



MODELAGEM FENOMENOLÓGICA E EM REGIME ESTACIONÁRIO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO KRAFT

Marcos Vinicius Giro Maitam¹, Esly Ferreira da Costa Junior², Andréa Oliveira Souza da Costa²

1. Discente do Curso de Engenharia Química
(marcos.giro@yahoo.com.br)

2. Docente do Curso de Engenharia Química
UFES – Universidade Federal do Espírito Santo (CCA), Campus de Alegre, Alto
Universitário, s/n, Caixa Postal 16, Guararema, Alegre, ES, BRASIL.
CEP: 29500.000

Recebido em: 06/10/2012 – Aprovado em: 15/11/2012 – Publicado em: 30/11/2012

RESUMO

O processo de obtenção de celulose mais empregado no mundo é o *Kraft*, sendo que as principais etapas envolvidas são: produção dos cavacos; o cozimento dos cavacos no digestor, com conseqüente produção do licor preto; processamento e secagem da polpa. Uma das principais características desta rota produtiva é o emprego do licor preto como combustível. Uma vez gerado, o licor preto é levado ao ciclo de recuperação. Neste ciclo, a concentração do licor preto é aumentada empregando-se evaporadores de múltiplo efeito. Posteriormente, este fluido é queimado em caldeiras de recuperação e os sais gerados são tratados para que possam voltar ao processo. Atualmente, o licor preto é amplamente empregado como combustível nas plantas de obtenção de celulose. De acordo com dados reportados pelos profissionais da área, sua contribuição para a matriz energética das fábricas se encontra acima de 70%, podendo chegar a 100% nas plantas mais modernas. O objetivo desse estudo é propor um modelo global, em regime estacionário e fenomenológico, capaz de descrever o ciclo de recuperação *Kraft*. Neste trabalho são considerados alguns dos principais equipamentos que compõem o processo, bem como as mais importantes correntes mássicas envolvidas.

PALAVRAS-CHAVE: ciclo de recuperação Kraft, modelagem matemática fenomenológica, relações funcionais.

STEADY STATE PHENOMENOLOGICAL MODELING OF THE KRAFT RECOVERY PROCESS

ABSTRACT

The Kraft process is the most used worldwide in the cellulose extraction from wood. The main steps involved in this process are: production of wood chips; cooking of wood chips in the digester, with consequent formation of black liquor; pulp bleaching and pulp drying. One of the main features of this process is to use the black liquor as a fuel in the recovery cycle. In this cycle, the black liquor is concentrated using multiple-effect evaporators. Then this fluid is burned in the recovery boiler and the

inorganic salts are formed. These inorganic salts are treated in the causticizing system producing the white liquor, which is returned to the digester. Nowadays, the contribution of the black liquor to the energy matrix of the factories is over 70%, reaching almost 100% in the most modern plants. The goal of this study is the steady state simulation of the Kraft process through a phenomenological model to globally describe the steady state of the Kraft process through a phenomenological model. The major equipments and the most important mass flows are presented in the model.

KEYWORDS: Kraft process, mathematical modeling, functional relations

INTRODUÇÃO

O setor de papel e celulose brasileiro tem impacto expressivo para o desenvolvimento econômico nacional. Este setor movimentou U\$ 5 bilhões em exportações, o que acarretou um saldo de U\$ 3,7 bilhões na balança comercial brasileira, representando 14,4% da balança comercial nacional (BRACELPA, 2010).

A principal rota para a obtenção de celulose é a *Kraft*. A Figura 1 representa o desenho esquemático de uma planta de obtenção de celulose. Nesse processo, a polpação da madeira acontece na presença de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (FIGUEIRÊDO, 2009). Dentre as principais vantagens desse processo estão: produzir vapor para diversas operações, tais como cozimento, branqueamento e secagem, reduzindo os custos; ser capaz de produzir um licor de cozimento com composição adequada à sua reutilização e eliminar parte dos efluentes com potencial poluidor (IPT, 1988).

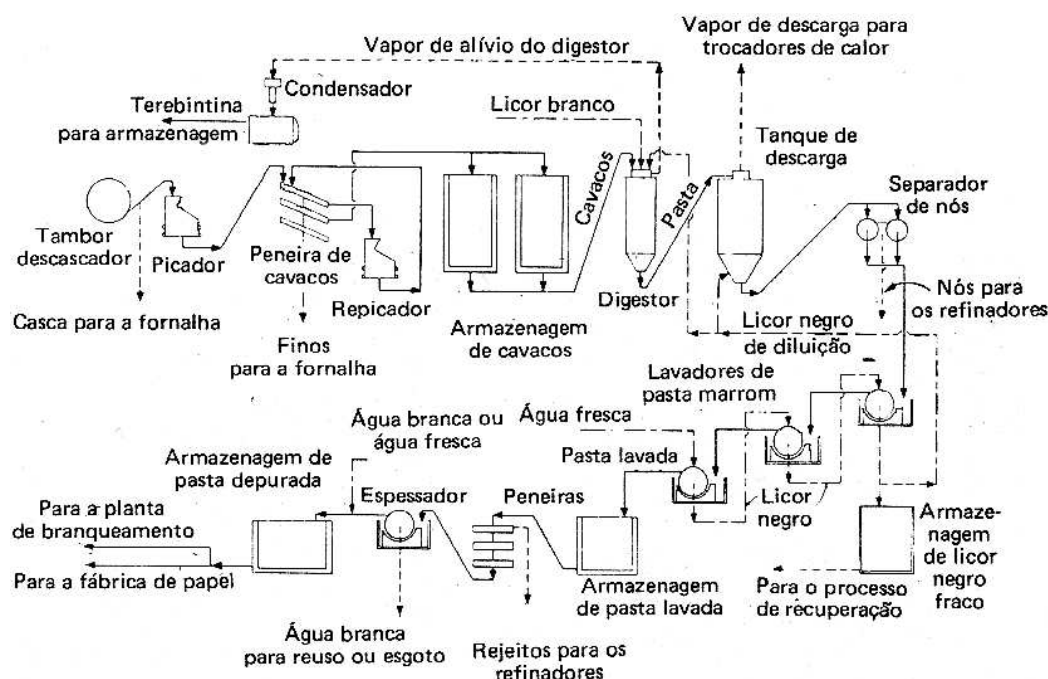


FIGURA 1: Representação esquemática da rota de produção de celulose *Kraft* (IPT, 1988)

Um fator importante no balanço econômico desse processo é a recuperação do reagente utilizado para o cozimento dos cavacos (licor branco) a partir da queima do rejeito (subproduto) do processo, chamado de licor preto. O licor preto separado da polpa contém de 95% a 98% de total de substâncias que entram no digester

(SHREVE & BRINK JR., 2008). Além disso, esse ciclo de recuperação é o principal meio de geração de energia para a indústria, fazendo com que o processo seja ecologicamente correto (COSTA, 2000). A Figura 2 representa a etapa cíclica de recuperação do reagente do processo a partir do licor preto, mostrando os principais equipamentos que compõe esse processo.

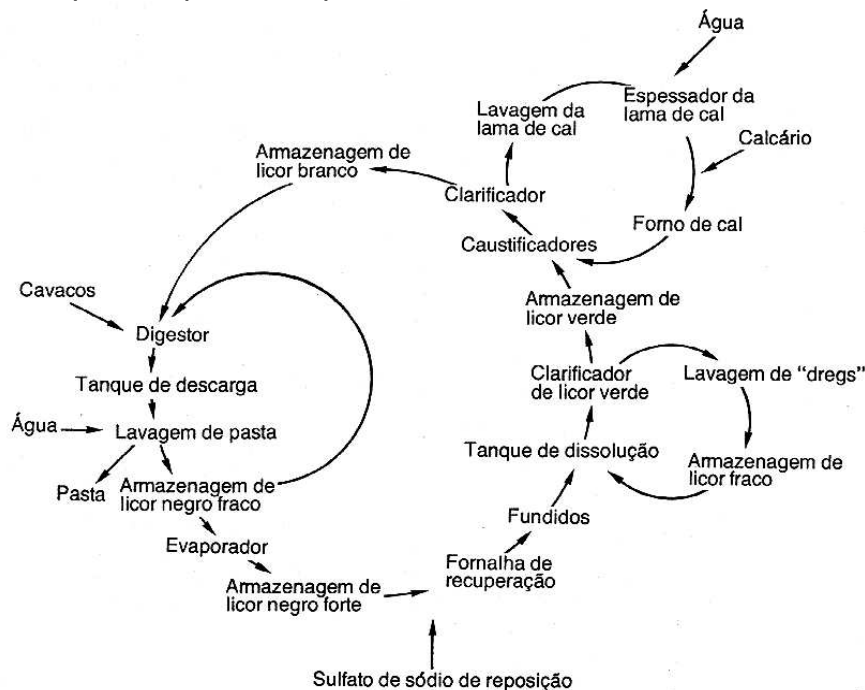


FIGURA 2: Desenho esquemático da rota de recuperação Kraft (IPT, 1988)

Dentro do ciclo de recuperação *Kraft*, o licor preto oriundo do cozimento dos cavacos no digestor, com concentração aproximada de 14 % dos sólidos, é levado aos evaporadores de múltiplo efeito para que a concentração de sólidos seja elevada para acima de 80% (COSTA, 2000).

Posteriormente esse fluido é levado para a caldeira de recuperação onde é queimado. A eficiência dessa etapa deve ser alta para que as mais importantes espécies químicas possam ser recuperadas. Essa eficiência está fortemente influenciada pela concentração de licor preto que deixa o sistema de evaporadores (COSTA & LIMA, 2003). A composição química do licor preto proveniente da CENIBRA é apresentada na Tabela 1.

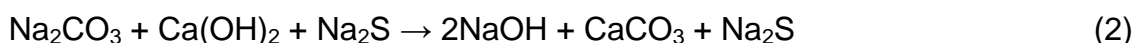
TABELA 1: Composição química elementar do licor preto (Adaptado de COSTA, 2004).

Espécies químicas no licor preto	Concentração
Carbono	36,51%
Hidrogênio	4%
Oxigênio	35,5%
Enxofre	5,6%
Sódio	21%

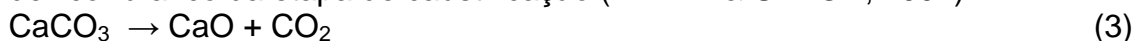
Após ser queimado o que resta no licor preto são as partículas inorgânicas

como Na₂S, Na₂CO₃, Na₂SO₄ e sais de potássio, formando o *smelt*. Além disso, são gerados gases como CO₂, SO₂, CO, CH₄, THS (*Total Reduced Sulfur*) e H₂O (COSTA, 2004; COSTA *et al.*, 2008).

Os sais inorgânicos gerados são então levados ao ciclo do cálcio. Nesta etapa o *smelt* é dissolvido gerando uma solução denominada licor verde. No sistema de caustificadores o cal adicionado é dissolvido em água para a formação de Ca(OH)₂ com liberação de 270 kcal/Kg de CaO (Equação 1). O produto gerado reage então com o Na₂CO₃, presente no *smelt*, para ser convertido em NaOH (Equação 2), principal componente do licor branco de cozimento de cavacos, fechando dessa forma o ciclo de recuperação (FIGUEIRÉDO, 2009).



O CaCO₃ formado na reação de caustificação (Equação 2) é separado do licor branco e lavado antes de ser submetido à calcinação no forno de cal. No forno é então submetido a altas temperaturas para ser realizada uma reação de decomposição (Equação 3) objetivando recuperar o CaO utilizado para a formação de licor branco da etapa de caustificação (MINER & UPTON, 2002).



O objetivo desse trabalho é propor um modelo matemático fenomenológico, em estado estacionário, capaz de descrever balanços de massa das principais correntes do processo de recuperação *Kraft*.

METODOLOGIA

Para o desenvolvimento desse estudo a metodologia proposta inicialmente consiste na realização de balanços de massa que descrevem os equipamentos que compõem a etapa de recuperação da rota *Kraft*. Além disso, são consideradas relações funcionais que descrevem propriedades específicas de espécies químicas presentes na etapa de recuperação *Kraft*, tais como: sais inorgânicos, licor preto e água.

O modelo resultante é a junção de todas as relações matemáticas oriundas dos balanços de massa e de todas as relações funcionais adicionais, para todos os equipamentos mencionados na Figura 3. Ou ainda, na Figura 3 é apresentado um diagrama de blocos representativo do modelo proposto. No item nomenclatura são especificados os significados de cada simbologia adotada para as variáveis de processo consideradas no modelo.

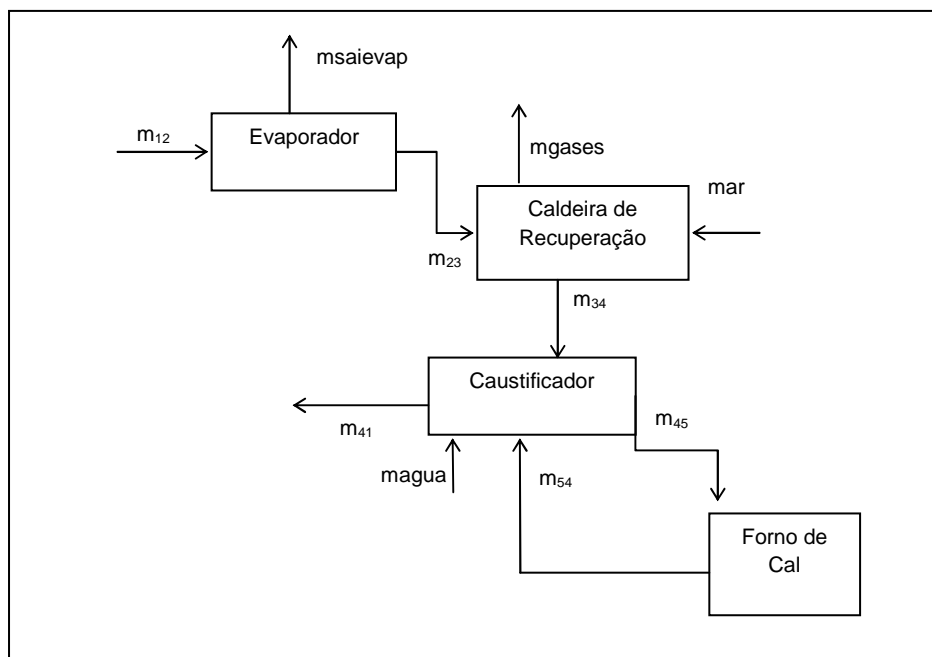


FIGURA 3: Diagrama de blocos do processo de recuperação *Kraft*.

A solução do modelo é obtida empregando-se o programa comercial Mathcad. Por ser um modelo aberto, o usuário tem a liberdade de modificar as relações, adaptando-as a uma nova realidade operacional, bem como interpretar e quantificar a influência que alterações nas correntes afetam o rendimento do processo.

O efetivo desenvolvimento deste trabalho (proposta de relações matemáticas, busca por condições operacionais reais, solução do modelo e análise dos resultados obtidos) foi realizado entre os anos de 2011 e 2012.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As principais relações (balanços de massa) que compõe o modelo são apresentadas pelas Equações (4) a (14).

$$m_{23} = \frac{m_{12} * x_{12}}{x_{23}} \quad (4)$$

$$m_{341} = \frac{ef * m_{23} * xs * MM1_0}{MM_3} \quad (5)$$

$$m_{342} = \frac{(1 - ef) * m_{23} * xs * MM1_1}{MM_3} \quad (6)$$

$$m_{343} = \frac{MM1_2 * [m_{23} * xna - \frac{2 * m_{341} * MM_4}{MM1_0} - \frac{2 * m_{342} * MM_4}{MM1_1}]}{2 * MM_4} \quad (7)$$

$$mar = MM_0 * \left(\frac{(1 + exar) * \left(2 * \frac{m_{23} * xc}{MM_0} + \frac{m_{343}}{MM1_2} + 4 * \frac{m_{342}}{MM1_1} + \frac{m_{23} * xh}{2 * MM_2} - \frac{m_{23} * xo}{2 * MM_5} \right)}{2 * xoar} \right) \quad (8)$$

$$m_{411} = 2 * \left[1 - \frac{80 * (1 - efcaust)}{80 - 27 * efcaust} \right] * n_{343} \quad (9)$$

$$m_{412} = \frac{80 * (1 - efcaust)}{80 - 27 * efcaust} * n_{343} \quad (10)$$

$$m_{45} = \left[1 - \frac{80 * (1 - efcaust)}{80 - 27 * efcaust} \right] * n_{343} \quad (11)$$

$$m_{541} = (m_{45} * efcal) * (MM_5) \quad (12)$$

$$m_{542} = (m_{45} * efcal) * (MM_0 + 2 * MM_3) \quad (13)$$

$$m_{543} = m_{45} * (1 - efcal) * (MM_6) \quad (14)$$

Com o objetivo de testar o modelo proposto, foram consideradas condições operacionais reais que descrevem o estado estacionário de uma planta industrial de obtenção de celulose (FIGUEIRÊDO, 2009; COSTA, 2004; COSTA, 2000), instalada no estado de Minas Gerais. Em todas as simulações realizadas, o modelo proposto foi capaz de reproduzir o comportamento esperado para o sistema. Neste trabalho, optou-se por apresentar o desempenho do modelo quando a vazão de licor preto diluído (m_{12}) foi alterada de seu valor nominal, empregando desvios entre -20% e +20%. O efeito desta modificação em diferentes variáveis do sistema foi analisado (Figuras 4 a 7).

Os resultados apresentados na Figura 2 evidenciam que a demanda da caldeira de recuperação por ar (m_{ar}) se comporta de maneira linear, ou seja, quanto maior a vazão de licor preto diluído (m_{12}), maior é esta demanda.

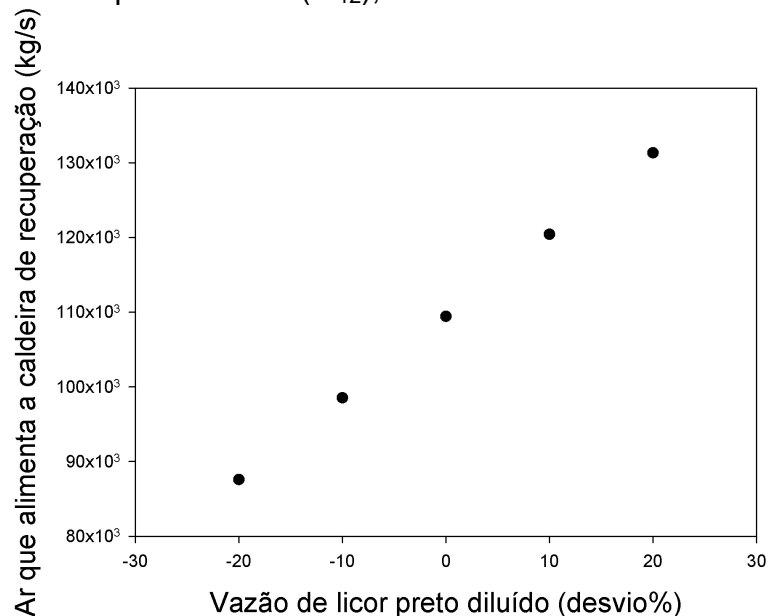


FIGURA 4: Impacto das alterações na vazão de licor preto diluído na vazão de ar que alimenta a caldeira de recuperação (valor nominal da vazão de licor preto diluído = 103000 kg/s)

O efeito da modificação da vazão de licor preto diluído (m_{12}) na vazão de saída de Na_2S (m_{341}), Na_2SO_4 (m_{342}) e Na_2CO_3 (m_{343}), na forma de *smelt*, é apresentado na Figura 3.

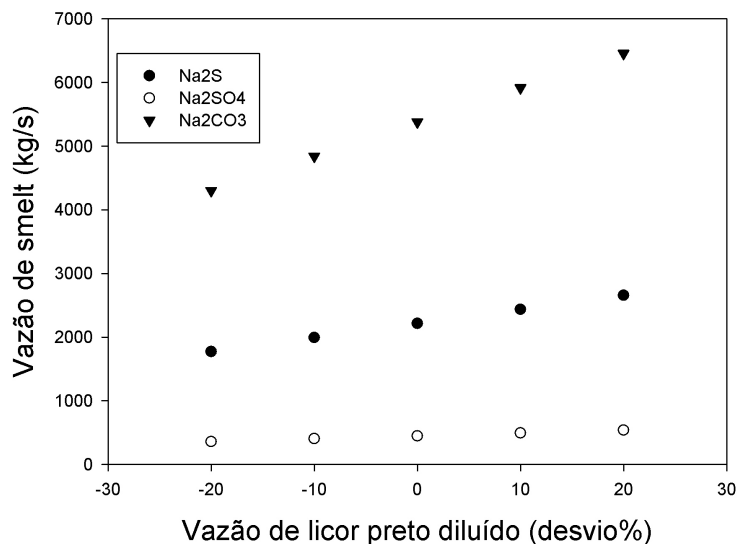


FIGURA 5: Impacto das alterações na vazão de licor preto diluído na vazão de *smelt* (valor nominal da vazão de licor preto diluído = 103000 kg/s)

A simulação do comportamento de saída de Na_2CO_3 (m_{412}), CaCO_3 (m_{45}) e NaOH (m_{411}) do sistema de caustificadores, frente a alterações em m_{12} (Figura 4) comprova que um aumento na vazão de licor preto diluído provoca um aumento na vazão de saída do sistema de caustificadores.

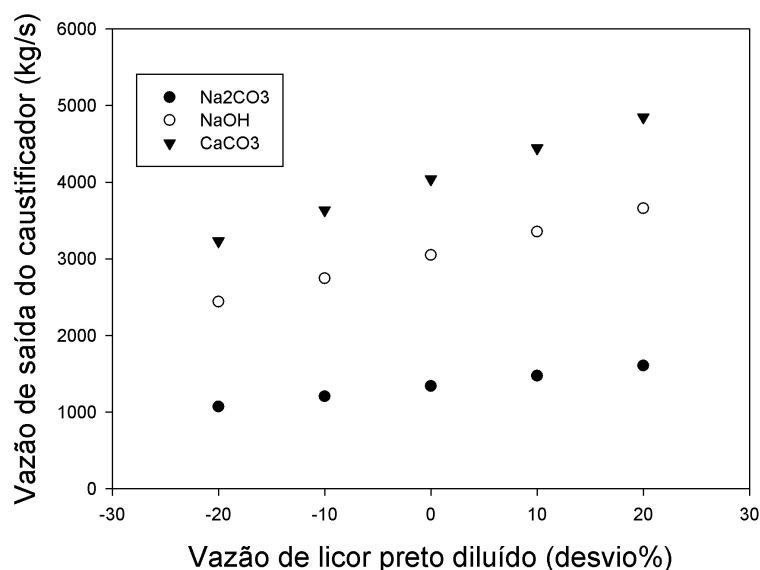


FIGURA 6: Impacto das alterações na vazão de licor preto diluído na vazão de saída do sistema de caustificadores (valor nominal da vazão de licor preto diluído = 103000 kg/s)

Finalmente, foi analisado impacto da alteração do valor nominal da corrente de entrada de licor preto diluído (m_{12}) na na vazão de saída de CaO (m_{541}), CO₂ (m_{542}) e CaCO₃ (m_{543}) do forno de cal .

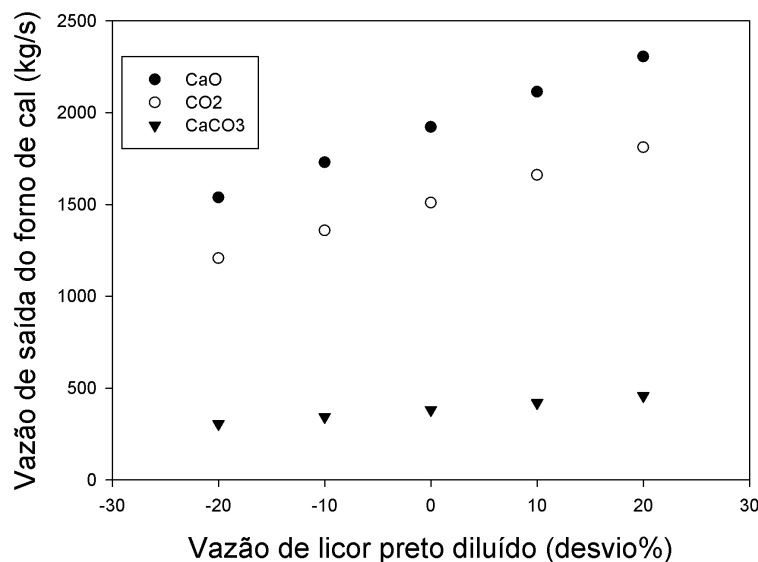


FIGURA 7: Impacto das alterações na vazão de licor preto diluído na vazão de saída do forno de cal (valor nominal da vazão de licor preto diluído = 103000 kg/s)

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que o modelo é capaz de produzir satisfatoriamente o comportamento estático do sistema. Ou seja, quando modificações são realizadas nas variáveis de entrada do modelo os resultados simulados reproduzem o comportamento linear esperado.

É importante destacar que os valores nominais adotados reproduzem uma condição operacional próxima ao observado na indústria de obtenção de celulose.

Sugere-se que em trabalhos futuros sejam considerados, além dos balanços mássicos, os balanços energéticos para os equipamentos. Desta forma, serão acrescentadas não linearidades significativas ao modelo matemático resultante.

NOMENCLATURA

ef	Eficiência de redução	[-]
efcal	Eficiência de calcinação	[-]
efcaust	Eficiência de caustificação	[-]
exar	Excesso de ar que entra na caldeira de recuperação	[-]
m ₁₂	Corrente de entrada de licor preto diluído no evaporador	[kgs ⁻¹]
m ₂₃	Corrente de saída do sistema de evaporadores	[kgs ⁻¹]
m ₃₄₁	Corrente de saída de Na ₂ S da caldeira de recuperação	[kgs ⁻¹]
m ₃₄₂	Corrente de saída de Na ₂ SO ₄ da caldeira de recuperação	[kgs ⁻¹]
m ₃₄₃	Corrente de saída de Na ₂ CO ₃ da caldeira de recuperação	[kgs ⁻¹]
m ₄₁₁	Corrente de saída de NaOH do sistema de caustificadores	[kgs ⁻¹]
m ₄₁₂	Corrente de saída de Na ₂ CO ₃ do sistema de caustificadores	[kgs ⁻¹]
m ₄₅	Corrente de saída de CaCO ₃ do sistema de caustificadores	[kgs ⁻¹]
m ₅₄₁	Corrente de saída de CaO do forno de cal	[kgs ⁻¹]
m ₅₄₂	Corrente de saída de CO ₂ do forno de cal	[kgs ⁻¹]
m ₅₄₃	Corrente de saída de CaCO ₃ do forno de cal	[kgs ⁻¹]
m _{agua}	Corrente mássica de água que entra no caustificador	[kgs ⁻¹]
m _{ar}	Corrente de entrada de ar na caldeira de recuperação	[kgs ⁻¹]
m _{gases}	Corrente mássica de gases que sai da caldeira de recuperação	[kgs ⁻¹]
MM ₀	Massa molar do carbono	[kgmol ⁻¹]
MM ₁	Massa molar do hidrogênio	[kgmol ⁻¹]
MM ₁₁	Massa molar do Na ₂ SO ₄	[kgmol ⁻¹]
MM ₁₀	Massa molar do Na ₂ S	[kgmol ⁻¹]
MM ₃	Massa molar do oxigênio	[kgmol ⁻¹]
MM ₄	Massa molar do sódio	[kgmol ⁻¹]
MM ₅	Massa molar do CaO	[kgmol ⁻¹]
MM ₆	Massa molar do CaCO ₃	[kgmol ⁻¹]
msaievap	Corrente mássica de água que sai do evaporador	[kgs ⁻¹]
x ₁₂	Composição de sólidos da corrente de entrada de licor preto diluído do sistema de evaporadores	[-]
x ₂₃	Composição de sólidos da corrente de saída de licor preto concentrado do sistema de evaporadores	[-]
xc	Composição de carbono no licor preto	[-]
xh	Composição de hidrogênio no licor preto	[-]
xn	Composição de nitrogênio no licor preto	[-]
xo	Composição de oxigênio no licor preto	[-]
xoar	Composição de oxigênio na corrente de entrada de ar na caldeira de recuperação	[-]
xs	Composição de enxofre no licor preto	[-]

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRACELPA, 2010, **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL**. Disponível em: < <http://www.bracelpa.org.br> >.

COSTA, A. O. S, da COSTA Jr., E. F., RIBEIRO, J. C. T., SILVA, W.L. *Reduction Efficiency Prediction of CENIBRA's Recovery Boiler by Direct Minimization of Gibbs Free Energy*. Brazilian **Journal of Chemical Engineering**, v.25, p. 603-611, 2008

COSTA, A. O. S, LIMA E. L. *Modelling and Control of an Industrial Multiple-Effect Evaporator System*. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.81, p. 1-9, 2003.

COSTA, A.O.S. **Alternativas para o controle de um sistema de evaporadores de múltiplo efeito**. Tese (mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

COSTA, A.O.S. **Descrição matemática da caldeira de recuperação Kraft**. Tese (doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

FIGUEIRÊDO, L.S. **Modelagem matemática do estado estacionário de um real sistema de caustificação de uma fábrica de celulose**. Dissertação (mestrado em Engenharia Industrial). Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2009

IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. *Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. São Paulo, 1988.

MINER, R. , UPTON, B. *Methods for estimating greenhouse gas emissions from lime kilns at Kraft pulp mills*. **Energy** ,p. 729-738, 2002.

SHREVE, R. N.; BRINK Jr., A., J. **Indústria de processos químicos**. Editora Guanabara Koogan S.A, Rio de Janeiro - RJ, 2008.