueamento como alternativa à instalação de um sistema de tratamento de efluentes (Johnson, 1994). Um teste industrial com circuito fechado já foi realizado em 1993 em que a sequência de branqueamento foi modificada de (C+D)(Eo)DED para Q(Eo)PPS (Brooks et al. 1993). O último estágio S designa um tratamento com bissulfito em meio ácido, feito para neutralizar o peróxido de hidrogênio residual e proteger a metalurgia da planta de branqueamento. No teste industrial, o estágio de quelação (Q) operou "aberto" para efetuar a purga de metais de transição. Nos demais estágios de branqueamento a lavagem foi feita em contracorrente com o filtrado do estágio Eo utilizado no segundo lavador após a deslignificação com oxigênio. Com o fechamento parcial do circuito, o volume de efluentes foi reduzido em

80% (17 milhões de litros/dia), a carga da caldeira de recuperação aumentou em 8% e o uso de vapor decresceu 10% (16MW). Verificou-se que o aumento do consumo de peróxido de hidrogênio durante a operação com circuito fechado, necessário para alcançar a alvura almejada, é recompensado pela economia de vapor que a reciclagem dos filtrados possibilita (Brooks et al., 1993). No futuro, a fábrica cogita a implantação do branqueamento com ozônio para produzir polpa de alvura mais alta que aquela produzida durante o teste com circuito fechado, se o mercado vier a exigila (Johnson et al., 1994).

A Selenga Pulp & Paper Company opera uma fábrica de polpa kraft não-branqueada que se situa a bordo do rio Selenga, na Rússia. O rio desemboca no lago Baikal, o maior lago de água doce do mundo (Kenny et al., 1994). A fábrica produz 173.000 ton/ano de polpa e foi considerada uma das maiores poluidoras do lago Baikal. Em 1987 o governo decretou que a fábrica teria de cessar o despejo de efluentes no rio Selenga até 1992 e a fábrica se tornou TEF a partir de agosto de 1991 (Kenny et al., 1994). Para conseguir eliminar os efluentes, a fábrica teve que desenvolver um processo de remoção de sais do ciclo de recuperação. Após investigar o uso de osmose reversa, troca iônica e dessalinação térmica em evaporadores a vácuo, a fábrica optou pelo processo de desmineralização do efluente (Chandra, 1993). Os sais são removidos, após evaporação, em estado sólido, principalmente como sulfato de sódio. O efluente tratado é utilizado para a lavagem dos cavacos, da polpa e da lama de cal (Kenny et al., 1994).

Duas fábricas de polpa quimi-termo-mecânica (CTMP) operam com circuitos fechados. Embora a discussão de fábricas CTMP fuja do enfoque desta revisão, os processos utilizados por essas fábricas serão apresentados tendo em vista que eles são interessantes porque poderiam, potencialmente, ser aplicados em fábricas kraft (Johnson et al., 1994).

A fábrica Millar Western em Meadow Lake, Saskatchewan, Canadá, opera TEF desde 1992, produzindo 240.000 ton/ano de polpa CTMP branqueada de álamo. O sistema da Millar Western (Figura 4) consiste de 6 operações unitárias: a remoção de sólidos suspensos, a evaporação por recompressão mecânica de vapor (MVR, "mechanical vapor recompression"), a concentração por vapor, a estabilização do destilado dos evaporadores, a incineração do concentrado e o tratamento da água de reposição (Evans et al., 1994). Os compostos orgânicos voláteis no destilado são

removidos por lavagem do vapor ("steam stripping"). O fundido da caldeira de recuperação é removido na forma de barras de carbonato de sódio. A fábrica está estudando uma maneira de reciclar o carbonato de sódio, que atualmente está sendo estocado num aterro (Evans et al., 1994).

A fábrica da Louisiana-Pacific, em Chetwynd, Colúmbia Britânica, Canadá, produz 450 tpd de polpa CTMP branqueada e está operando TEF desde 1991 (Chandra, 1993). O efluente combinado da fábrica é tratado num sistema de flotação para remover sólidos suspensos e o lodo é incinerado numa caldeira de biomassa. Inicialmente, o efluente clarificado era tratado num sistema de cristalização por congelamento ("freeze crystallization") para separar a água de processo. O licor concentrado que permanecia após a separação do gelo era incinerado (Chandra, 1993). A fábrica mudou para um sistema de evaporadores de recompressão mecânica de vapor devido a problemas de operação do sistema de cristalização. Os problemas se centralizavam na separação dos cristais, na variação do tamanho dos cristais e na encrustação dos tubos do cristizador (Patrick et al., 1994). O tratamento dos efluentes é feito agora por peneiragem, clarificação, desativação térmica, evaporação MVR, e evaporação em evaporadores de múltiplo efeito (Johnson et al., 1994). O licor concentrado a um teor de 50% de sólidos está sendo armazenado numa lagoa até que o sistema de concentração-incineração estiver pronto (Patrick et al., 1994). Está prevista a reciclagem do carbonato de sódio proveniente da incineração.

Uma fábrica sulfito da MoDo, em Domsjö, Suécia, foi a primeira fábrica de pasta química TCF a operar com a planta de branqueamento fechada (Ahlenius, 1993). A fábrica Domsjö opera o branqueamento TCF com oxigênio e peróxido de hidrogênio. Após o fechamento, foi descoberto que o quelante utilizado no branqueamento, EDTA, decresce o problema de encrustação nos evaporadores quando o filtrado da quelação é reciclado ao ciclo de recuperação. Em pH neutro, o EDTA age como inibidor de crescimento de cristais de CaSO_4 , o principal agente responsável pela encrustação dos tubos dos evaporadores (Ahlenius, 1993). Um efeito negativo do fechamento do circuito da planta de branqueamento é o excesso de sódio que se obtém com a reciclagem do NaOH do estágio P ao ciclo de recuperação. Uma outra fábrica sulfito, a PWA Waldhof, em Mannheim, Alemanha, resolveu o problema do excesso de sódio, visando também operar com o circuito da planta de branqueamento fechado, pela modificação da sequência de branqueamento (Nimmerfroh et al., 1994). A fábrica

modificou o estágio Eop para um estágio OP_{MgO} , em que o álcali é suprido pelo óxido de magnésio em vez do hidróxido de sódio. A fábrica agora opera o branqueamento em um único estágio OP_{MgO} para produzir papel tissue. O magnésio é recuperado e utilizado para repor as perdas na polpação, num processo à base de sulfito de magnésio.

As novas tecnologias implementadas pelas fábricas kraft ECF e TCF, que permitem fechar os circuitos do branqueamento, serão discutidas como ilustrações práticas dentro da discussão geral na Parte II desta revisão.

LITERATURA CITADA

- Albert, R.J. The effluent-free bleached kraft pulp mill - technical and economic considerations. In: 1992 Tappi Pulp Conf., Nov. 1992, Proc., p. 347-369.
- Brooks, T.R., Edwards, L.L., Nepote, J.C., Caldwell, M.R. Bleach plant close-up and conversion to TCF: A case study using mill data and computer simulation. 1994 Intl. Pulp Bleaching Conf., Vancouver, June 1994, Proc., p.13-20.
- Chandra, R. The effluent free kraft pulp mill - myth or reality? Papermaker 11:40-42, 1993.
- Dahllöf, H., Leite, M.M. Hardwood pulps can be TCF bleached to full brightness in different ways. In: 27º Congresso da ABTCP, São Paulo, novembro de 1994, Anais, p. 151-166.
- Evans, T., Sweet, B., Manolescu, D. Applying proven technology to eliminate kraft bleach plant effluents. In: 80th Annual Mtg. Tech. Sect., CPPA, Jan. 1994, Proc., B237-B242.
- Gleadow, P., Hastings, C., Johnson, T., Warnqvist, B. A survey of research and development activity in bleached kraft mill closed cycle. In: 1993 Non-Chlorine Bleach. Conf., Hilton Head, March 1993. Proc., 9 p.
- Johnson, T., Trepte, R., Gleadow, P., Herschmiller, D. Future directions in the fiberline. In: Pulping Horizons Seminar, Washington, D.C., Sept. 1994, Proc., 32p.
- Kenny, R., Yampolsky, M., Goncharov, A. An overview of a Russian zero discharge unbleached kraft pulp and paper mill - Selenga Pulpa & Paper Company. In: 80th Annual Mtg. Tech. Sect., CPPA, Jan. 1994, Proc., B259-B262.
- Korhonen, R. TCF and the totally closed mill. Pulp Paper Intl. (6): 80-82, 1993.
- Leite, M.M. Fechamento do circuito de efluentes do branqueamento - um passo para a fábrica "fechada" ou fábrica com impacto "zero". Kvaerner Pulping Ltda., 1994, 12 p.

- Maples, G., Ambady, R., Caron, J.R., Stratton, S. Vega Canovas R. BFR: A new process toward bleach plant closure. 1994 Intl. Pulp Bleaching Conf., Vancouver, June 1994, Proc., p.263-272.
- Nimmerfroh, N., Suss, H.U., Bottcher, H.-P., Luttgen, W., Geisenheiner, A. The German approach to the closed-cycle sulphite mill - development and implementation. In: 1994 Intl. Pulp Bleaching Conf., Vancouver, June 1994, Proc., p.247-252.
- Noreus, S. The closed cycle mill concept: reality by turn of century? Paper J. p.27,29, 1990.
- Nykanen, T., Ryham, R. Comparison of ECF- and TCF-based solutions for a minimum impact mill (MIM™). In: 1994 Non-Chlorine Bleach. Conf., Amelia Island, March 1994, Proc., Artigo nº 12.3.
- Patrick, K.L., Young, J., Ferguson, K.H., Harrison, A. Closing the loop - the effluent-free pulp and paper mill. Pulp Paper Intl. (4, special supplement): S1-S27, 1994.
- Pryke, D.C., Reeve, D.W., Lukes, J.A., Donovan, D.A., Valiquette, G., Yemchuk, E.M. Chemical recovery in the closed cycle mill. Part II: The salt recovery process. Pulp Paper Can. 84(2):T46-T49, 1983.
- Scofield Jr., G. 1994. O 'protecionismo verde' em ação. Jornal do Brasil, 16/10/94, p.24.
- Simonsen, H.I., Davy, M.F., McBride, G.E., R&D opportunities for improvements in energy efficiency to the year 2010 - An overview. In: 80th Annual Mtg. Tech. Sect., CPPA, Jan. 1994, B91-B98.

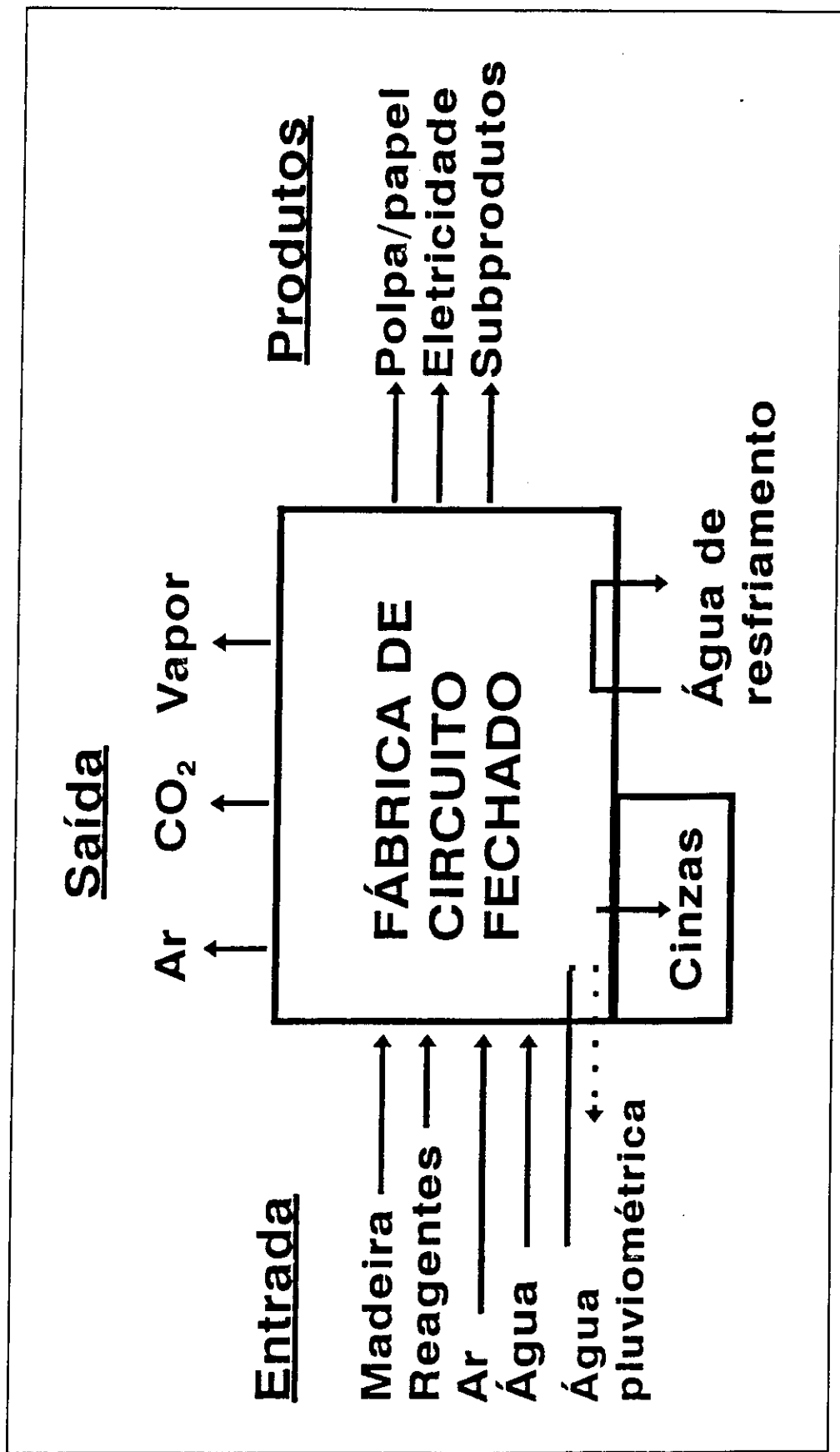


Figura 1. O conceito de uma fábrica de polpa kraft branqueada de mínimo impacto.

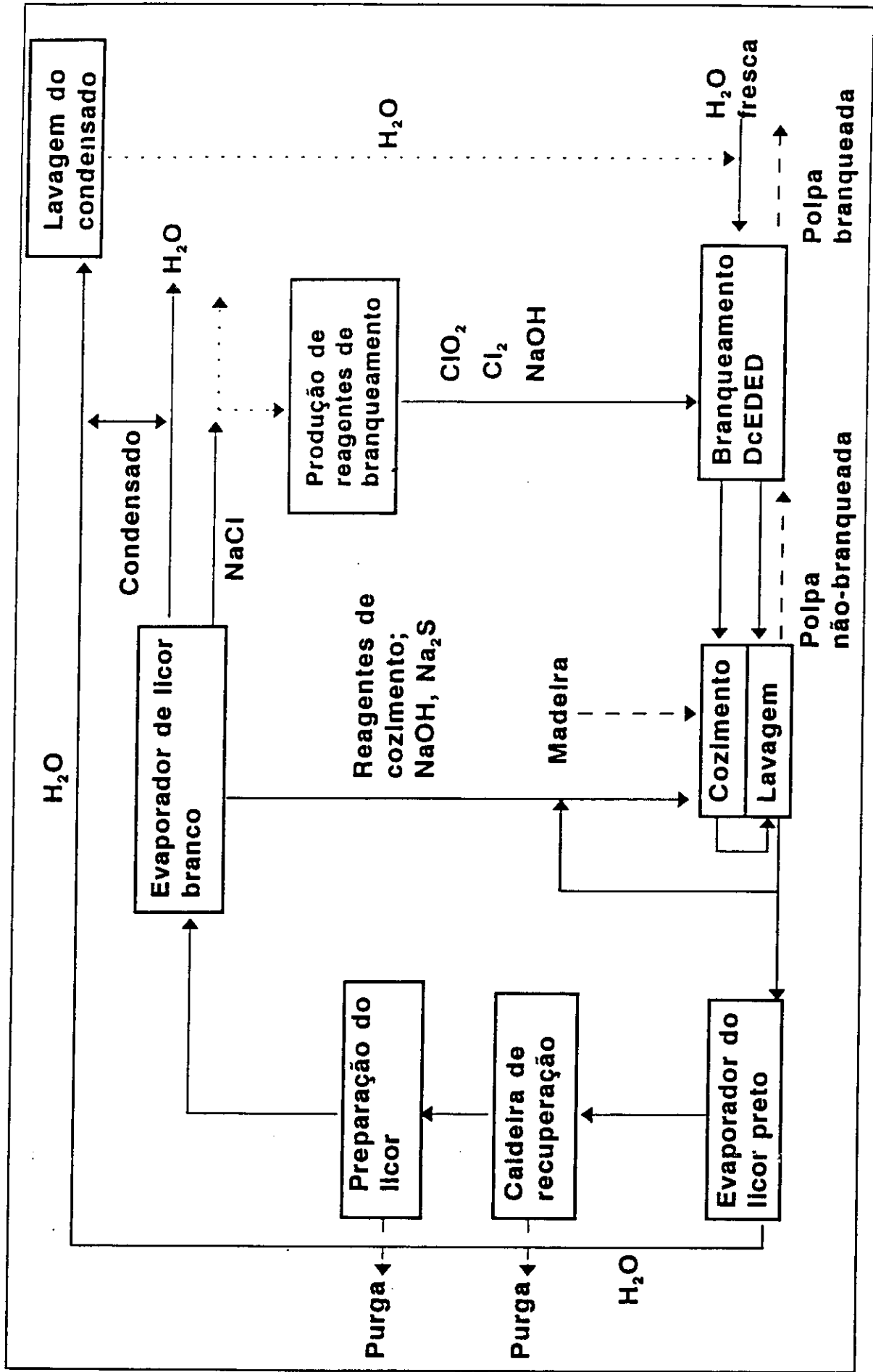


Figura 2. Um fluxograma da fábrica de circuito fechado da Great Lakes Paper Co.

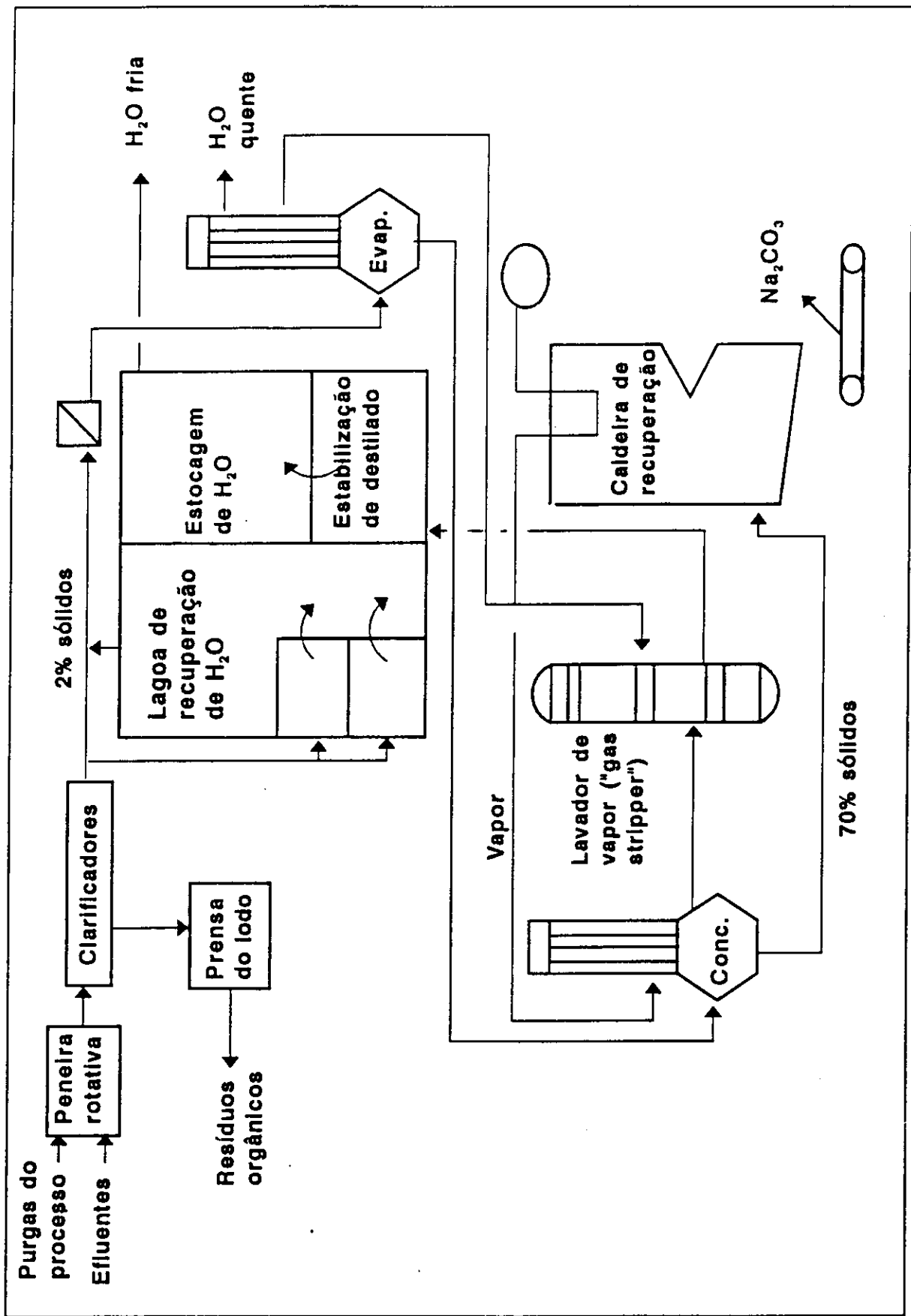


Figura 4. Um fluxograma do sistema de tratamento de efluentes da fábrica de Millar Western.

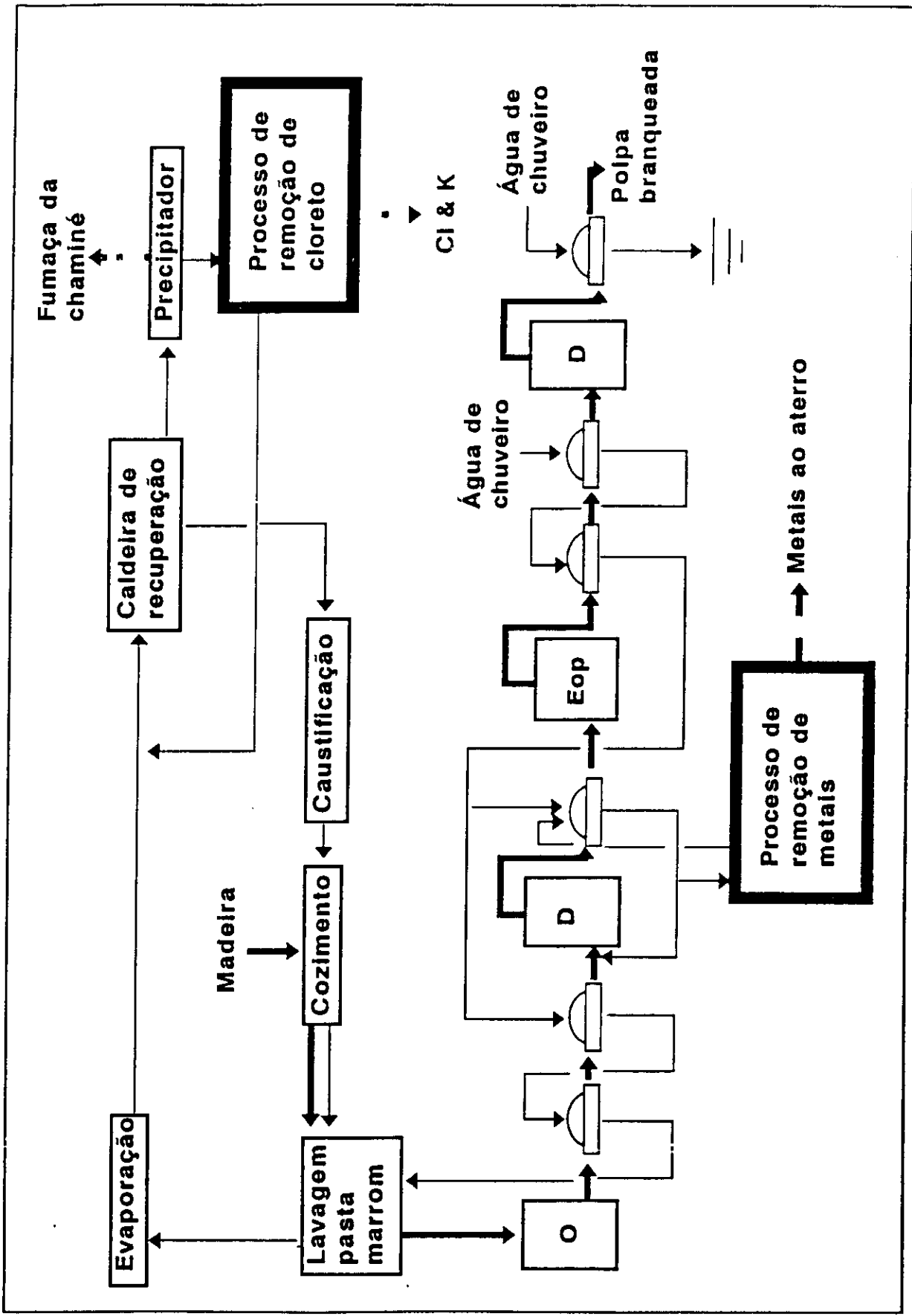


Figura 3. O sistema de recuperação de filtrados (BFR) da Champion.