

# Emissões de TRS em forno de cal

Jouni Jäntti\*

**S**ince late sixties lime kiln TRS emission has been an object for a large number of studies and articles. Requirements on TRS emissions are getting continuously more demanding. To comply with requirements it is important to understand the mechanism of TRS formation.

It can be stated that the basic requirement for low TRS emission is sufficient amount of excess O<sub>2</sub> in fluegases. The suitable level is mill specific.

With present tight environmental regulations, it is necessary to take good care of both O<sub>2</sub> and TRS analysers and also continuously maintain good mud quality, so that residual alkali is constantly low.

**D**esde o final da década de 60, a emissão de TRS do forno de cal tem sido objeto de inúmeros estudos e artigos. As exigências em relação às emissões de TRS tornam-se cada vez mais rígidas. Para satisfazer a essas exigências, é importante entender o mecanismo de formação de TRS.

## Formação de TRS

Nos gases de combustão, o TRS é praticamente composto de puro H<sub>2</sub>S. Em princípio, pode originar-se do enxofre combustível, da combustão do NCG (gases não-condensáveis), do conteúdo residual de sulfeto na lama de cal ou, no caso do lavador de gases (*scrubber*), do líquido de lavagem.

Para a formação de H<sub>2</sub>S, é necessária a redução ou a condição ácida. A tabela 1 apresenta algumas fórmulas de reações possíveis:

Tabela 1: Fórmulas de reações possíveis

Na <sub>2</sub> S (lama) + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	⇒	H <sub>2</sub> S + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CaS (lama) + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	⇒	H <sub>2</sub> S + CaCO <sub>3</sub>
C (combustível) + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (lama)	⇒	H <sub>2</sub> S + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
C (combustível) + CaSO <sub>4</sub> (lama)	⇒	H <sub>2</sub> S + CaCO <sub>3</sub>
S (combustível) + H <sub>2</sub>	⇒	H <sub>2</sub> S

\* JOUNI JÄNTTI, AHLSTROM MACHINERY CORPORATION.

## Combustão

A combustão em condição redutora gera  $H_2S$ . Os cálculos de equilíbrio indicam isso. Na figura 1, temos um resultado típico desses cálculos<sup>1</sup>.

Com baixo excesso de ar, inicia a formação de CO.

A figura 2 apresenta a composição de equilíbrio teórica dos compostos gasosos, como função do teor de excesso de ar.

Medições realizadas em diversas localidades, na Finlândia, conduzem à mesma conclusão. A figura 3 apresenta a influência do oxigênio na formação de CO nos gases de combustão.

Em um estudo realizado em uma fábrica na Suécia<sup>2</sup>, desenvolveu-se uma correlação entre CO e  $H_2S$ . A figura 4 mostra a correlação específica em uma fábrica.

Como conclusão desses estudos, pode-se dizer que a principal exigência para baixa emissão de TRS é a quantidade suficiente de excesso de  $O_2$  nos gases de combustão.

O nível adequado é específico para cada fábrica. Para evitar picos na emissão de TRS, é necessário que se determine uma margem de segurança, para proteger-se contra as variações nas condições de operação.

## Lama de cal

Na lama de cal, há sempre pequenas quantidades de álcali solúvel. Parte deste álcali encontra-se na forma de  $Na_2S$ . O mecanismo de liberação do  $H_2S$  não é totalmente conhecido, sendo que diversos estudos foram feitos a esse respeito<sup>3,4,5</sup>.

Segundo um estudo sueco<sup>4</sup>, 20 a 60% de  $Na_2S$  são liberados da lama cal em forma de  $H_2S$ .

Os gases de combustão do forno de cal têm, tipicamente, mais de 15% de  $CO_2$ . Quando a concentração de  $CO_2$  encontra-se acima de 10%, não há alteração na liberação de  $H_2S$  (vide figura 5).

No mesmo teste, amostras de lama fo-

Figura 1: Composição do equilíbrio calculada nos gases de combustão a 1200 °K, óleo com enxofre 0,75%. Somente o sódio e os compostos de enxofre de interesse foram incluídos

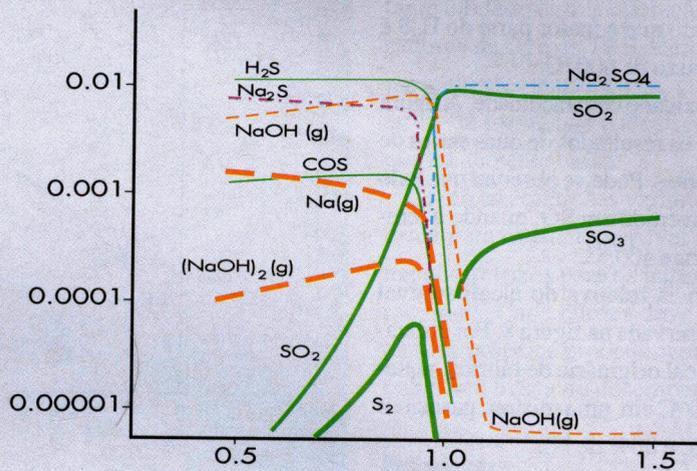


Figura 2: Mistura equilibrada de gás a 1200 °K, conteúdo de enxofre no óleo de 0,75%

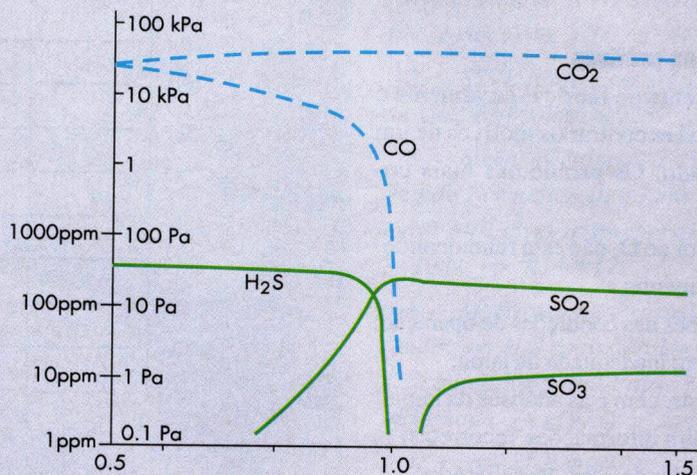
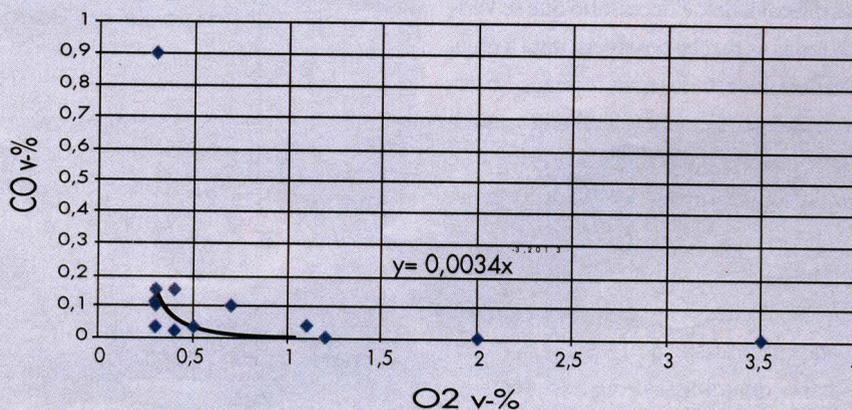


Figura 3: CO versus  $O_2$



ram aquecidas de 200 °C para 1000 °C. A formação de H<sub>2</sub>S inicia-se entre 200 °C e 300 °C, sendo que a maior parte do H<sub>2</sub>S é liberada abaixo de 600 °C.

O H<sub>2</sub>S é oxidado com facilidade. A figura 7 apresenta os resultados de duas séries de testes diferentes. Pode-se observar que todo o H<sub>2</sub>S é convertido em SO<sub>2</sub> quando a temperatura atinge 400 °C.

A influência relativa do álcali solúvel pode ser observada na figura 8. Foi utilizada lama de cal originária de fábrica, aquecida até 900 °C em uma mistura gasosa de 20% de CO<sub>2</sub> e 80% de N<sub>2</sub>.

O H<sub>2</sub>S liberado não ocorre na razão direta ao conteúdo da álcali na lama, porém uma lavagem mais eficiente reduz a emissão.

## Experiências práticas

No ambiente de fábrica, geralmente é muito difícil encontrar os motivos de um TRS elevado. Os problemas mais comuns são:

- medidor de O<sub>2</sub> não está funcionando corretamente;
- variações nas condições de operação;
- lavagem inadequada da lama;
- a amostragem e as análises da lama fornecem informações incorretas;
- analisador de TRS descalibrado.

Geralmente, o problema de TRS alto é causado por uma combinação de dois ou mais dos motivos mencionados. Para superar as dificuldades, é necessário que se verifique todas as razões possíveis, uma a uma.

Em dois dos estudos mais recentes, observou-se que, com um monitoramento cuidadoso da qualidade da lama e da medição de O<sub>2</sub>, foram obtidos níveis de TRS de 5 mg/m<sup>3</sup>.

## Conclusão

Há duas fontes principais para os níveis elevados de emissão de TRS:

- baixa quantidade de O<sub>2</sub> excedente;
- lama com alto teor de álcali solúvel.

Figura 4: H<sub>2</sub>S como função do CO

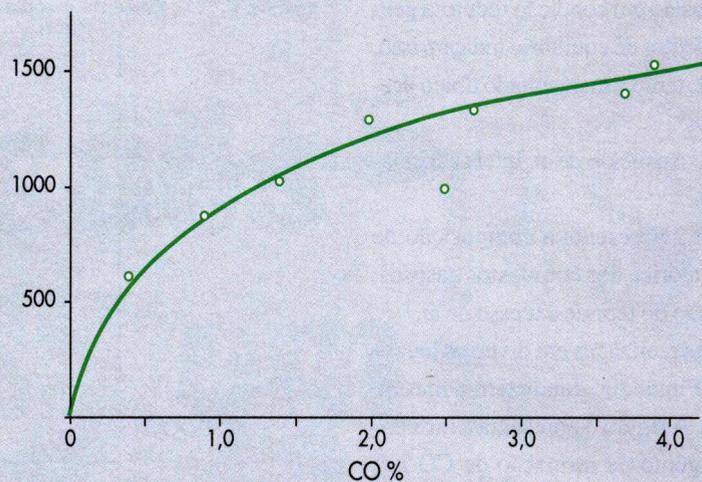


Figura 5

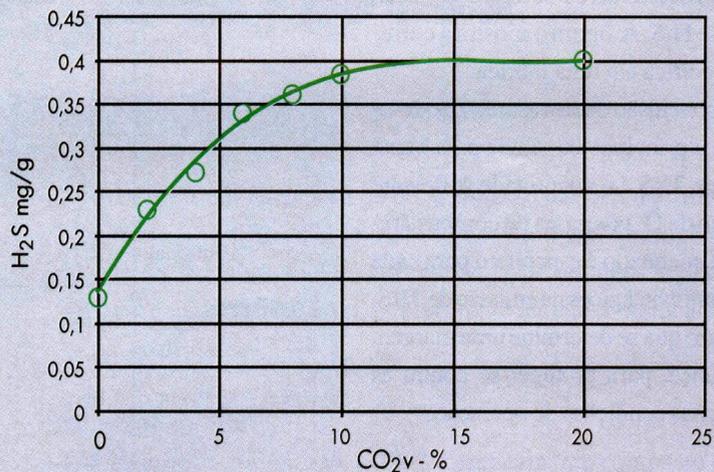
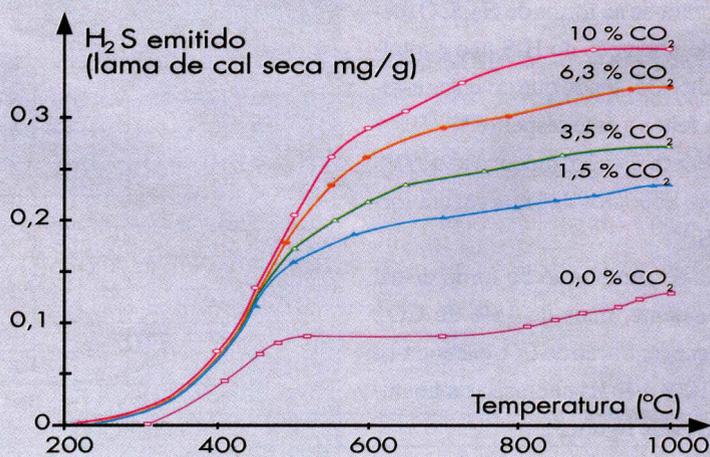
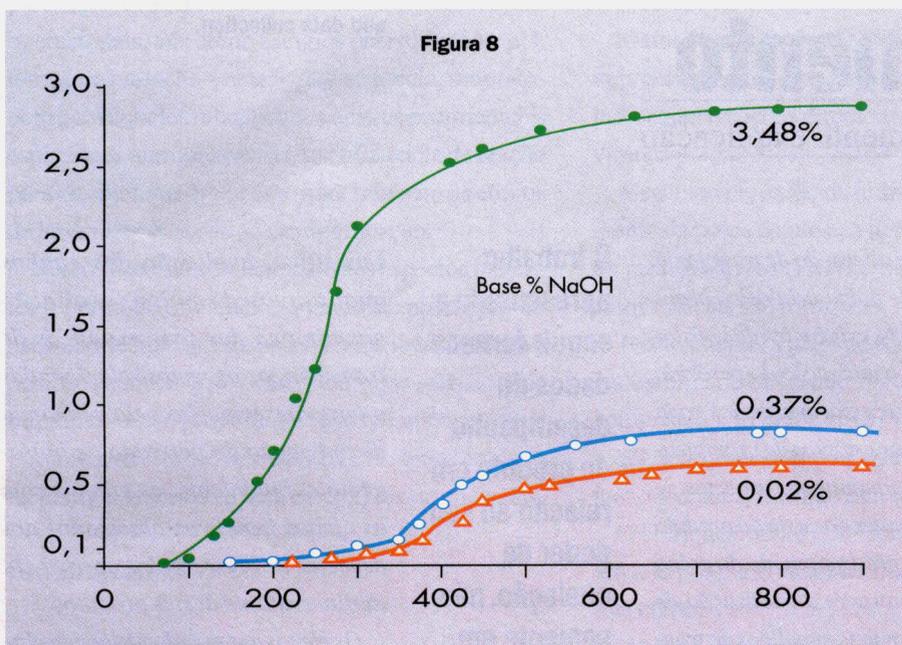
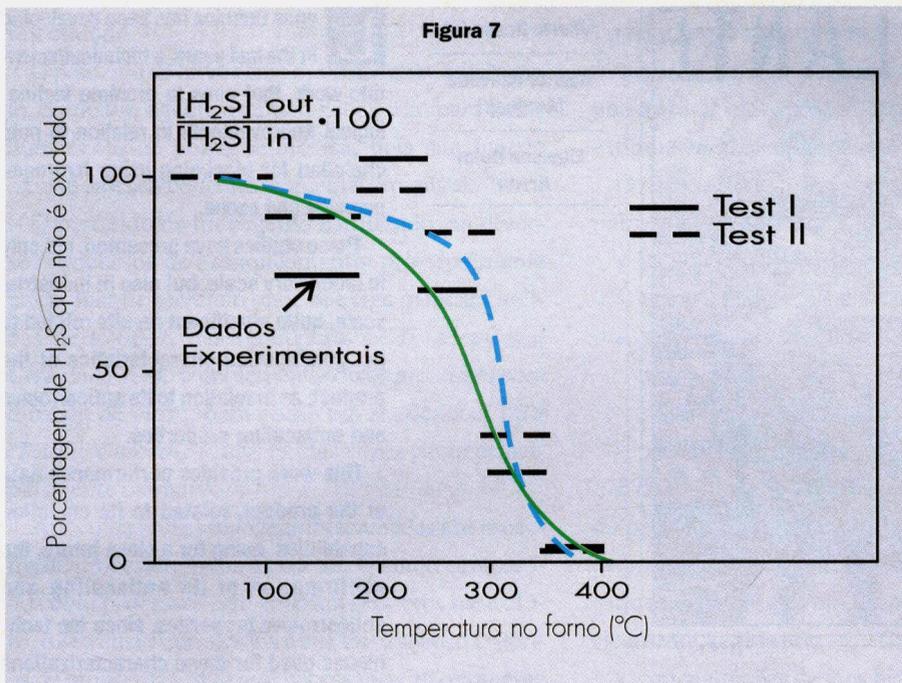


Figura 6: Emissão de H<sub>2</sub>S proveniente da lama de cal como função da temperatura em misturas gasosas com diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>





Considerando-se as rígidas normas ambientais da atualidade, é necessário bastante cuidado com a operação dos analisadores de  $O_2$  e de TRS, além de manter, permanentemente, a boa qualidade da lama, de forma que o álcali residual seja constantemente baixo.

Como as condições variam de uma fábrica para outra, é possível apenas fornecer diretrizes para os parâmetros operacionais. Cada fábrica deve estabelecer os seus próprios procedimentos operacionais, em busca do desempenho ótimo.

#### Referências

1. Magnusson H., Mesaungnens kemi: emissionen av svavelvete och svaveldioxid, SCAN-Forskrappport nr. 132, Estocolmo, 1997, p. 47.
2. SSVL project report 11, Forno de Cal, Estocolmo, 1976.
3. Steen, B. Stijnen, T., Hydrogen Sulfide Formation in a Lime Kiln at a Kraft Mill, Svensk Papperstidning, nº 3, 1984, pp. R14-R17.
4. Murray, F.E., Prakash, C. B., Studies on  $H_2S$  Emission During Calcining, Pulp and Paper Magazine of Canada, 74 (1973), nº 5, pp. 99-102.
5. NCASI Report.
6. Järvensivu, M., Kivivasar, J., Saari, K., Evaluation of Various Alternatives to Reduce TRS Emission of the Lime Kiln, Anais TAPPI, Conferência Internacional de Recuperação Química de 1998, pp. 519-535. ▲

Revista

# O PAPEL

Seu principal veículo de comunicação do setor

Tel.: (011) 547.0166  
Fax: (011) 571.6485