

ESTUDO DE CASO: IMPACTO ECONÔMICO E AMBIENTAL RELACIONADO À RECUPERAÇÃO E QUEIMA ESTÁVEL EM FORNOS DE CAL DE METANOL >85%

Autores: Autores: Fressato, G. R. ¹, Tocchio, B. ², Bittencourt, F. S. ³, Lopes, C. S. ⁴

1 Tequaly. Brasil

2 Tequaly. Brasil

3 Tequaly. Brasil

4 Tequaly. Brasil

RESUMO

O presente trabalho visa abordar tecnicamente o processo de recuperação de metanol, com uma concentração superior a 85% em massa, do condensado contaminado gerado em uma planta de papel e celulose, destacando benefícios ambientais e econômicos atrelados a este sistema por meio da comparação de dados reais de uma planta antes e após a implantação do projeto. Primeiro, será realizada uma breve caracterização desse resíduo, quais seus principais contaminantes, onde estes compostos são formados no processo produtivo, estratégias de segregação e, finalmente, o processo de purificação desse condensado através da recuperação de metanol utilizando colunas de esgotamento/stripping e retificação de SOG. Finalmente, será realizado um comparativo de dados operacionais antes e depois da instalação desse sistema em uma planta com produção de 3400 ADt/d (Air-dried metric tonne of pulp produced per day), ressaltando os benefícios econômicos e ambientais após instalação do referido sistema.

Palavras-chave: Planta de recuperação de metanol, condensado contaminado, coluna de stripping, integração energética, metanol 85%.

INTRODUÇÃO

1. Caracterização do condensado contaminado

Em uma planta de produção de papel e celulose, o termo condensado contaminado é utilizado para caracterizar todo condensado que possui uma carga de poluente composta majoritariamente de metanol e compostos reduzidos de enxofre – *Total Reduced Sulphur* (TRS), podendo carregar uma concentração de terebintina caso o processo produtivo

utilize pinus como matéria-prima. Esse efluente possui uma alta Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) e cheiro desagradável, sendo caracterizado como um poluente gerado na produção de papel e celulose^[1]. A Tabela 1 ilustra os principais poluentes presentes no condensado contaminado do processo Kraft.

Tabela 1 – Principais poluentes presentes no condensado contaminado do processo Kraft^[1]

Poluente	Fórmula Molecular
Metanol	MeOH
Terebentina	α -Pineno / β -Pineno
Ácido Sulfídrico	H ₂ S
Metil Mercaptano	CH ₃ SH
Dimetil Sulfeto	CH ₃ SCH ₃
Dimetil Disulfeto	CH ₃ SSCH ₃

2. Pontos de geração dos poluentes presentes no condensado contaminado

Os compostos poluentes acima apresentados, que estão solubilizados na água condensada e caracterizam o condensado contaminado, são formados principalmente na etapa de cozimento alcalino da madeira, atacando certos grupos funcionais da hemicelulose e lignina. Há também relatos industriais que indicam a formação de metanol em tanques de licor negro da evaporação e tanques de estocagem de licor, porém esses mecanismos de reação estão ainda sendo estudados e as quantidades de metanol gerado são significativamente menores do que no cozimento da madeira^{[2], [3]}.

Autor correspondente: Reis Fressato – Curitiba, 80710-150, Brasil. Fone: +55 41 99778-4092 – guilherme.fressato@tequaly.com.br

Após a identificação das fontes de formação desses compostos, é necessário entender como tais poluentes vêm a circular dentro do sistema e por que o conceito de segregação de condensado contaminado é tão importante para viabilização econômica do processo.

3. Circulação dos poluentes dentro da planta de papel e celulose

Em uma planta de produção de celulose que utilize o processo Kraft em batelada, cerca de 40% dos poluentes de condensado contaminado formados no cozimento são segregados para o condensado do acumulador no processo de *flasheamento* de vapor no tanque de descarga, 15% seguem com o vapor de degasagem dos digestores e outros 45% são solubilizados no licor negro destinado para a planta de evaporação. Tratando-se de uma planta em regime contínuo, cerca de 75% dos poluentes está no licor negro que segue para a evaporação e outros 25% no sistema de terebintina, caso existente^[1]. Uma pequena parcela de condensado contaminado é arrastada nos processos de exaustão e tratamento de gases não condensáveis (GNCs). Percebe-se que, para ambos os regimes adotados na produção de celulose, a evaporação é quem recebe a maior carga desses poluentes, portanto é um foco importante na próxima etapa a ser abordada, a segregação de condensado contaminado.

4. Conceito de segregação de condensado contaminado

O principal objetivo da segregação de condensado é aumentar a concentração de contaminantes no condensado do tipo C, o qual será tratado no sistema de recuperação de metanol. A segregação dos condensados com maior concentração para o tanque de condensado contaminado C reduz o volume total dessa fração, reduzindo custos com seu posterior tratamento. Tratar todo condensado contaminado gerado em uma planta inviabilizaria economicamente o processo de purificação como um todo, pois o sistema ficaria muito oneroso e seu custo operacional muito elevado. Um sistema moderno de segregação de condensado consegue segregar até 85% dos poluentes em uma fração de 15 a 20% do volume total de condensado gerado^[1].

O conceito de segregação de condensado está baseado na diferença de volatilidade dos principais contaminantes, TRS e metanol, em relação à água. Esses compostos são mais voláteis que a água, portanto são facilmente concentrados em um sistema de condensação parcial em série, que é o caso da planta de evaporação. Ele é convencionalmente segregado em A, B e C, havendo casos em que as frações A e B são misturadas.

Condensado Contaminado A: é o mais limpo dos três, o qual contém a menor carga de DBO, e é geralmente reintroduzido no processo de lavagem e branqueamento da pasta marrom. Ele é quase sempre segregado dos efeitos com maior concentração na planta de evaporação^[1].

Condensado Contaminado B: possui uma carga maior de poluentes e, por isso, maior DBO, sua utilização é convencionalmente destinada para a planta de caustificação. Em geral, é segregado dos efeitos de licor com concentração intermediária e do condensador de superfície primário da planta de evaporação^[1].

Condensado Contaminado C: Em função de sua alta carga de contaminantes, é destinado para a planta de recuperação de metanol, podendo vir a ser reutilizado no processo após purificação na coluna de *stripper*. Ele é geralmente segregado dos efeitos de menor concentração de licor, pré-aquecedores de licor, condensador de superfície secundário e sistema de vácuo da planta de evaporação, condensado de vapor de degasagem de digestores, condensado de licor *flasheado* de saída do digestor contínuo e condensado do acumulador para sistemas em batelada^[1].

5. Processo de recuperação de metanol por meio da purificação de condensado contaminado

Os principais benefícios relacionados à recuperação de metanol do condensado contaminado são:

- Recuperação de um importante biocombustível que pode substituir parcialmente o consumo de outro combustível nos fornos de cal sem detrimento operacional;
- Redução da DBO do condensado que será reutilizado no processo, reduzindo significativamente a recirculação de metanol e TRS no processo, diminuindo a quantidade de químicos utilizados na etapa de branqueamento e aliviando a carga orgânica que é enviada para a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE);
- Redução no cheiro do condensado contaminado da planta de produção de celulose como um todo;
- Integração energética de parte da energia consumida na coluna de esgotamento/*stripping*, reduzindo o custo operacional e energético do sistema.

O processo consiste na depuração do condensado contaminado em uma coluna de esgotamento/*stripping* seguida pela retificação do *Stripper Off Gas* (SOG) em uma coluna de retificação de metanol. O vapor vivo é utilizado como fonte de energia para ambas as colunas, havendo possibilidade de integração energética do processo com a planta de evaporação ou por meio do aquecimento de água desmineralizada. Além disso, em função da alta concentração de metanol obtido nesse sistema, cerca de 85% em massa, ele pode ser utilizado para substituir parcialmente o combustível utilizado nos fornos de cal, obtendo um ganho significativo que será posteriormente quantificado. A queima de metanol nessa elevada concentração nos fornos de cal não gera complicações operacionais, conforme informado pela equipe de operação da planta em que tal sistema foi instalado.



Gráfico 1 – Eficiência de remoção de metanol do condensado contaminado variando a vazão de vapor de alimentação de uma coluna de esgotamento/stripping

Em relação ao dimensionamento da coluna de esgotamento/*stripping*, os dois principais fatores que definem a eficiência de remoção de metanol e, conseqüentemente, a redução de DBO do condensado contaminado são a relação entre alimentação de condensado e alimentação de vapor na coluna de esgotamento/*stripping* (V/F) e o dimensionamento estrutural das colunas. As dimensões principais das colunas são projetadas para a quantidade de condensado contaminado que a planta deve tratar, não operando com a eficiência desejada caso trabalhe acima ou abaixo dessa faixa de vazão de alimentação de condensado contaminado. O consumo de vapor vivo da coluna é outro ponto que tem grande impacto na eficiência desse equipamento e no custo operacional da planta, valor que pode ser minimizado por meio da integração térmica do processo.

O Gráfico 1 apresenta uma simulação teórica da eficiência de remoção de metanol do condensado contaminado para vários pontos de operação, variando a vazão de vapor alimentado para uma mesma coluna de esgotamento/*stripping*. Considera-se ideal a operação da coluna dentro de uma faixa F/V entre 15 e 20%.

Vale reforçar que, em função da maior volatilidade dos compostos de TRS em relação ao metanol, a eficiência de remoção de TRS na coluna de esgotamento/*stripping* é superior a 99% ^[1].

IMPLEMENTAÇÃO DO PROJETO E AVALIAÇÃO DE EFICIÊNCIA

1. Implementação do projeto

O passo a passo para realização de um projeto EPC é

complexo e extremamente trabalhoso, como esse não é o foco do presente artigo, ele não será explicado em detalhes, apenas seus principais conceitos, adotados para seu desenvolvimento, serão contextualizados.

O trabalho se inicia com o estudo da planta existente e entendimento da real necessidade da fábrica. Conforme mencionado anteriormente, a implantação desse sistema foi realizada em uma planta de eucalipto de produção de papel e celulose de 3400 ADT/d. A planta já possuía duas colunas de *stripper* em operação, uma delas integrada à evaporação e à subseqüente, operando sem sistema de recuperação energético. O sistema não possuía uma coluna de retificação para o SOG produzido, sendo esse diretamente incinerado. A queima direta de SOG não é considerada a melhor opção, pois tal gás contém aproximada 30% de metanol e 70% de água, gerando possíveis problemas operacionais quando queimados nos fornos de cal (incrustação anelar) e baixa eficiência energética em função de seu baixo PCI (Poder Calorífico Inferior).

A solução proposta incluiu os seguintes itens:

- **Sistema de purificação de condensado contaminado:** Composto por uma terceira coluna de esgotamento/*stripping* para tratar 110 t/h de condensado contaminado, condensador de refluxo utilizando água desmineralizada como fluido de refrigeração, pré-aquecedor de condensado contaminado, tanque de refluxo e demais equipamentos/instrumentos periféricos para operação e controle;
- **Sistema de retificação de metanol do SOG:** Composto por uma coluna de retificação do SOG para concen-

tração final de 85% em massa (projeto), condensador de refluxo, resfriador de metanol e demais equipamentos/instrumentos periféricos para operação e controle. Essa coluna foi dimensionada para retificar o SOG gerado nas três colunas de *stripping*, atingindo uma produção significativa de metanol;

- **Sistema de recirculação e queima de metanol:** Composto por lanças de queima, bombas e instrumentação adequada para garantir a queima segura de metanol. O sistema viabiliza a queima individual ou simultânea em dois fornos de cal, sendo possível o ajuste de fração percentual de queima em cada um deles, podendo

variar a vazão de 0 a 100%. Como *back-up* desse sistema principal, pode-se optar por queimar o metanol em duas caldeiras de biomassa, com sistema similar ao previamente descrito. A preferência de queima foram os fornos de cal, pois assim é possível reduzir o consumo de gás natural nesses equipamentos, trazendo um ganho considerável para o projeto.

Além desses sistemas, também foram instalados sistemas de coleta, tratamento e queima de Gases Não Condensáveis Concentrados (GNCC), porém não entraremos em detalhes nesses sistemas por não serem o foco deste artigo. A Figura 1 ilustra fotos do sistema instalado:

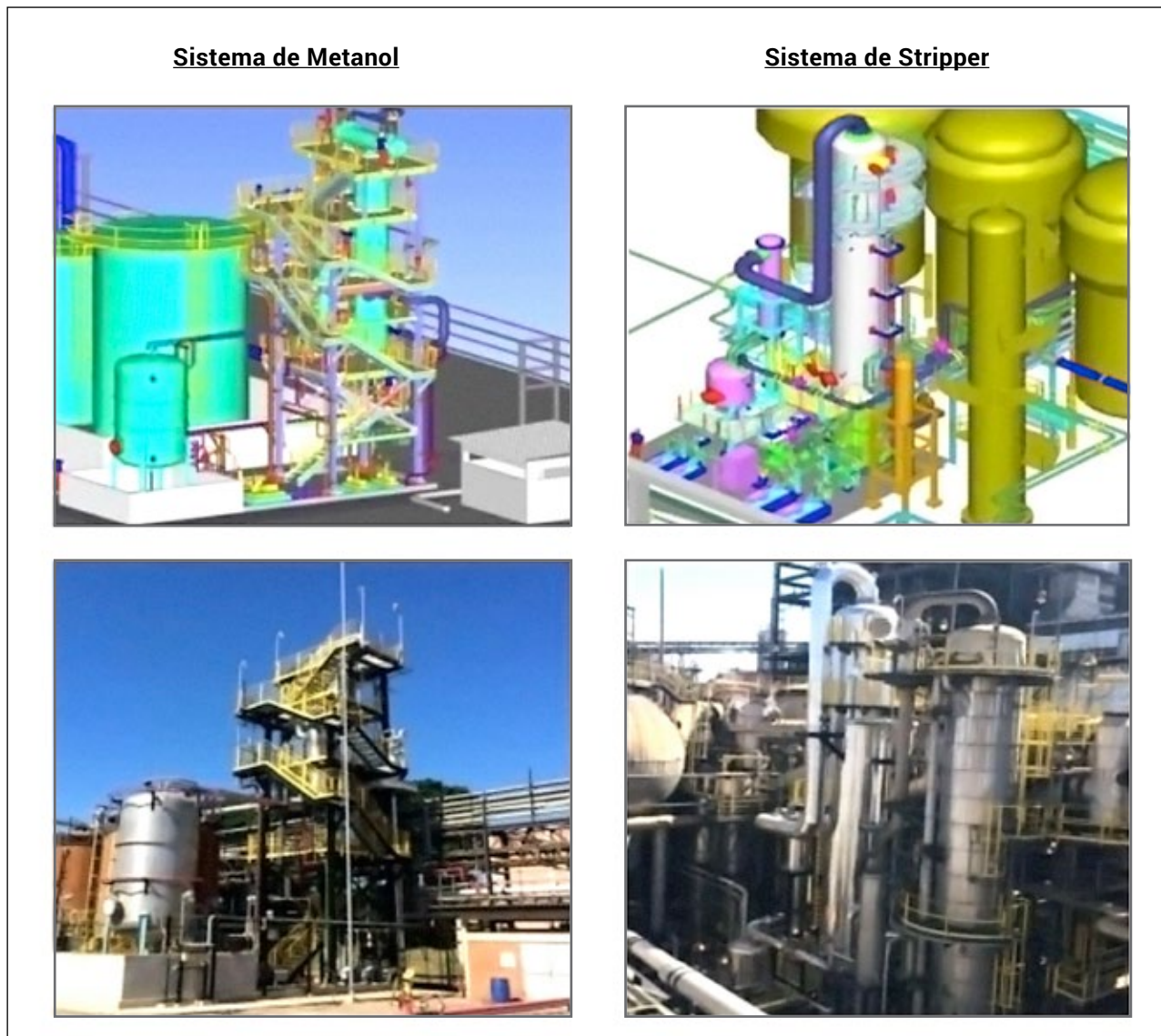


Figura 1 – Planta de recuperação de metanol instalada

2. Avaliação da eficiência do projeto

Dentre os diversos sistemas que englobam o processo de produção de papel e celulose, existem inúmeras variáveis a serem medidas, cada qual mais adequada para quantificação da eficiência de determinado sistema. Tratando-se do sistema de recuperação de metanol do condensado contaminado, os seguintes tópicos devem ser considerados:

- Produção e concentração do metanol produto;
- Consumo energético líquido do sistema;
- Qualidade do condensado tratado.

PRODUÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO METANOL PRODUTO

O controle da vazão de metanol produzido é facilmente obtido, pois o sistema conta com instrumentação para registro da densidade do metanol que é bombeado do tanque de metanol e controle de vazão individual para cada ponto de queima.

O metanol líquido que é enviado para queima está sub-resfriado, logo a determinação de sua concentração exata só é possível por meio do monitoramento de, no mínimo, duas variáveis. As variáveis controladas são: temperatura e densidade. O sistema possui uma malha de controle de temperatura do metanol que é destinado para o tanque de metanol e medição *on-line* da densidade de metanol que é bombeado para queima, logo é possível determinar a concentração exata do metanol produzido a partir da Tabela 2.

CONSUMO ENERGÉTICO LÍQUIDO DO SISTEMA

A quantificação do consumo energético líquido do sistema se traduz na quantidade de vapor vivo consumida pela planta menos a quantidade de calor recuperada por meio do aquecimento de água desmineralizada, a qual resulta em uma redução do consumo de vapor vivo utili-

zado para aquecer esta água no desaerador da caldeira. A presente planta possui controle da vazão de alimentação de vapor vivo para as colunas de esgotamento/*stripping* e coluna de retificação de SOG, também a redução de consumo de vapor vivo no desaerador pode ser calculada por meio dos controles de temperatura e vazão de água desmineralizada de entrada. As seguintes fórmulas são utilizadas para quantificar quanto de vapor vivo economizado no desaerador em função do aumento de temperatura de entrada de água desmineralizada:

$$Q_{rec} = m_l C_p \Delta T \quad (1)$$

m_l = Vazão de água desmineralizada (t/h)

C_p = Calor específico da água desmineralizada (mcal/t °C)

ΔT = Variação de temperatura da água desmineralizada alimentada (°C)

Q_{rec} = Calor integrado no processo (mcal/h)

$$Q_{rec} = m_v \Delta H_v \quad (2)$$

m_v = Vazão de vapor vivo economizado para aquecimento da água desmineralizada no desaerador (t/h)

ΔH_v = Calor latente de vaporização do vapor vivo nas condições de entrada do desaerador (mcal/t)

QUALIDADE DO CONDENSADO TRATADO

A quantificação da qualidade do condensado tratado é realizada por meio de medições de condutividade do condensado que é enviado para a estação de tratamento de efluentes. Recircular um condensado tratado com menor concentração de poluentes significa um menor consumo de químicos no processo de branqueamento, menor consumo de químicos na ETE e uma redução de odor na fábrica de maneira geral.

Tabela 2 – Concentração do metanol em função da temperatura e densidade^[4].

Wt.% Methanol	Mole. % ⁴ Methanol	25° C.		30° C.		35° C.		40° C.		50° C.	
		d ₁ g./ml.	Vol., ml.	d ₁ g./ml.	Vol., ml.	d ₁ g./ml.	Vol., ml.	d ₁ g./ml.	Vol., ml.	d ₁ g./ml.	Vol., ml.
0	0	0.9971	18.068	0.9957	18.094	0.9941	18.123	0.9923	18.156	0.9881	18.233
10	5.88	0.9802	19.221	0.9786	19.253	0.9768	19.288	0.9747	19.330	0.9700	19.424
20	12.33	0.9647	20.468	0.9628	20.508	0.9606	20.555	0.9582	20.607	0.9526	20.728
30	19.43	0.9492	21.852	0.9467	21.909	0.9440	21.972	0.9410	22.042	0.9354	22.174
40	27.27	0.9315	23.447	0.9285	23.523	0.9254	23.602	0.9220	23.689	0.9148	23.876
50	35.99	0.9119	25.293	0.9096	25.357	0.9060	25.457	0.9022	25.565	0.8944	25.787
60	45.76	0.8904	27.442	0.8870	27.548	0.8835	27.657	0.8795	27.783	0.8709	28.057
70	56.75	0.8673	29.951	0.8637	30.076	0.8595	30.223	0.8553	30.371	0.8465	30.687
80	69.22	0.8426	32.905	0.8381	33.081	0.8333	33.272	0.8291	33.44	0.8204	33.795
90	83.50	0.8152	36.468	0.8110	36.657	0.8057	36.898	0.8014	37.096	0.7928	37.498
95	91.44	0.8006	38.524	0.7962	38.737	0.7911	38.987	0.7864	39.220	0.7775	39.669
100	100	0.7869	40.720	0.7819	40.981	0.7771	41.234	0.7723	41.490	0.7627	42.013

* Molecular weight = 32.043. ⁴ References (8).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Avaliação da eficiência do projeto

Por intermédio do registro consolidado para o ano de 2017 da indústria na qual o sistema foi instalado, seguem os resultados de metanol recuperado para queima na Tabela 3.

Tabela 3 – Produção de metanol do sistema instalado

Produção de metanol		
Vazão média de metanol para queima	kg/h	993
Temperatura do metanol resfriado	°C	40
Densidade média do metanol resfriado	kg/m ³	813
Concentração média do metanol	% (m/m)	86

A partir da instalação do sistema de recuperação de metanol foi possível monitorar a redução de consumo de gás natural nos fornos de cal, os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Ganhos econômicos relacionados à queima de metanol nos fornos de cal

Ganhos relacionados a produção		
Redução no consumo de Gás Natural	m ³ /h	345,8
Economia no consumo de Gás Natural	R\$/ano	3.770.000

2. Consumo energético líquido do processo

Foi observado um aumento da temperatura da água desmineralizada que alimenta o desaerador da caldeira em 7 °C. Além disso, foi possível obter os valores de consumo de vapor vivo para a coluna de esgotamento/*stripping* e coluna de retificação de metanol. A Tabela 5 ilustra os valores encontrados:

3. Qualidade do condensado tratado

A quantificação da redução de carga orgânica no condensado contaminado que recircula pela fábrica e é enviada para estação de tratamento de efluentes é quantificada por meio de medição *on-line* de condutividade do condensado

Tabela 5 – Consumo energético líquido do sistema

Consumo energético do sistema		
Relação F/V para a coluna de esgotamento	%	18
Vazão de vapor vivo para coluna de esgotamento	t/h	19,8
Vazão de vapor vivo para coluna de retificação	t/h	1,2
Aumento na temperatura da água desmi	°C	7
Vazão de água desmi	t/h	880
Calor específico da água desmi	mcal/t °C	1,0
Calor integrado	mcal/h	6160
Calor latente do vapor vivo	mcal/t	509
Economia de vapor vivo no desaerador	t/h	12,1
Consumo líquido da planta	t/h	8,9

composto pelas frações A+B+C tratado. Os valores observados pela fábrica antes e após a instalação do sistema são ilustrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Comparativo de condutividade do condensado de processo

Impacto na planta após instalação do sistema		
Condutividade antes da instalação do sistema	mS/m	100
Condutividade após instalação do sistema	mS/m	55
Redução na condutividade do condensado	%	45

A redução de condutividade está diretamente relacionada com a DBO do condensado, portanto o valor de 45% representa a redução de carga orgânica enviada para estação de tratamento de efluentes. Não foi possível quantificar o impacto da instalação do novo sistema na redução de consumo de químicos do branqueamento e da estação de tratamento de efluentes, pois diversas outras melhorias foram realizadas durante a montagem e partida do projeto, logo os resultados obtidos não seriam realísticos.

CONCLUSÕES

A partir dos dados apresentados neste artigo, conclui-se que é possível atingir uma sinergia relacionando sustentabilidade ambiental e econômica em um sistema de recuperação de metanol por meio da purificação de condensado contaminado de uma planta de papel e celulose. Estudando detalhadamente as necessidades da planta, dimensionando o sistema adequadamente e aplicando conceitos de integração energética, é possível dimensionar um sistema que traga retorno financeiro e ambiental a um custo operacional relativamente baixo. Além disso, demonstra-se a capacidade em operar uma planta de recuperação de metanol que produz metanol com uma concentração em massa superior a 85%, concentração a qual permite a queima desse biocombustível em fornos de cal sem maiores problemas operacionais. ■

REFERÊNCIAS

- LIN, B. "The Basics of Foul Condensate Stripping". *Tappi Journal.*, vol.6, p.3.5-1. Richmond, Canada.
- MIKHAIJL, S. Z., KIMEL, W. R. "Densities and Viscosities of Methanol-Water Mixtures". *Department of Nuclear Engineering*, p.533-534. Kansas State University, Manhattan.
- ZHU, J. Y., Liu, P. H., Yoon, S. H., Chai, X. S., Thomas, J. T. "Understanding Methanol Formation In Pulp Mills", *Institute of Paper Science and Technology*, p.2-15. (1999, Atlanta).
- ZHU, J. Y., Liu, P. H., Yoon, S. H., Chai, X. S., Thomas, J. T. "Methanol Formation During Alkaline Wood Pulping". *Institute of Paper Science and Technology*, p.1-12. (2000, Atlanta).