



Sistema Integrado de Tratamento de Gases para Fábricas de Celulose Kraft A Experiência da CELPAV.

Autor: Roberto Villarroel

ABTCP

*Seminário Alternativas para Tratamento de Efluentes Líquidos e Aéreos
7 e 8 de maio de 1997 - SP*

Objetivo:

São apresentados os fatores e motivos que levaram à mudança de conceito de queima de gases mal cheirosos (GNC) na CELPAV-LA que implicaram no desenvolvimento de um projeto específico para queima de GNC-C na Caldeira de Recuperação e a desativação do Incinerador de Gases.

Introdução:

- A CELPAV-LA, integrante da Votorantim Celulose e Papel, está localizada no município de Luiz Antonio no estado de São Paulo. O início de suas atividades industriais se deu no ano de 1991 e atualmente tem uma produção de 340.000 ADt / ano. É uma fábrica integrada que utiliza o eucalipto como matéria prima e seu principal mercado é o setor de papel para imprimir e escrever.
- Por ocasião do início das suas atividades, a fábrica contava com um sistema de gases com Incinerador dedicado acoplado a uma Caldeira Flamaturular e a um Lavador de SO₂. Como alternativa de emergência, os gases poderiam ser enviados para o Forno de Cal (GNC-C) ou Caldeira Auxiliar II (GNC-D).
- Em função das limitações do Incinerador para absorver as variações de processo, a confiabilidade operacional e a capacidade limitada da Recuperação do S (Enxofre) foi optado pela utilização do Incinerador somente em casos de emergência.
- Como solução definitiva foi desenvolvido um sistema pioneiro para permitir o controle das variáveis de processo de forma global, a queima do GNC-C na Caldeira de Recuperação e como complemento do sistema foi estendida a queima de GNC-D na Caldeira Auxiliar I, ficando o Forno de Cal como opção de emergência.

A integração do Tratamento de Efluentes ao processo produtivo: caso GNC

- O sistema de coleta e condicionamento de gases mal cheirosos (GNC) é uma preocupação constante para as fábricas de celulose que utilizam o processo Kraft. Os GNC além de apresentarem um cheiro extremamente desagradáveis, são potencialmente explosivos, corrosivos, tóxicos e representam perda de reagente(s) quando ventilados na atmosfera.
- Nos últimos anos, alguns fatores tem contribuído de forma determinante para alterar o conceito do tratamento de efluentes de unidades independentes para sua incorporação no próprio processo produtivo. Neste caso, o tratamento dos GNC não é exceção.

Fatores envolvidos:

1 - Perda de reagentes:

↳ A composição dos efluentes apresenta-se em maior o menor grau ricos em reagentes e compostos úteis no processo produtivo.

2 - Equipamentos de alta capacidade:

↳ A tendência a instalar linhas de produção de alta capacidade viabilizam economicamente otimizar o processo de recuperação dos efluentes na própria unidade de produção.

3 - Aumento da interdependência entre os processos:

↳ Cada dia a integração dos vários setores produtivos é um fator determinante no custo de produção. Esta condição tem estimulado os conceitos de operar com quebra zero e estoque zero. Paralelamente inviabiliza o funcionamento de partes do processo, isoladamente com geração extra de efluentes (Digestor, Evaporação, etc.).

4 - Diminuição da disponibilidade de água e restrições das emissões gasosas:

↳ As limitações crescentes impedem considerar cada dia menos o meio ambiente como parte integrante do pulmão do tratamento de efluentes.

5 - O fator ambiental como determinante no equilíbrio do ritmo de produção dos vários setores da fábrica.

No caso dos efluentes gasosos gerados no processo de extração de celulose as exigências ambientais e estruturais tem alterado nos últimos anos a forma de encarar este sistema.

O Desenvolvimento por sistemas de Tratamento de Gases GNC

De forma geral, podemos identificar as etapas do desenvolvimento dos sistemas de Tratamento de Gases nas fábricas de celulose como segue:

- 1 - Separação dos condensados da evaporação para reaproveitamento no processo.
Borbulhamento / lavagem parcial dos gases do condensador da evaporação.
Oxidação do licor preto.
- 2 - Recuperação do calor dos gases do digestor.
Destilação dos condensados da evaporação.
Queima dos gases no Forno de Cal.
- 3 - Segregação dos condensados.
Destilação dos condensados sujos.
Coleta dos gases GNC diluídos e queima em Caldeira de Força.
Instalação de incineradores auxiliares.
Lavagem parcial do GNC-C com licor branco.
- 4 - Extração da fração líquida dos gases na forma de metanol.
Instalação de incinerador dedicado com Caldeira e Lavador de gases (SO_2) utilizando licor branco oxidado.
- 5 - Instalação de incinerador acoplado à Caldeira de Recuperação para recuperar o calor e S contido nos gases.
Queima dos gases diluídos na Caldeira de Recuperação.
- 6 - Queima de GNC-C com queimador dedicado diretamente na fornalha da Caldeira de Recuperação.
Controle e monitoramento das variáveis de processo do sistema de GNC.

Fatores viabilizadores:

Alguns fatores foram determinante no caso da CELPAV para viabilizar a substituição do incinerador pelas Caldeiras e implantar um sistema de controle do processo eficiente:

1 - Geração de vapor:

↳ A operação do Digestor e Evaporação está vinculada à entrada prévia das Caldeiras para gerar o vapor necessário ao processo.

2 - Estocagem de licor negro:

↳ A capacidade de estocagem de licor negro para evaporação equivalente a 1,5h de produção garante a integração e interdependência entre evaporação, digestor e caldeira.

3 - Sistema de queima na Caldeira de Recuperação:

↳ A CELPAV adota o sistema de queima estacionária com temperatura alta da camada e vazão alta de ar terciário estas condições permitem garantir a emissão de SO₂ e TRS próximas de zero.

↳ A Caldeira não apresenta condições que facilitem a corrosão (processo / operação).

4 - Coluna de Metanol:

↳ A utilização da coluna de metanol permite operar com volume, temperatura e pressão menor no sistema de gases.

↳ Menor volume e pressão são fatores importantes para o controle e segurança do sistema.

↳ A operação com gases frios (isentos de metanol) permite condensar os vapores remanescentes, obtendo gás mais seco, diminuindo as variações de vazão e aumentando a capacidade do sistema através do controle automático da pressão do gás.

O Sistema de GNC da CELPAV

Gases Diluídos (GNC-D)

- Os gases diluídos são captados na saída dos tanques e pontos de emissão por ventiladores centrífugos e enviados a um separador de gotas. Em seguida, os gases são aquecidos e queimados em uma das duas Caldeiras Auxiliares.
 - ↳ Caldeira Auxiliar I : os gases são injetados junto com o ar de combustão, o qual é utilizado para refrigerar os bicos queimadores.
 - ↳ Caldeira Auxiliar II: os gases são injetados diretamente na fornalha por bicos exclusivos.

Pontos de Coleta:

- ↳ Tanques da área de Lavagem;
- ↳ Blow Tank;
- ↳ Silo de Cavacos (Lav. de Gases);
- ↳ Tanques de licor da Evaporação.

Gases Concentrados (GNC-C)

- Os gases concentrados são captados por ejetores na área do Digestor e da Evaporação e enviados a um vaso de selo com separador de gotas. Um conjunto de válvulas automáticas permite o envio dos gases para a Caldeira de Recuperação, Forno de Cal ou atmosfera.
- Na Caldeira de Recuperação existe uma estação onde os gases são condensados e superaquecidos, antes de serem queimados. O sistema dispõe de medição de vazão, controle de pressão e temperatura. Todas as pressões nos pontos de geração e distribuição são monitorados (SDCD).
O queimador está posicionado na altura do ar terciário e utiliza o próprio ar do ventilador para resfriamento do canhão.

Pontos de Coleta:

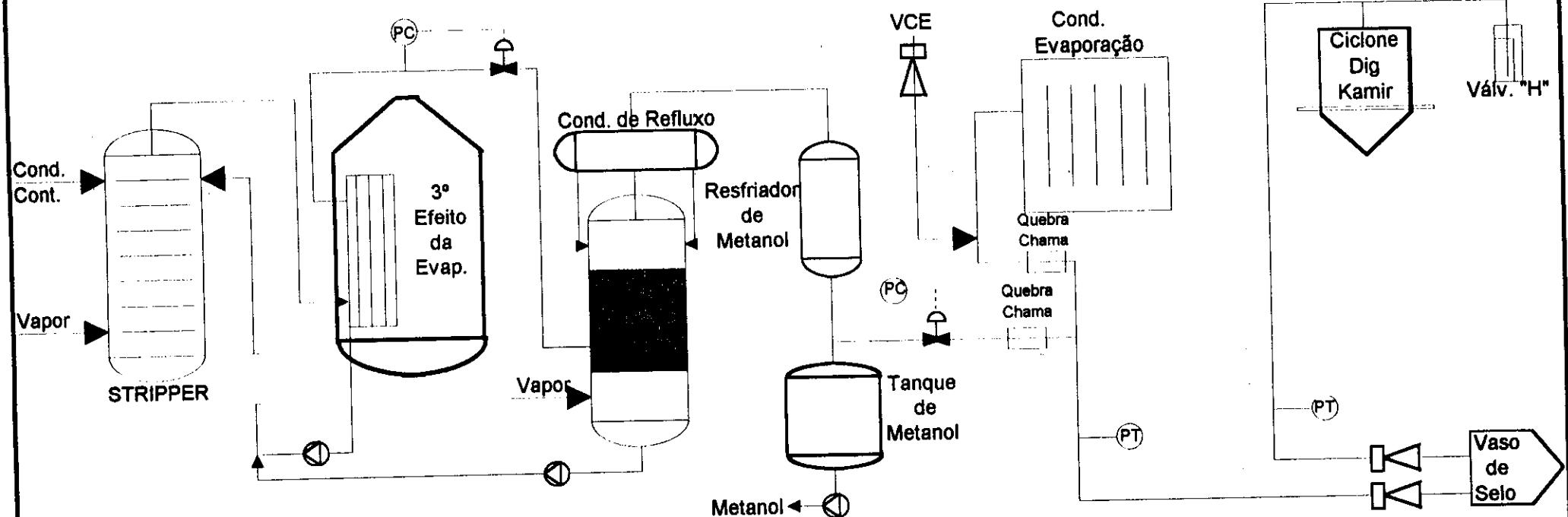
- ↳ Resfriador de gás do Digestor;
- ↳ Condensador Evaporação múltiplo efeito;
- ↳ Resfriador de gases do VCE;
- ↳ Resfriador da coluna de metanol.

Conclusão

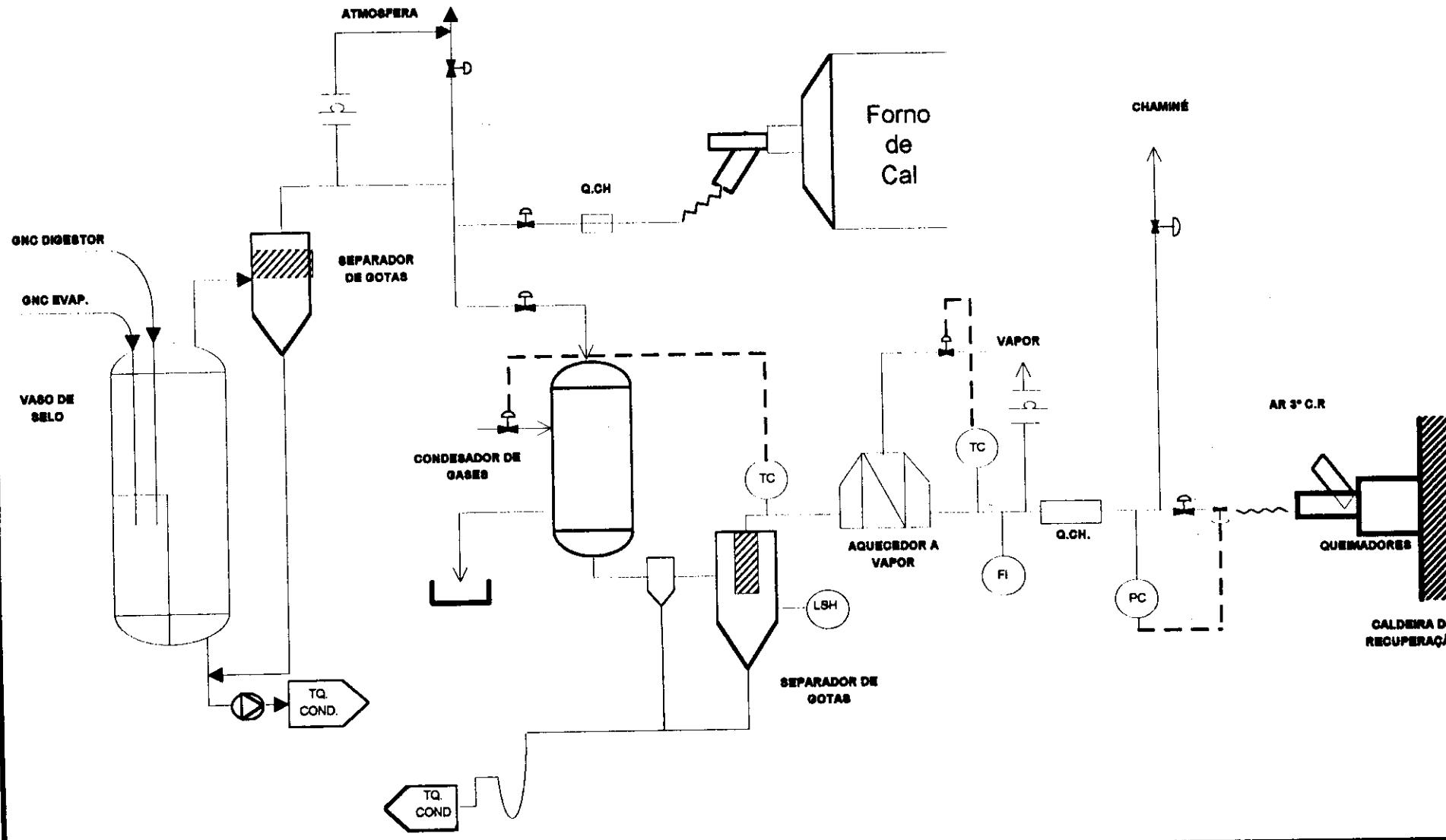
- A opção de escolher as Caldeiras como principais pontos de queima dos GNC em substituição ao incinerador e Forno apresentaram numerosas vantagens para a CELPAV.
 - ↳ Confiabilidade muito superior ao incinerador e Forno.
 - ↳ A capacidade de queima das Caldeiras permite que variações no gás não afetem as condições de operação.
 - ↳ Em relação ao Forno e incinerador a Caldeira de Recuperação permite a recuperação integral do S (Enxofre) contido nos gases.
 - ↳ A retirada do GNC do Forno melhora a qualidade do PCC sintetizado a partir dos gases de combustão para carga na máquina de papel.
 - ↳ Diminuição de risco de formação de anéis no Forno.
 - ↳ Menor custo de manutenção e operação em relação ao incinerador.
 - ↳ Menor risco de explosão em relação ao incinerador em função das Caldeiras operarem com pressão negativa na fornalha.



Extração de Metanol e Coleta de Gases

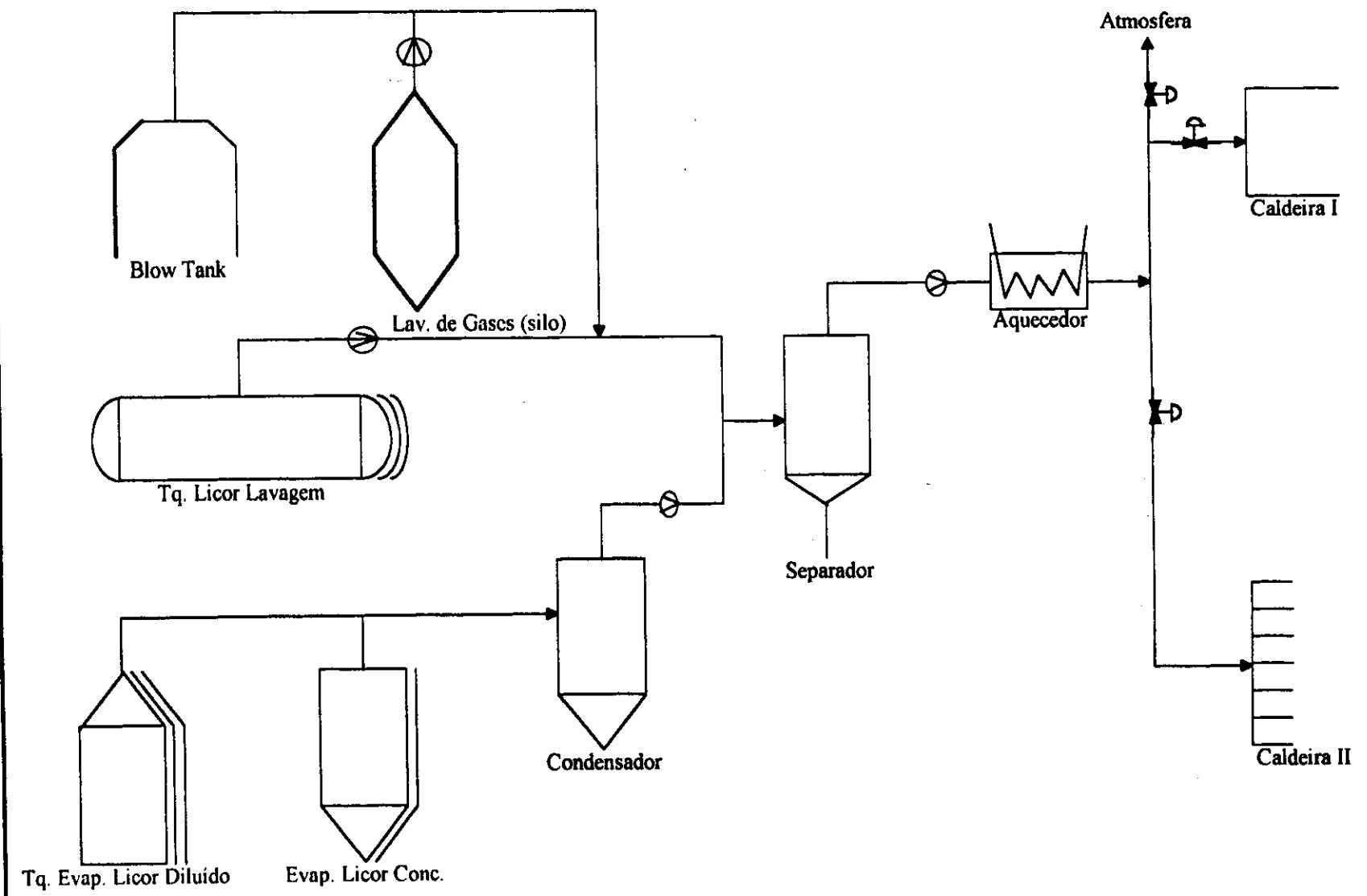


Queima de GNC Concentrado





SISTEMA DE GNC DILUÍDA



SEMINÁRIO

**ALTERNATIVAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS E
AÉREOS**

07 E 08 DE MAIO DE 1997 - SP

"REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES INDUSTRIAIS COM OZONIO "

SÉRGIO R. RIBEIRO - WHITE MARTINS/PRAXAIR

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 20, DE 18 DE JUNHO DE 1986

CLASSE	LIMITE COR (mg Pt/l) ATÉ
1	COR NATURAL DO CORPO DE ÁGUA
2	75
3	75
4 a 9	-

WORLD HEATH ORGANIZATION

LIMITE: 15 TCU

LEGGE 319 - LEGGE 650/79 (ITÁLIA)

LIMITE	TAB. C	TAB. A
	1 - 4	1 - 20

REMOÇÃO DE COR - INTERESSE CRESCENTE

- DIFICULTA A FOTOSSÍNTESE**
- FATORES ESTÉTICOS - "PERCEPÇÃO vs REALIDADE"**
- RECLASSIFICAÇÃO DE CORPOS DE ÁGUA**
- RE-USO INDIRETO**

USO DE OZÔNIO - INDÚSTRIA PAPEL E CELULOSE

- PRESENÇA DE MATERIAL BIODEGRADÁVEL - MUITO REATIVO AO OZÔNIO**
- POLUENTES HALOGENADOS FORMADOS BRANQUEAMENTO - DIFÍCEIS DE SEREM OXIDADOS**
- CONVERSÃO MATERIAL NÃO BIODEGRADÁVEL EM BIODEGRADÁVEL AUMENTO DBO FINAL**

CATEGORIAS DAS FRAÇÕES DE EFLUENTES

B₁ : FACILMENTE OXIDADOS (> 90%)

B₂ : DIFICILMENTE OXIDADOS (26 VEZES MAIS LENTA DO QUE B₁)

N : COMPOSTOS S/COR

RESULTADOS OPERACIONAIS - SISTEMAS BIOLÓGICOS

	COR (%)	DQO (%)	DBO (%)	AOX (%)
- LAGOAS AERADAS	0-15	30-85	< 95	25-80
- LODO ATIVADO	0-5	30-85	<97	25-80

RESULTADOS OPERACIONAIS - OZÔNIO

- COR : 250-700 UNIDADES
- DQO : 164-367 ppm
- DBO : 8-180 ppm
- OZÔNIO 35-250 ppm

CUSTOS RELATIVOS

FÍSICO QUÍMICO + BIOLÓGICO = 1,3 (BIOLÓGICO (O₂) + OZÔNIO)

CONTROLE DE ODOR - ETE'S

- MINIMIZAR FONTE DE ODOR NA FASE GASOSA**
- TRATAR ODOR OU MODIFICÁ-LO - FASES LÍQUIDA E GASOSA**
- AUMENTAR A DISPERSÃO E DILUIÇÃO ATMOSFÉRICA DOS ODORES FORMADOS**

SUCESSO NO CONTROLE DE ODOR

- PLANEJAMENTO**
- GERENCIAMENTO**
- PROJETO INTELIGENTE**
- CONSCIENTIZAÇÃO: OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO**

COMPOSTOS CAUSADORES DE ODOR

- REDUZIDOS - H₂S (0,01 A 0,1 ppm)

- OXIDADOS - TANQUES DE AERAÇÃO

CASO REAL - INDÚSTRIA PAPEL E CELULOSE - CANADÁ

- CHAMINÉ : DIÂMETRO INTERNO - 6 1/2 PÉS
ALTURA - 100 PÉS

- VAZÃO DE GÁS: 50.000 cfm (H₂ E SO₂)

- TEMPO DE CONTATO: 2 SEGUNDOS

- DOSAGEM: 80 ppm (300 LbO₃ / 24 HORAS)

**"É MAIS ECONÔMICO TRATAR ADEQUADAMENTE OS EFLUENTES
LÍQUIDOS PARA REDUZIR AS EMISSÕES ODORÍFERAS DO QUE
COLETAR E TRATAR O AR ODORIZADO".**

Table 2.1 Odorous compounds in wastewater (AIHA, 1989; Moore *et al.*, 1983; and Sullivan, 1969).

Compound name	Formula	Molecular weight	Volatility at 25°C, ppm (v/v)	Detection threshold, ppm (v/v)	Recognition threshold, ppm (v/v)	Odor description
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	44	Gas	0.067	0.21	Pungent, fruity
Methyl mercaptan	CH ₃ :CHCH ₂ SH	74		0.0001	0.0015	Disagreeable, garlic
Amonia	NH ₃	17	Gas	17	37	Pungent, irritating
Amyl mercaptan	CH ₃ (CH ₂) ₄ SH	104		0.0003	—	Unpleasant, putrid
Amethyl mercaptan	C ₆ H ₅ CH ₂ SH	124		0.0002	0.0026	Unpleasant, strong
Butyl amine	CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	73	93 000	0.080	1.8	Sour, ammonia
Chlorine	Cl ₂	71	Gas	0.080	0.31	Pungent, suffocating
Dimethyl amine	(C ₂ H ₅) ₂ NH	129	8 000	0.016	—	Fishy
Isopropyl amine	(C ₃ H ₇) ₂ NH	101		0.13	0.38	Fishy
Dimethyl amine	(CH ₃) ₂ NH	45	Gas	0.34	—	Putrid, fishy
Dimethyl sulfide	(CH ₃) ₂ S	62	830 000	0.001	0.001	Decayed cabbage
Phenyl sulfide	(C ₆ H ₅) ₂ S	186	100	0.0001	0.0021	Unpleasant
Ethyl amine	C ₂ H ₅ NH ₂	45	Gas	0.27	1.7	Ammonialike
Ethyl mercaptan	C ₂ H ₅ SH	62	710 000	0.0003	0.001	Decayed cabbage
Hydrogen sulfide	H ₂ S	34	Gas	0.0005	0.0047	Rotten eggs
Toluole	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ NH	117	360	0.0001	—	Fecal, nauseating
Methyl amine	CH ₃ NH ₂	31	Gas	4.7	—	Putrid, fishy
Methyl mercaptan	CH ₃ SH	48	Gas	0.0005	0.0010	Rotten cabbage
One	O ₃	48	Gas	0.5	—	Pungent, irritating
Propenyl mercaptan	C ₆ H ₅ SH	110	2 000	0.0003	0.0015	Putrid, garlic
Propyl mercaptan	C ₃ H ₇ SH	76	220 000	0.0005	0.020	Unpleasant
Cyridine	C ₅ H ₅ N	79	27 000	0.66	0.74	Pungent, irritating
Sulphole	C ₉ H ₉ N	131	200	0.001	0.050	Fecal, nauseating
Sulfur dioxide	SO ₂	64	Gas	2.7	4.4	Pungent, irritating
Triacresol	CH ₃ C ₆ H ₄ SH	124		0.0001	—	Skunk, irritating
Trimethyl amine	(CH ₃) ₃ N	59	Gas	0.0004	—	Pungent, fishy

Table 6.3 Potential for odor generation from common unit processes in a wastewater treatment plant (U.S. EPA, 1985a).

Process	Odor potential
Liquid stream processes	
Flow equalization	High
Septage handling	High
Sidestream returns	High
Praeration	High
Screening	High
Grit removal	High
Primary clarification	High
Stabilization	
Suspended growth	Low
Fixed film	Moderate
Chemical	High
Secondary clarification	Low
Tertiary filtration	Low
Disinfection	Low
Sludge stream processes	
Thickening/holding	High
Aerobic digestion	Moderate
Anaerobic digestion	Moderate
Thermal conditioning	High
Storage lagoons	High
Dewatering	
Vacuum filter	High
Centrifuge	High
Belt filter	High
Filter press	High
Drying beds	High
Composting	High

Substance

 K_{so}

CdS	8.0×10^{-27}
α -CoS	4.0×10^{-21}
β -CoS	2.0×10^{-25}
CuS	6.3×10^{-36}
FeS	6.3×10^{-18}
PbS	8.0×10^{-28}
Hg ₂ S	1.0×10^{-47}
HgS (red)	4×10^{-53}
HgS (black)	1.6×10^{-52}
α -NiS	3.2×10^{-19}
β -NiS	1.0×10^{-24}
γ -NiS	2.0×10^{-26}
Ag ₂ S	6.3×10^{-50}
α -ZnS	1.6×10^{-24}
β -ZnS	2.5×10^{-22}

* An example of the solubility product for an insoluble complex between a divalent metal ion and free sulfide ion: $Pb^{2+} + S^{2-} = PbS$; $K_{so} = [Pb^{2+}][S^{2-}]$.
 For precipitates involving monovalent cations: $2Ag^+ + S^{2-} = Ag_2S$; $K_{so} = [Ag^+]^2[S^{2-}]$.

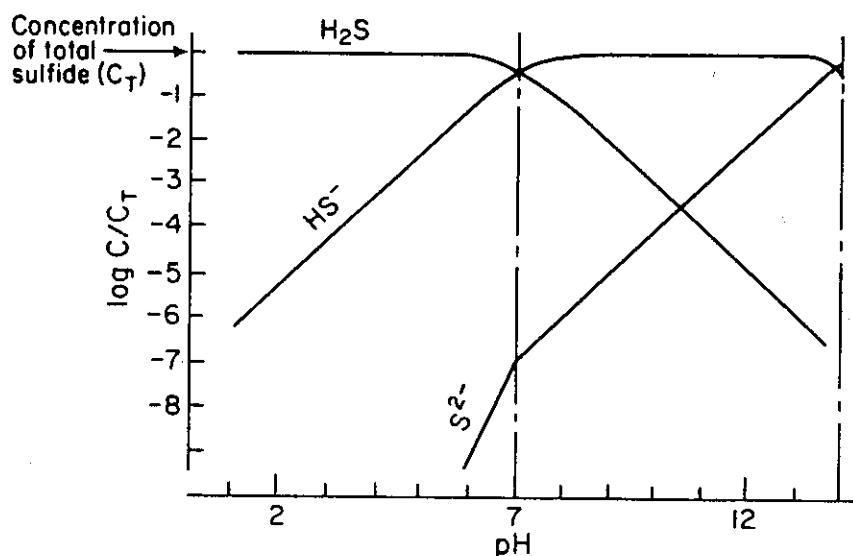


Figure 3.2 Equilibrium relationships among the principal aqueous species of inorganic sulfide; relative equilibrium concentrations of hydrogen sulfide, bisulfide ion, and free sulfide ion as a function of solution pH. The assumed pKa values for related calculations were 7.0 and 13.9.

Table 8.3 Sulfide solubility relative to pH (ASCE, 1989).

pH	Percentage of H ₂ S	Percentage of HS ⁻
4	99.9	0.1
5	98.9	1.1
6	90.1	9.9
7	47.7	52.3
7.5	22.5	77.5
8	8.3	91.7
8.5	2.80	97.20
9	0.89	99.11

Table 8.10 Flammability limits and ignition temperatures of common fuels in fuel-air mixtures (ASHRAE, 1989).

Substance	Molecular symbol	Lower flammability limit, % ^a	Upper flammability limit, %	Ignition temperature, °F ^b
Carbon (activated coke)	C			1 220
Carbon monoxide	CO	12.5	74	1 128
Hydrogen	H ₂	4.0	75.0	968
Methane	CH ₄	5.0	15.0	1 301
Ethane	C ₂ H ₆	3.0	12.5	968–1 116
Propane	C ₃ H ₈	2.1	10.1	871
Butane, n	C ₄ H ₁₀	1.86	8.41	761
Ethylene	C ₂ H ₄	2.75	28.6	914
Propylene	C ₃ H ₆	2.00	11.1	856
Acetylene	C ₂ H ₂	2.50	81	763–824
Sulfur	S			374
Hydrogen sulfide	H ₂ S	4.3	45.50	558

^a All values corrected to 60°F, 30 in. Hg, dry (in. Hg × 3.377 = kPa).

^b (°F – 32) × 0.555 = °C.

Table 8.11 Summary of thermal destruction temperatures (oxidation data), °F^a (Tessitore *et al.*, 1990).

Compound	Retention time = 0.5 sec			Retention time = 1.0 sec			Retention time = 2.0 sec		
	Destruction efficiency = 90%	Destruction efficiency = 95%	Destruction efficiency = 99%	Destruction efficiency = 90%	Destruction efficiency = 95%	Destruction efficiency = 99%	Destruction efficiency = 90%	Destruction efficiency = 95%	Destruction efficiency = 99%
Toluene	1 338	1 351	1 372	1 304	1 317	1 338	1 272	1 284	1 304
1,1,1-Trichloroethane	1 193	1 218	1 261	1 130	1 153	1 193	1 072	1 093	1 130
Xylene	2 092	2 116	2 158	2 029	2 053	2 092	1 970	1 992	2 029
Dichloromethane	1 505	1 552	1 552	1 459	1 476	1 505	1 416	1 443	1 459
Freon 113 ^b	1 457	1 473	1 499	1 417	1 432	1 457	1 379	1 393	1 417
Trichloroethylene	1 545	1 592	1 675	1 429	1 472	1 545	1 326	1 364	1 429
Tetrachloroethylene	1 797	1 842	1 921	1 684	1 726	1 797	1 583	1 620	1 684
Benzene	1 460	1 489	1 537	1 389	1 415	1 460	1 322	1 347	1 389
Chloroform	1 174	1 190	1 216	1 133	1 148	1 174	1 094	1 109	1 133
Carbon tetrachloride	1 424	1 445	1 480	1 372	1 391	1 424	1 322	1 340	1 372
Methanol ^b	2 092	2 116	2 158	2 029	2 053	2 092	1 970	1 992	2 029
Ethylene ^b	1 424	1 445	1 480	1 372	1 391	1 424	1 322	1 340	1 372
Propylene ^b	1 424	1 445	1 480	1 372	1 391	1 424	1 322	1 340	1 372
Styrene ^b	1 424	1 445	1 480	1 372	1 391	1 424	1 322	1 340	1 372
Glycol ethers ^b	1 424	1 445	1 480	1 372	1 391	1 424	1 322	1 340	1 372

^a (°F – 32) × 0.555 = °C.

^b See temperature for destruction efficiency for the limiting compound listed.

Table 8.1 Factors affecting biological system performance.

1. Gas transfer—the controlling odorous compounds must be transferred from the gas phase to the liquid phase or to the surface of a solid phase where microorganisms can have access to the compound. Many factors affect this transfer, including solubility of the compound, pH and temperature of the medium, and rates of biological activity and rate of microbial destruction of the compound.
2. Oxygen availability—all systems described here involve aerobic biological activity. Often, oxygen far in excess of calculated demands is needed to ensure that all necessary portions of the system are aerobic. Even limited anaerobic activity within the system can be harmful to performance.
3. Moisture content—although not a problem in liquid-based systems, moisture can quickly become the controlling factor in bulk-solid biofilter systems. Microorganisms require moisture to live.
4. Temperature—the rate of biological activity increases significantly with rising temperatures up to approximately 37°C.
5. pH—most systems work best at approximately neutral pH. The pH can be affected dramatically in some systems by the destruction of alkalinity resulting from oxidation of odorous compounds including H₂S. Acids are often produced.
6. Carbon supply for microorganisms—food can be supplied by providing carbonaceous wastewater in liquid-based systems. Within bulk-solid media systems, there is normally carbonaceous material within the media. Also, some organisms can use the carbon within CO₂ and within the organic carbon of the odorous compounds that enter through the foul air stream to be treated.
7. Nutrients for organisms—nutrients needed by microorganisms, as well, can be provided from liquid wastewater, from nutrients within bulk media, or perhaps from the foul air stream. Without an adequate supply of nutrients, microorganisms cannot grow.
8. Age of the system.
9. Proper operation and maintenance of the system.
10. Uniform application of the foul air stream.

ESTIMATED COSTS OF ALTERNATIVES

A. SULFIDE CONTROL

<u>Alternative</u>	<u>Capital Cost (\$)</u>	<u>Annual Costs (\$/yr)</u>	<u>Total Equivalent Annual Cost \$/yr</u>
1. Chlorine	N.E.	N.E.	N.E.
2. Hydrogen Peroxide	N.E.	386,936	>387,000
3. Potassium Permanganate	N.E.	1,086,605	>1,087,000
4. Reprofile Outfall	162,000	0	24,143
5. Industrial Pretreat.	>1,600,000	600,000	>838,000
6. Pigging Force Main	15,000	15,000	17,000
7. Iron Salts	138,000	256,000	277,000
8. Oxygen Injection	115,000	95,500	113,000
9. Oxygen Injection w/pH control	181,000	205,500	233,000

B. OFF-GAS TREATMENT

<u>Alternative</u>	<u>Capital Cost \$</u>	<u>Annual Costs (\$/yr)</u>	<u>Total Equivalent Annual Cost \$/yr</u>
1. Biological Soil Filter	58,500	90	8,800
2. Wet Scrubber	103,000	2,400	17,750
3. Activated Carbon	N.E.	N.E.	N.E.

NOTES: 1) N.E. means Not Evaluated

2) Total Equivalent Annual Cost evaluated by amortizing the capital cost at 8% over 10 years.