

OXYDATION CHIMIQUE DES SRT DANS UNE USINE DE PÂTE KRAFT PAR L'UTILISATION DU DIOXYDE DE CHLORE RÉSIDUEL

André Normandin, Lionel Martel

MESAR/ENVIRONAIR INC.
2270, Léon-Harmel, bur. 240
Québec, QC Canada G1N 4L2

Renée Riffon

NEXFOR PAPIERS FRASER
Pâtes Thurso
451, rue Victoria
Thurso, QC Canada JOX 3B0

Brian O'Connor, Serge Genest

PAPRICAN
570, boul. St-Jean
Pointe-Claire, QC Canada H9R 3J9

RÉSUMÉ

Une technique innovatrice de destruction des sulfures réduits totaux (SRT) a été pilotée par PAPRICAN et adaptée à pleine échelle par MESAR/ENVIRONAIR au traitement des gaz non condensables (GNC) dilués de l'usine de pâte Kraft de Nexfor, à Thurso. Le projet consistait à la collecte, au transport et au traitement des événements de GNC dilués de la pulperie. La réduction des SRT contenus dans les gaz se fait par mélange de ces gaz avec ceux en provenance des événements de l'atelier de blanchiment. Les essais pilotes ont montré que le dioxyde de chlore résiduel contenu dans les gaz du blanchiment était suffisant pour réduire la charge de SRT contenue dans les gaz malodorants de manière à ce que les concentrations de ces contaminants soient conformes à la réglementation. Les conversions de SRT obtenues à pleine échelle ont confirmé ces résultats. Pour couvrir les périodes d'arrêt de l'atelier de blanchiment, un système de relève a de plus été installé.

ABSTRACT

An innovative technique to oxidise total reduced sulphur (TRS) was conducted by PAPRICAN, and then implemented on full scale basis by Mesar / Environair to treat diluted non-condensable gas (DNCG) at Kraft mill of Nexfor, Thurso. The project involved the collection, transport and treatment of vents containing DNCG at pulp mill. The main reduction of TRS contained in DNCG gas is performed by mixing the gas stream with the gas coming from bleach plant vent. Pilot scale trials have shown that the residual chlorine dioxide contained in the bleach plant vent was sufficient to reduce the TRS to regulated levels. Full scale operation of this approach confirmed the TRS reductions that were predicted from the pilot scale work. A backup system was also installed in order to cover periods when the bleach plant is shutdown.

INTRODUCTION

Les sulfures réduits totaux (SRT) contenus dans les gaz non condensables (GNC) sont en partie responsables de l'odeur caractéristique des usines de pâte à papier utilisant le procédé Kraft. L'origine de ces odeurs est en partie imputable aux événements associés aux équipements de production de la pâte tels lessiveurs, réservoirs de soufflage et laveurs ou aux équipements de récupération de la lessive noire. Depuis le début des années 1990, les provinces canadiennes, et plus récemment les USA[1], ont imposé aux manufacturiers de pâte Kraft de collecter et de traiter les événements des équipements contenant des SRT.

L'approche traditionnelle du traitement de ces gaz consiste à les incinérer, soit dans le four à chaud, soit dans une chaudière de l'usine, ou encore dans un incinérateur dédié. Cependant, l'incinération thermique des GNC comporte plusieurs inconvénients qu'on peut résumer comme suit : risque d'inhalation de gaz toxique (âge et étanchéité des chaudières existantes), risques d'explosion (plusieurs cas d'explosion de chaudière ont été imputés à l'introduction de gaz contenant des SRT dans ces dernières), réticences du personnel, complexité des dispositifs de sécurité nécessaires afin d'assurer l'injection de ces gaz dans des fours ou chaudières de procédé, coûts d'opération et de modifications des chaudières élevés. Le lecteur intéressé à connaître plus de détails sur les pratiques entourant chacune des alternatives d'incinération est référé à des articles plus fondamentaux[2,3,4].

Par ailleurs, des approches alternatives à l'oxydation thermique ont été développées par quelques usines[5] manufacturiers d'équipement[6,7] spécialisés dans le traitement des émissions industrielles. Ces approches consistent à oxyder chimiquement les contaminants contenus dans les GNC, au moyen d'oxydants puissants comme l'hypochlorite de sodium ou le dioxyde de chlore, utilisés pour le blanchiment de la pâte, donc disponibles sur le site des usines ayant un atelier de blanchiment.

Une de ces techniques consiste à mélanger les gaz à traiter avec les gaz de l'événement des laveurs du blanchiment, de manière à utiliser l'oxydant résiduel contenu dans ces gaz pour oxyder, en phase gazeuse, les contaminants. La faisabilité de cette approche a été démontrée techniquement par PAPRICAN, lors d'essais pilotes réalisés à l'usine de Domtar, à Cornwall[8], Ontario, en 1999, puis, à Thurso. Cette technique a été implantée à pleine échelle par MESAR/ENVIRONAIR, au printemps 2002, à l'usine de Nexfor Papier Frasers, à Thurso.

L'objectif de cet article vise à décrire les techniques d'oxydation chimique des SRT implantées à l'usine de Nexfor, à Thurso, afin de mettre en évidence la simplicité et les faibles coûts de l'approche chimique par rapport à

l'approche traditionnelle du traitement des SRT, pour les usines Kraft qui disposent d'un atelier de blanchiment.

DONNÉES DESCRIPTIVES

Le problème consiste à oxyder les SRT contenus dans les GNC dilués de l'usine, soit trois événements assujettis aux règlements sur les fabriques de pâtes aux sulfates, en utilisant le dioxyde de chlore résiduel contenu dans les gaz des événements de l'atelier de blanchiment. Le procédé est illustré sur le diagramme de procédé, à la figure 1.

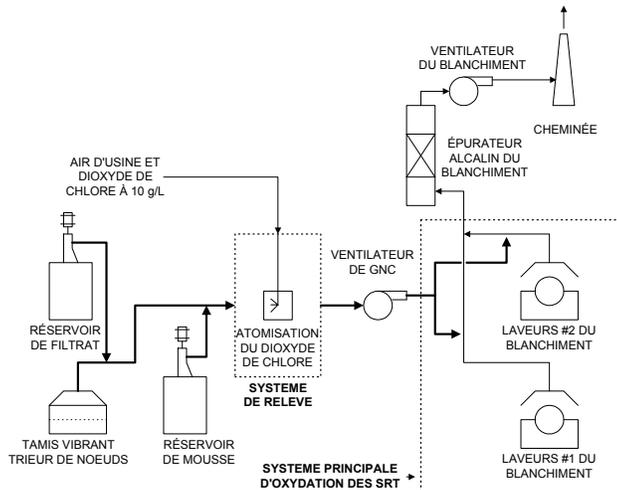


Figure 1-Diagramme de procédé du système de collecte, transport et oxydation des GNC dilués en SRT de l'usine de Nexfor, à Thurso.

Les trois sources de GNC à traiter sont l'événement du tamis vibrant, l'événement d'un réservoir de filtrat et l'événement du réservoir de mousse de l'usine.

La conduite commune de l'événement du tamis vibrant et du réservoir de filtrat est raccordée à l'événement du réservoir de mousse. La conduite commune aux trois sources est raccordée aux conduites du blanchiment existantes, en amont de l'épurateur alcalin. Le débit de GNC a été réparti vers les deux événements du blanchiment de manière à optimiser l'utilisation du dioxyde de chlore résiduel.

Afin de minimiser l'air de dilution qui entrainait par la hotte du tamis vibrant, la hotte a été refaite et fermée autour de l'équipement.

Des valves automatiques sont installées de manière à permettre, soit la collecte des sources de GNC vers le système de traitement, soit la direction de ces gaz vers l'atmosphère, en situation d'urgence.

Enfin, des briseurs de vide ont été ajoutés afin de protéger les réservoirs contre un vide élevé, et des volets de balancement et des jauges de pression sont installés de manière à permettre de régler le vide aux sources lors du démarrage du système.

Un nouveau ventilateur de GNC est installé afin de permettre le transport des gaz vers les conduites d'événement du blanchiment, avant l'entrée de l'épurateur alcalin. Ce ventilateur est muni d'un variateur de vitesse asservi à un vide adéquat sur la conduite de collecte des GNC. La pression statique à la sortie du ventilateur est suffisante afin d'assurer un mélange homogène des GNC avec les gaz provenant du blanchiment. Les points de raccordement de la conduite des GNC sur les conduites du blanchiment sont localisés le plus loin possible avant la bride d'entrée de l'épurateur alcalin afin que le temps de résidence des gaz dans la conduite d'amenée soit suffisant pour atteindre une oxydation quasi complète des SRT suivant les essais pilotes réalisés par PAPRICAN avant l'installation du système.

Le système de traitement des gaz décrit ci-dessus est opérationnel tant que l'atelier de blanchiment est en opération. Lorsque l'atelier de blanchiment est en arrêt, un système de relèvement s'active. Le système de relèvement consiste en l'injection d'une solution fraîche de dioxyde de chlore 10 g/L, au moyen d'une pompe doseuse, directement dans la conduite de gaz, à l'entrée du nouveau ventilateur afin d'obtenir un mélange homogène. L'atomisation est effectuée au moyen d'une buse à l'air comprimé. Ce type de buse permet d'atomiser une solution avec des gouttelettes aussi fines que 5 à 50 microns de diamètre. L'injection de dioxyde de chlore est initiée au moyen d'un signal de confirmation de l'arrêt des laveurs du blanchiment, et demeure en fonction jusqu'à ce que le système de GNC reçoive une confirmation du démarrage du blanchiment.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Pour les essais pilotes, des volumes de gaz ont été prélevés à l'événement du réservoir de mousse au moyen d'un tube de Téflon de 6 mm et stockés dans des sacs Tedlar de 10L, puis analysés au moyen d'un chromatographe portable (PE Photovac, Voyager GC) muni d'un détecteur par photoionisation (PID) pour identifier et quantifier les SRT individuels. Un cylindre de gaz contenant le sulfure d'hydrogène (19.0 ppm), le méthyle mercaptan (24.1 ppm), le DMS (22.9 ppm) et le DMDS (20.7 ppm), obtenu de Matheson, a été utilisé pour la calibration du chromatographe.

Pour les essais à pleine échelle, les services techniques ont échantillonné les SRT aux événements des sources, de même qu'à la sortie de l'épurateur du blanchiment, au moyen d'un barboteur et d'une sonde chauffée suivant la méthode EPA 16A. Ces mesures ont été reprises par une firme externe au moyen de la même méthode.

Les concentrations en dioxyde de chlore résiduel ont été mesurées par les services techniques, dans le cadre de leurs mesures routinières d'efficacité de l'épurateur du blanchiment. Le chlore total a été mesuré suivant la méthode NCASI #520.

SRT du réservoir de mousse, 12 ppmv de dioxyde de chlore résiduel sont requis, soit plus de cinq fois moins que la quantité de réactif disponible.

RÉSULTATS

Détermination de la quantité d'oxydant requise

Une des conditions essentielles au succès de l'utilisation du dioxyde de chlore résiduel du blanchiment est la stabilité ainsi que la quantité de réactif disponible pour l'oxydation des SRT. Par conséquent, la première étape dans l'évaluation de cette approche consiste à analyser l'historique de la concentration du dioxyde de chlore sur une période suffisamment longue afin de s'assurer qu'en tout temps un excès suffisant de réactif sera disponible pour la réaction.

Nous avons présenté, à la figure 2 qui suit, le profil de concentration en dioxyde de chlore résiduel à l'entrée du épurateur alcalin du blanchiment entre janvier et août 1999, avant l'implantation du système.

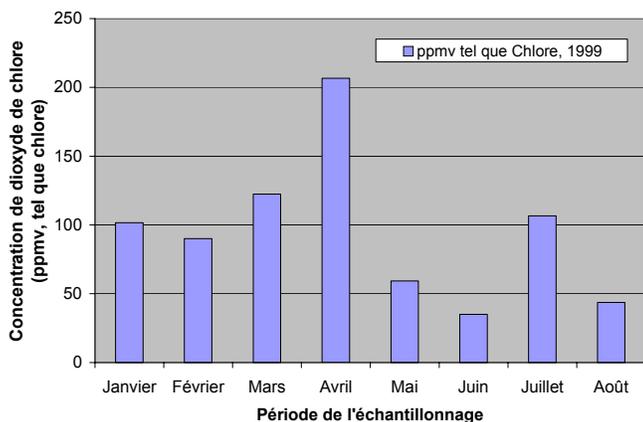


Figure 2- Concentration de dioxyde de chlore résiduel contenu dans les gaz d'évent de l'atelier de blanchiment.

D'après les données de la figure précédente, on peut déduire qu'en moyenne, la concentration résiduelle de dioxyde de chlore se situe au niveau de 70 ppmv (90 ppmv tel que chlore). La valeur minimale, pour la même période, était de 35 ppmv (tel que chlore), soit le tiers de la concentration moyenne.

Comme le débit de gaz de l'atelier de blanchiment est de 31 500 Nm³/h, on déduit que le débit molaire de dioxyde de chlore est de 91 mol/h.

Or, d'après les travaux précédents[8] de Paprican, et sur la stoechiométrie des réactions impliquées, la quantité d'oxydant théoriquement requise pour avoir une conversion complète des SRT dépend du composé à oxyder. Les rapports molaires de dioxyde de chlore requis sont de 8 :1, 2 :1, 1 :1 et 2 :1, pour H₂S, CH₃SH, CH₃SCH₃ et le CH₃SSCH₃, respectivement.

Nous avons illustré le calcul de la quantité de dioxyde de chlore requise pour traiter les gaz de l'évent du réservoir de mousse, au tableau 1. On peut en déduire que pour traiter les

Tableau 1- Exemple de calcul de dioxyde de chlore requis pour oxyder chimiquement les SRT.

Composés	[SRT] ppmv	Qte mole/h	ClO ₂ requis	ClO ₂ mole/h
H ₂ S	3.3	0.24	8 :1	1.96
CH ₃ SH	15.2	1.13	2 :1	2.26
(CH ₃) ₂ S	105	7.79	1 :1	7.79
(CH ₃ S) ₂	105	7.79	1 :1	7.79

Résultats des essais pilotes

Des essais pilotes ont été conduits en mars 1999 à l'usine de Thurso afin de confirmer expérimentalement les vitesses de réaction ainsi que les conversions de SRT en présence de l'oxydant résiduel contenu dans l'évent de l'atelier de blanchiment.

Ainsi, des volumes de gaz du réservoir de mousse ont été prélevés dans des sacs Tedlar, de même que des volumes des gaz d'évent de l'atelier de blanchiment, pour être ensuite mélangés dans des rapports volumiques analogues au rapport des débits de gaz à mélanger en continu.

Nous avons présenté, au tableau 2 qui suit, les résultats de trois essais.

Tableau 2- Essais pilotes de réduction des SRT à l'évent du réservoir de mousse.

Essais	Dilution V/V	Temps sec	Réduction des SRT (% molaire)			
			H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
#1	10 :1	2.0	100.0	96.7	99.7	100.0
#2	5 :1	2.0	100.0	97.7	99.8	100.0
#3	10 :1	0.8	100.0	96.7	99.9	100.0

Nous pouvons voir, d'après ces résultats, que les conversions obtenues de SRT sont supérieures à 98%. Sous les conditions expérimentales des essais, le rapport des volumes mélangés n'a pas eu un effet marqué sur les conversions, ce qui s'explique compte tenu de l'excès important en réactif, tel que nous l'avons démontré précédemment.

Résultats des essais à pleine échelle

Le système de traitement des GNC dilués de l'usine de Thurso a été mis en service à l'automne 2002, et les premières campagnes d'échantillonnage ont été réalisées dans les semaines suivant la mise en service.

Le tableau 3 ci-après présente les résultats des mesures de concentration en SRT aux sources et à la sortie de l'épurateur alcalin du blanchiment, lorsque l'atelier de blanchiment est en opération.

Tableau 3- Réduction des SRT à la sortie de l'épurateur alcalin par oxydation avec le résiduel d'oxydant de l'atelier de blanchiment.

Test	[SRT] avant ppmv	[SRT] après ppmv	Conversion %mol
#1	53.0	3.0	75
#2	-	2.7	79
#3	-	1.2	N/A

On peut voir que la concentration de SRT a diminué suite au mélange avec les gaz provenant du blanchiment. La baisse de concentration de SRT est due à la dilution résultant du faible débit de GNC (6 290 Nm³/h) mélangé avec les gaz du blanchiment (31 500 Nm³/h), en même temps que par réaction avec le dioxyde de chlore résiduel. Dans le tableau 3, pour les fins du calcul de l'efficacité du traitement, nous avons éliminé l'effet de la dilution.

Notons que des mesures ont été effectuées lorsque les sources de SRT sont dirigées vers l'atmosphère (essais #3), et que pour cette situation, la concentration de SRT n'est pas nulle, et résulte du fait que l'usine utilise de la lessive blanche forte comme appoint de caustique à l'épurateur alcalin. Par conséquent, la concentration de 1.2 ppmv de SRT mesurée à la sortie de l'épurateur alcalin provient de la désorption du H₂S de la lessive blanche. Ainsi, les conversions rapportées au tableau 3 tiennent compte de cette concentration résiduelle.

L'écart obtenu entre les résultats de l'échelle pilote par rapport au système réelle s'explique si on considère que la conduite principale de l'évent du blanchiment est de trois à quatre fois plus grande que celle des conduites de GNC, et une distance de 15 à 30 pieds (5 à 10 fois le diamètre de la conduite) doit être nécessaire afin que le mélange des gaz ne soit homogène, réduisant ainsi le temps de contact en l'oxydant et les SRT.

Cependant, les résultats ont permis de rencontrer facilement les normes de SRT de 10 ppmv sur une base sèche, s'appliquant aux équipements en question.

Au moment de soumettre cet article, les résultats des mesures de concentration en SRT aux sources et à la sortie de l'épurateur alcalin du blanchiment, avec le système de relèvement, lorsque l'atelier de blanchiment n'est pas en opération, n'étaient pas disponibles.

Cependant, les résultats devraient être au moins équivalents à ceux décrits précédemment, puisque les quantités de dioxyde de chlore ajoutées sont contrôlées, et que le temps de résidence de même que la qualité du mélange entre les gaz sont supérieurs au système principal. Ces conclusions devraient être confirmées au printemps 2003.

CONCLUSION

Un système de traitement des GNC dilués d'oxydation chimique des SRT a été implanté avec succès à l'usine de Nexfor Papier Fraser de Thurso. Le système principal de traitement, qui consiste à mélanger les gaz contaminés avec ceux de l'évent des laveurs du blanchiment, a un coût d'opération nul par rapport à l'approche traditionnelle d'incinération de ces gaz. L'investissement en capital se ramène à des travaux de raccordement de tuyauterie, alors que des coûts importants sont impliqués lors de modifications de chaudière en vue de l'incinération des gaz contaminés, ou pire, lorsque l'usine est forcée d'acquiescer un incinérateur dédié.

Les conditions favorables à l'implantation de ces nouvelles technologies sont la présence d'un atelier de blanchiment sur le site de l'usine, ce qui est le cas de plusieurs d'entre elles, ainsi que la présence d'un épurateur alcalin au blanchiment, qui permettent de capter les vapeurs résiduelles d'oxydant dans les gaz traités par voies chimiques.

RÉFÉRENCES

- 1- FEDERAL REGISTER, Vol. 63, No. 72, US Environmental Protection Agency, 40 CFR part 63, April 15, 1998.
- 2- TAMMINEN, Ari, "Incineration of the concentrated malodorous gases in the recovery boiler", 1998 International Chemical Recovery Conference, TAPPI Proceedings, 1998, pp.783-791.
- 3- VILLARROEL, Roberto, "Incinerating NCG/HCLV in a recovery boiler without auxiliary fuel", 1998 International Chemical Recovery Conference, TAPPI Proceedings, 1998, pp.777-781.
- 4- BURGESS, Thomas L., "Chemical recovery in the alkaline pulping processes", Ch.3, 2nd edition, TAPPI PRESS, Atlanta, GA, 1991.
- 5- BOWMAN, Richard, "Wet scrubber for TRS control from a brown stock washer", 1997 Environmental Conference & Exhibit, TAPPI Proceedings, 1997, pp. 641-643.
- 6- TRAUFFER, E, "A new high efficiency, low cost TRS scavenging system", Environmental Issues and Technology in the Pulp and Paper Industry, TAPPI PRESS Anthology of Published Papers, 1991-1994, pp.691-694.
- 7- NORVALL, G. et al., "The removal of pulp mill odors by novel catalytic environmental technology", Pulp & Paper Canada, 102 (4): April 2001, T111-T113.
- 8- O'CONNOR, Brian et al., "Reduction of total reduced sulphur (TRS) from Kraft mill using residual bleach plant chlorine dioxide", 1999 International Environmental

