



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA SEÇÃO DE UMA UNIDADE DE LIXIVIAÇÃO
DE CINZAS DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO DE UMA INDÚSTRIA DE
CELULOSE**

Autor: Filipe Oliveira de Magalhães Costa

Orientador: Prof. Dr. Edson Cordeiro do Valle

Porto Alegre, Dezembro de 2018

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo.....	iii
Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	v
Lista de Siglas e Abreviaturas:	vi
1-Introdução.....	1
2-Objetivos.....	3
2.1- Objetivos específicos.....	3
3- Revisão bibliográfica	3
3.1- Descrição do processo de obtenção de celulose	3
3.2- Princípio de funcionamento do sistema de <i>ash leaching</i>	5
3.3-Problemas relacionados aos cloretos e potássio	7
3.4- Análise de processos e modelagem matemática	7
3.5- Estudos na literatura sobre o sistema de <i>ash leaching</i>	8
3.6-Dificuldades no monitoramento do sistema	8
4- Materiais e métodos.....	9
4.1- Reestruturação do fluxograma de processo	10
4.2- Propriedades físico-químicas.....	11
4.3- Equacionamento.....	12
5- Resultados.....	16
5.1- Considerações finais	25
6- Conclusões	25
7- Referências bibliográficas	27

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por ter me concedido tantas bênçãos, ter me capacitado e me dado forças nos momentos difíceis.

Agradeço aos meus pais, Sr. Denilson e Sr^a. Uleidimar, por todo amor, carinho e dedicação. Por sempre me apoiarem e me ensinarem sobre os mais diversos assuntos, ética, respeito, caráter e amor.

Agradeço a minha noiva, e em breve esposa, Yasmin, por todo amor, compreensão, por me apoiar nos momentos difíceis e sempre ter uma palavra de incentivo e força quando precisei.

Agradeço aos meus irmãos, Guilherme e Débora, por sempre me acompanharem, me apoiarem e pela convivência diária.

Agradeço ao professor Edson Cordeiro do Valle pela orientação, pela paciência e por todos os ensinamentos.

Agradeço a CMPC Celulose Riograndense pelo estágio, pelos dados concedidos, por todo apoio da sua equipe de projetos especiais que me acolheu com muito carinho, respeito e profissionalismo.

Meus agradecimentos pessoais ao Sr. Otemar Alencastro, gerente de projetos especiais na CMPC Celulose Riograndense, por ter me dado liberdade para desenvolver meu trabalho na empresa, me dando todo apoio necessário e acreditando no meu potencial, isto foi essencial para meu desenvolvimento profissional.

Resumo

No processo de queima de licor preto na caldeira de recuperação de uma indústria de celulose é gerada uma grande quantidade de cinzas. Por ter um grande teor de sódio, agente ativo no processo de produção, e por questões ambientais, as cinzas devem ser reintroduzidas no processo. Porém, antes de fazer a reintrodução, elas devem passar por um processo de lixiviação, para remover Cl^- (Cloretos) e K^+ (Potássio), principalmente cloreto de sódio e cloreto de potássio, já que esses compostos são danosos para os equipamentos, e geram incrustações e corrosão na caldeira de recuperação. No caso da CMPC Celulose Riograndense o sistema de *ash leaching* é o responsável por esse processo de lixiviação. Há uma dificuldade de monitorar a eficiência de remoção de cloretos e potássio, pois as análises de laboratório necessárias para tal acompanhamento são realizadas apenas uma vez por semana. Como uma alternativa para auxiliar no monitoramento de eficiência foi elaborado um modelo dinâmico seguido da simulação dinâmica do primeiro estágio de lixiviação com o objetivo de prever a concentração de NaCl e KCl nas correntes do sistema, utilizando o simulador de processos EMSO. O modelo gerado conseguiu prever bem as frações de cloreto de sódio e cloreto de potássio na corrente de rejeito do 1º estágio (erros relativos na ordem de 10 e 20% respectivamente). Para a fração desses sais na corrente de sólidos lixiviados do 1º estágio o modelo apresentou erros relativos maiores, na ordem de 40 a 50%. Além disso, foram realizados distúrbios nas variáveis de entrada e o modelo conseguiu descrever bem o comportamento e as tendências do sistema, o que leva a conclusão de que ele pode ser usado para o acompanhamento do processo.

Palavras chave: Lixiviação de cinzas, *ash leaching*, caldeira de recuperação, simulação.

Lista de Figuras

Figura 1- Produção brasileira de celulose e papel. Fonte: Ibá (2017).....	1
Figura 2- Visão geral do processo de obtenção de celulose. Fonte: Castro (2009).....	2
Figura 3- Visão geral do processo de obtenção de celulose. Fonte: Moraes et al. (2014).....	5
Figura 4-Visão geral do sistema. Fonte: Autor.....	6
Figura 5-Centrífugas do sistema de <i>ash leaching</i> . Fonte: Autor.	6
Figura 6- Entradas e Saídas de Cl, K e Na. Fonte: Autor.	8
Figura 7- Layout original do 1° estágio. Fonte: Autor.....	10
Figura 8- Layout modificado. Fonte: Autor.....	11
Figura 9- <i>Mixer</i> de 4 portas. Fonte: Autor.....	13
Figura 10- Tanque de <i>leaching</i> 1. Fonte: Autor.	13
Figura 11- <i>Mixer</i> de 2 portas. Fonte: Autor.	15
Figura 12- Vazão de água pura (kg/h) para o tanque de <i>leaching</i> 1 ao longo do tempo (tempo em segundos). Fonte: Autor.	19
Figura 13- Vazão de rejeito do 1° estágio (kg/h) para o tanque de <i>leaching</i> 1 ao longo do tempo (tempo em segundos). Fonte: Autor.	19
Figura 14- Fração de NaCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.	19
Figura 15- Fração de KCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.	20
Figura 16- Fração de NaCl na corrente de rejeito 1 (Base seca). Fonte: Autor.....	20
Figura 17- Fração de KCl na corrente de rejeito 1 (Base seca). Fonte: Autor.....	20
Figura 18- Vazão de cinzas (kg/h) para o tanque de <i>leaching</i> 1 ao longo do tempo (tempo em segundos). Fonte: Autor.....	21
Figura 19- Fração de NaCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.	22
Figura 20- Fração de KCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.	22
Figura 21- Temperatura (K) do tanque de <i>leaching</i> 1. Fonte: Autor.....	22
Figura 22- Fração de sólidos na corrente de sólidos 1 ao longo do tempo (tempo em segundos). Fonte: Autor.....	24
Figura 23- Fração de NaCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.	24
Figura 24- Fração de KCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.	24

Lista de Tabelas

Tabela 1- Estudos sobre o sistema de <i>ash leaching</i>	8
Tabela 2- Compostos presentes no sistema em estudo	10
Tabela 3- Propriedades físico-químicas dos compostos.....	12
Tabela 4- Solubilidade dos compostos.....	12
Tabela 5- Condições operacionais nos pontos de validação	16
Tabela 6- Comparação resultados das simulações com os dados industriais	17
Tabela 7- Condições operacionais no primeiro teste	18
Tabela 8- Condições operacionais no segundo teste	21
Tabela 9- Temperatura das correntes de alimentação	23
Tabela 10- Condições operacionais no terceiro teste	23

Lista de Siglas e Abreviaturas:

F: Vazão Mássica;

SS: Teor de sólidos secos;

Cp: Calor específico;

x (i): Fração mássica do componente i;

T: Temperatura;

Cp_{comp(i)}: Calor específico do componente i;

Mt (i): Massa total do componente i;

M_{Liq} (i): Massa do componente i na fase líquida;

M_{Sol} (i): Massa do componente i na fase sólida;

Mt_Liq: Massa total da fase líquida;

Mt_Solid: Massa total da fase sólida;

x_{liq}: Fração mássica do componente i na fase líquida;

x_{Sol}: Fração mássica do componente i na fase sólida;

Cp_{tank}: Calor específico da mistura do interior do tanque;

T_Tank: Temperatura no interior do tanque;

kg: Quilograma;

h: Hora;

°C: Graus Celsius.

1-Introdução

Segundo o Ministério de Minas e Energia do Brasil (MME, 2018) o setor de celulose e papel tem grande representatividade na economia brasileira e mundial, já que gera grande aporte de receitas, apresenta elevados investimentos e por ter impacto expressivo em vários outros setores da economia que estão diretamente ligados a sua cadeia produtiva.

Em seu relatório anual publicado no ano de 2017 a associação IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores) afirma que a produção brasileira de celulose, considerando-se os processos químicos de fibra curta e longa e pasta de alto rendimento, foi cerca de 18,8 milhões de toneladas no ano de 2016, alta de 8,1% quando comparada com o ano de 2015. Já a produção brasileira de papel no ano de 2016 foi de 10,3 milhões de toneladas, queda de 0,2% quando comparada com o ano anterior. A Figura 1 mostra o que foi descrito:

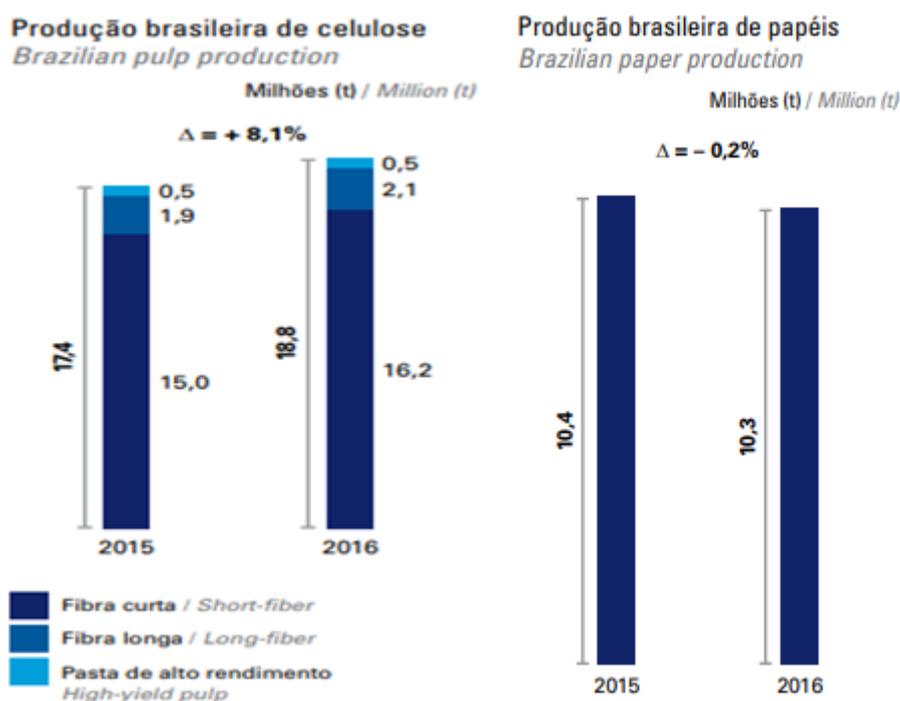


Figura 1- Produção brasileira de celulose e papel. Fonte: Ibá (2017).

No mesmo relatório, a associação Ibá afirma que em 2016 a receita oriunda de exportações do setor de árvores plantadas (que engloba celulose e papel) foi de US\$ 8,9 bilhões. Esse setor também foi responsável pela geração de R\$ 11,4 bilhões em tributos federais e empregou diretamente 510 mil pessoas.

Apenas para contextualizar e facilitar o desenvolvimento do trabalho será mostrado na Figura 2 uma visão geral do processo industrial de obtenção de celulose (o processo será melhor descrito ao longo do trabalho):

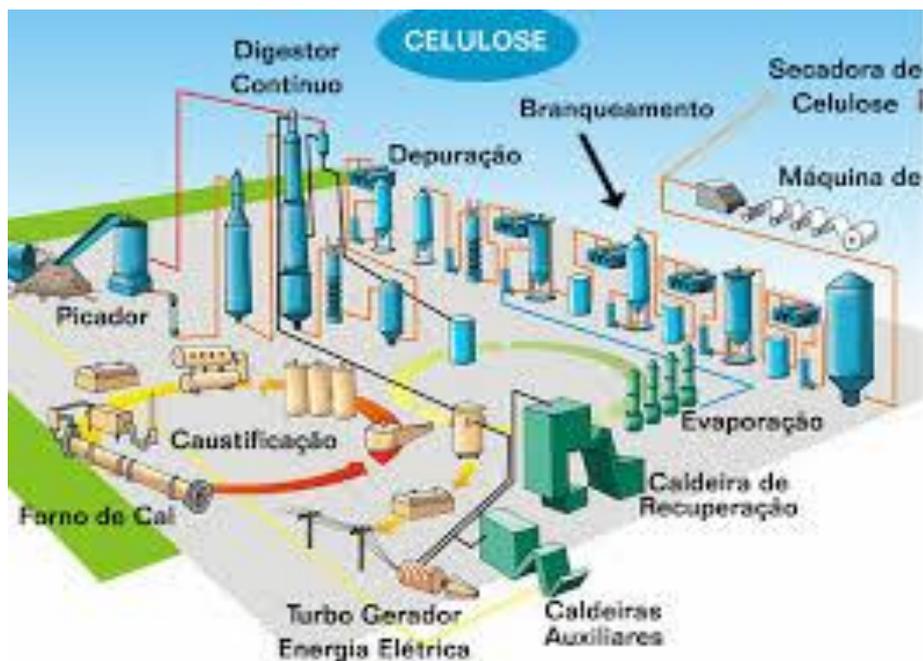


Figura 2- Visão geral do processo de obtenção de celulose. Fonte: Castro (2009).

Do ponto de vista de produção, a crescente demanda por reduzir custos e diminuir impactos ambientais nos processos industriais, leva a busca da integração entre sistemas de diversas áreas do parque industrial (FREITAS et al.; 2014)

Nesse contexto, para a indústria de celulose, surge a demanda de aproveitar as cinzas da caldeira de recuperação, visto que estas têm um elevado teor de sódio (agente ativo no processo de produção, com custo elevado) e que se forem purgadas e colocadas fora do processo necessitam de disposição adequada.

Porém, ao integrar processos surgem alguns problemas, nesse caso específico o aumento da concentração de elementos não processuais (NPE'S), que geram danos aos equipamentos e podem prejudicar a produção, principalmente Cl^- (Cloretos) e K^+ (Potássio), sendo necessário retirá-los do processo de alguma forma (HAMAGUCHI & VAKKILAINEN; 2010).

Para essa demanda que surge o sistema de lixiviação de cinzas, ou *ash leaching*, responsável por remover o máximo de cloretos e potássio com o mínimo de perdas de sódio.

Em geral, cloretos e potássio entram no processo pela madeira, pelo sistema de tratamento de água, que usa compostos de cloro em algumas etapas do tratamento, e em alguns outros casos por impurezas nos químicos usados no processo de produção.

Os dados para o presente estudo foram cedidos pela CMPC Celulose Riograndense. O autor desse trabalho foi estagiário nessa empresa no ano de 2017 e 2018 e teve como uma

das atividades acompanhar o sistema de *ash leaching* e analisar o impacto do mesmo na fábrica.

Um grande desafio nesse referido sistema é monitorar a eficiência de remoção de cloretos e potássio. Na empresa que cedeu os dados para a realização deste trabalho, as análises laboratoriais necessárias para monitoramento da eficiência são realizadas apenas uma vez por semana e levam um tempo considerável para serem concluídas (devido ao procedimento experimental). Sendo assim, quando os dados são divulgados pelo laboratório eles já não representam mais a realidade do sistema, o que gera demora na tomada de ações operacionais e dificuldades de determinar a real eficiência do sistema.

Visto isso, surge a necessidade de criar alternativas que possibilitem o monitoramento online das concentrações de cloretos e potássio nas diversas correntes do sistema, para que assim a eficiência de remoção seja calculada.

Para tal, uma solução é gerar modelos e a partir disso criar um simulador online que viabilize a realização de tal monitoramento.

2-Objetivos

Este trabalho tem por objetivo modelar e simular o 1º estágio do sistema de lixiviação de cinzas (*ash leaching*) da caldeira de recuperação de uma indústria de obtenção de celulose, para prever a concentração dos compostos de cloro e potássio nas diversas correntes deste sistema.

2.1- Objetivos específicos

- Validar os modelos por meio da comparação dos resultados obtidos nas simulações com os observados nos dados industriais;
- Analisar o comportamento dinâmico do modelo por meio de distúrbios nas variáveis de entrada;
- Prever a fração de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) nas correntes de sólidos e rejeito do 1º estágio do sistema de lixiviação de cinzas;

3- Revisão bibliográfica

3.1- Descrição do processo de obtenção de celulose

O processo de obtenção de celulose envolve um número grande de operações unitárias, inúmeras variáveis e subprocessos. A seguir será feita uma descrição geral e resumida do processo (linha de fibras) e depois uma breve descrição do ciclo de recuperação (onde está inserido o sistema de *ash leaching*):

A etapa industrial da produção de celulose começa quando a madeira chega à fábrica e então é lavada, descascada (algumas toras ainda chegam com casca) e encaminhada ao picador, onde as toras serão picadas e transformadas em pequenos cavacos. Os cavacos passam por uma série de peneiras, são selecionados e seguem para área de cozimento, onde são alimentados em um reator de impregnação prolongada (IMPBIN) e em seguida são encaminhados para o digestor, onde se processa o cozimento da madeira na presença do licor de cozimento (Licor Branco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$)).

Do digestor é extraído a polpa marrom e o licor preto. A polpa é encaminhada para a depuração, onde será lavada e depurada, e o licor preto segue para o ciclo de recuperação, onde é feita a recuperação dos químicos usados no cozimento (MENESES; 2005). Feita a depuração, a polpa marrom segue para o branqueamento, será branqueada e enviada para uma torre de estocagem, que alimenta o setor de secagem. A polpa branqueada passa por uma depuração no setor de secagem e é então alimentada nas mesas secadoras, onde será seca, enfardada e estocada para o transporte aos clientes da empresa.

Vale ressaltar que a maior parte dos químicos utilizados no cozimento são recuperados e reutilizados, o que dá ao processo uma grande vantagem econômica e ambiental (FIGUEIRÊDO; 2009). A seguir será feita uma breve descrição do ciclo de recuperação de químicos:

O licor preto contém grande parte dos químicos que foram alimentados no licor de cozimento, eles apenas estão expressos como outros compostos, mas podem e são recuperados. Além de ter uma apreciável quantidade de matéria orgânica (fonte de energia), por isso o interesse em recuperá-lo.

O processo de recuperação se inicia quando o licor preto é extraído do digestor e encaminhado para o setor de evaporação, onde passa por uma série de evaporadores de múltiplo efeito para aumentar o teor de sólidos do mesmo. Esse licor é então enviado à caldeira de recuperação, onde a parte orgânica é queimada e uma parcela da parte inorgânica é reduzida e recuperada (Na_2SO_4 é reduzido à Na_2S). Os sais inorgânicos fundidos formam o *smelt*, que deixa a caldeira e cai no tanque de dissolução, onde é diluído e dá origem ao que se chama de licor verde. O licor verde ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$) é enviado para a caustificação, onde reagirá com a cal (oriunda do forno de cal) e formará o licor branco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$), que é enviado novamente ao digestor. As cinzas geradas na queima do licor preto são arrastadas pelos gases de combustão e captadas pelos precipitadores eletrostáticos, como elas tem um alto teor de sódio (agente ativo do processo) são misturadas com o licor preto e reintroduzidas no processo. Porém, antes de serem misturadas com o licor, parte das cinzas são encaminhadas para o sistema *ash leaching* (descrito a seguir) onde passam por um tratamento

para remover cloretos e potássio. A Figura 3 mostra ilustrativamente uma visão geral do processo de produção de celulose:

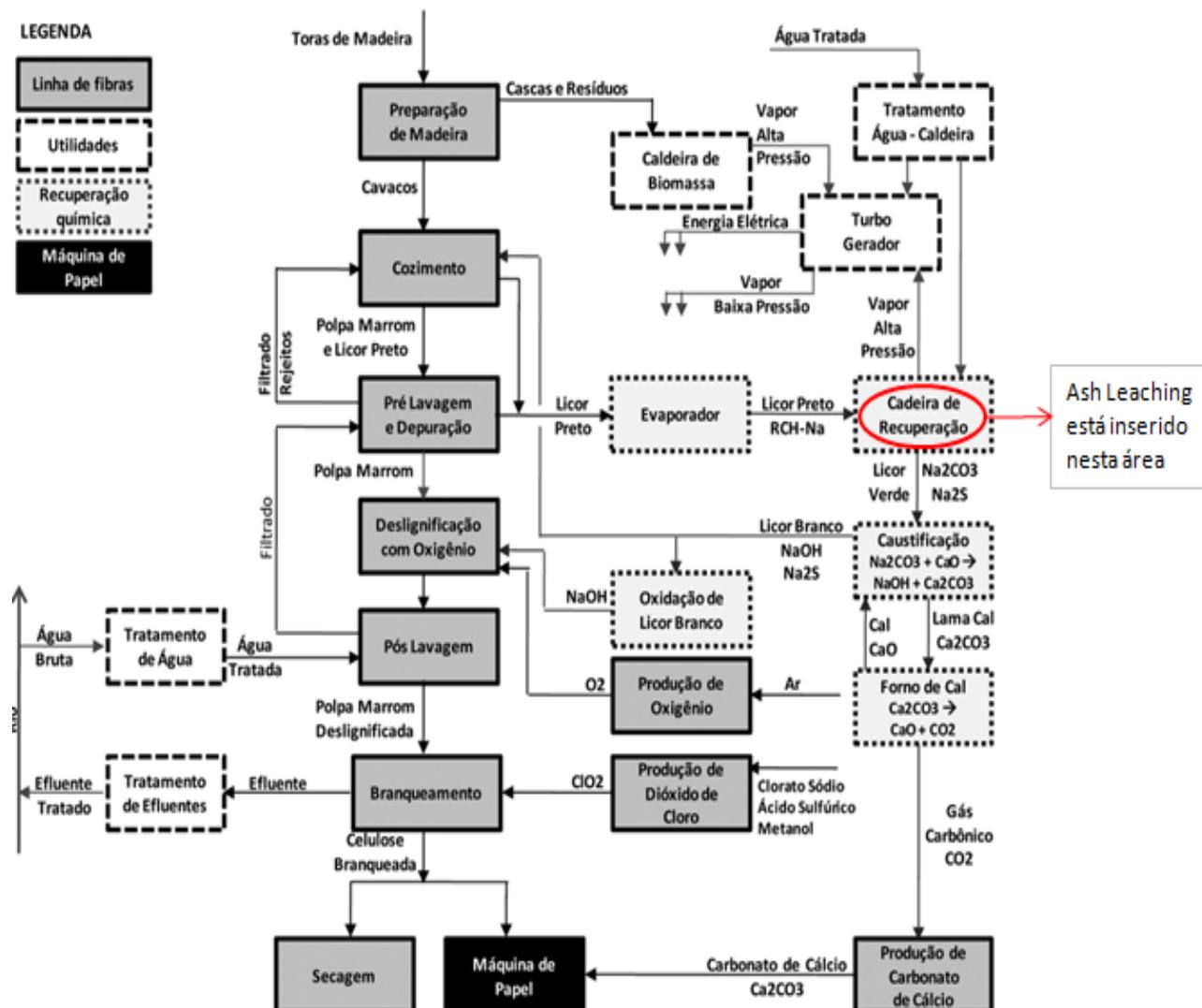


Figura 3- Visão geral do processo de obtenção de celulose. Fonte: Moraes et al. (2014).

3.2- Princípio de funcionamento do sistema de *ash leaching*

O princípio de funcionamento do sistema de lixiviação de cinzas (*ash leaching*) é baseado na diferença de solubilidade dos sais em água. Já que em determinadas condições de temperatura, pH e concentração, os sais de sódio (principalmente Na_2SO_4) são menos solúveis que os cloretos e sais de potássio. Sendo assim, a maior parte do sódio continua sólido enquanto grande parte do cloreto e potássio serão solubilizados e retirados do sistema (HAMAGUCHI & VAKKILAINEN; 2010).

O sistema de *ash leaching* implantado na linha 2 da CMPC unidade de Guaíba funciona em dois estágios e está localizado no prédio da caldeira de recuperação. No primeiro estágio, as cinzas vindas dos precipitadores eletrostáticos da caldeira são encaminhadas via

transportador de cinzas para o primeiro tanque de lavagem, onde é feita a primeira etapa de lixiviação. A lama formada segue para as centrífugas, para se fazer a separação sólido-líquido. O rejeito da centrífuga vai para um tanque de rejeitos aonde parte recircula no sistema e parte vai para o tratamento de efluentes. Os sólidos vão para o segundo estágio, onde caem em outro tanque de lavagem e são lixiviados mais uma vez. A lama formada nesse tanque segue para outra centrífuga, onde é feita a separação novamente. Os sólidos vão para o tanque de mistura, onde serão misturados com o licor preto e encaminhados para o setor de evaporação, e o rejeito desse segundo estágio recircula no sistema e é usado nos tanques de lavagem. Esse processo pode ser visto de forma ilustrativa na Figura 4:

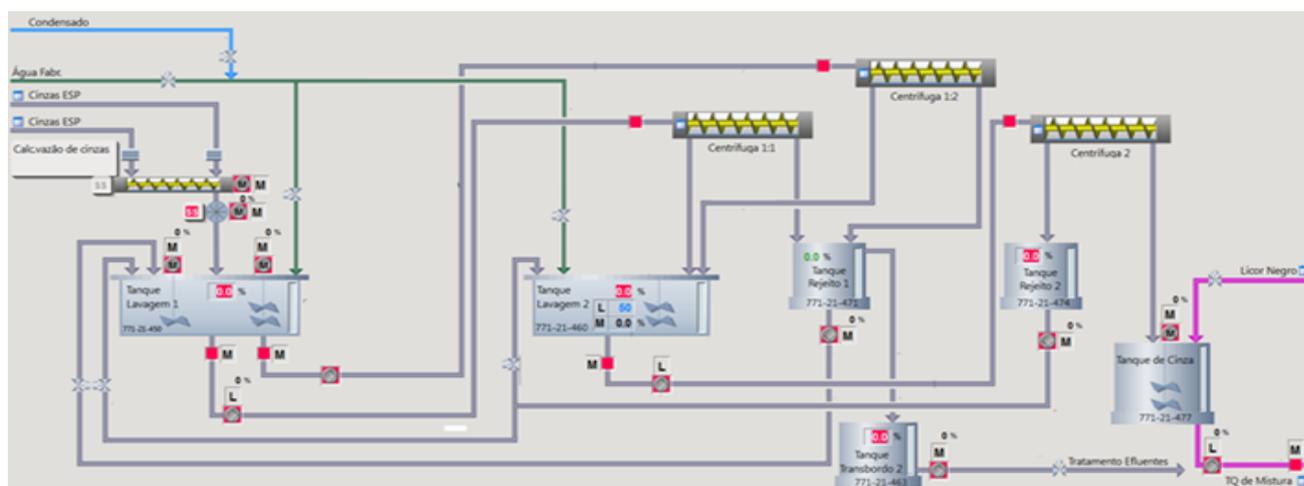


Figura 4-Visão geral do sistema. Fonte: Autor.

A Figura 5 mostra as centrífugas do sistema de *ash leaching* instalado na linha 2:



Figura 5-Centrífugas do sistema de *ash leaching*. Fonte: Autor.

3.3-Problemas relacionados aos cloretos e potássio

Depósitos ricos em cloretos podem gerar severos problemas de corrosão nos tubos do superaquecedor e em outros locais da caldeira de recuperação. A deposição de cloreto alcalino além da corrosão gera obstruções, sendo necessária a constante sopragem dos tubos e em casos mais severos, a parada não programada da caldeira para limpeza, o que gera perdas financeiras.

Segundo Hiner et. al. (2000), em um estudo de caso realizado após a instalação de precipitadores de alta eficiência em duas fábricas, a reciclagem das cinzas (sem tratamento) aumentou as quantidades de cloretos e potássio reintroduzidos no licor. Nas duas unidades ocorreu maior frequência de lavagens, menor disponibilidade e rápida deterioração das temperaturas do vapor superaquecido. Com isso, as temperaturas de saída do vapor precisaram ser reduzidas de 482°C para 468°C a fim de reduzir as taxas de corrosão no superaquecedor secundário.

O potássio é outro elemento crítico, pois se o teor de potássio for alto também podem ocorrer altas taxas de corrosão e impregnação (HAMAGUCHI & VAKKILAINEN; 2010).

Os principais mecanismos de corrosão na caldeira de recuperação são:

- Oxidação a alta temperatura;
- Sulfidação;
- Oxidação ativa;
- Corrosão a quente;

Dentre os quais a oxidação ativa e a corrosão a quente são as mais preocupantes e envolvem os cloretos e potássio no mecanismo.

3.4- Análise de processos e modelagem matemática

Segundo Perlingeiro (2005), o objetivo da análise de processo é prever e avaliar comportamentos físicos e/ou econômicos de um sistema. Esta previsão consiste em antecipar como certo processo se comportará sob determinadas situações, com auxílio de modelos matemáticos que descrevem o sistema.

O modelo matemático de um equipamento é um sistema de equações que descrevem o seu comportamento fenomenológico. Essas equações podem ser balanços de massa e energia, cálculos de composições e propriedades, além de relações de equilíbrios de fases e restrições de corrente (PERLINGEIRO, 2005).

3.5- Estudos na literatura sobre o sistema de *ash leaching*

Além dos estudos usados para desenvolvimento do presente trabalho, na literatura é possível encontrar algumas outras publicações sobre o sistema de lixiviação de cinzas. Cada uma tem sua especificidade e também objetivos distintos. Dois trabalhos interessantes sobre o assunto serão listados na Tabela 1:

Tabela 1- Estudos sobre o sistema de *ash leaching*

Título	Autores	Ano de publicação
Chloride and potassium removal efficiency of an ash leaching system	C. Gonçalves, H. Tran, S. Braz, F. Puig e R. Shenassa	2008
Uma análise da eficiência do processo de lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação para remoção de cloreto e potássio	D. M. Saturnino, E. D. de Oliveira e M. Cardoso	2006

3.6-Dificuldades no monitoramento do sistema

Para monitorar a eficiência de remoção de cloretos e potássio, e acompanhar o desempenho do sistema são necessárias algumas análises químicas, tais como, composição das cinzas, dos sólidos que deixam as centrífugas e do rejeito líquido das mesmas, além das análises do teor de sólidos em cada corrente. Porém essas análises são feitas apenas uma vez por semana e levam um tempo considerável para a divulgação do resultado (devido ao procedimento experimental), ou seja, apenas uma vez por semana consegue-se analisar a eficiência do sistema e mesmo assim com certo atraso. A Figura 6 ilustra as principais entradas e saídas de cloretos, sódio e potássio no sistema:

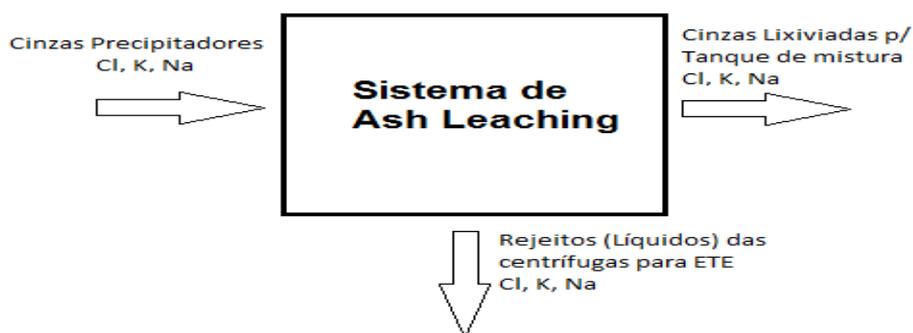


Figura 6- Entradas e Saídas de Cl, K e Na. Fonte: Autor.

Pelo histórico operacional, é sabido que as concentrações de cloretos e potássio nas cinzas que entram no sistema de *ash leaching* não aumentam ou diminuem repentinamente (tem uma dinâmica lenta), já que as principais portas de entrada desses elementos no processo são a madeira e a água (que é clorada na estação de tratamento), que não têm uma mudança repentina de composição. Sendo assim, para o caso das cinzas oriundas dos precipitadores, realizar as análises apenas uma vez por semana é razoável. Porém, as

concentrações nas cinzas lixiviadas e no rejeito variam mais rapidamente, já que não dependem apenas da composição das cinzas que são alimentadas, mas dependem também da razão de reciclo, da temperatura, do pH, densidade e outros parâmetros de processo, que podem variar mais repentinamente.

Dito isso, procurar alternativas para prever a concentração de cloretos, sódio e potássio nas cinzas lixiviadas e no rejeito líquido (principalmente) é uma forma de resolver esse problema e com isso prever a eficiência de remoção de forma online.

E uma das alternativas para isso é o uso de um simulador, construído a partir da modelagem do sistema.

4- Materiais e métodos

No presente trabalho, inicialmente foi buscada junto à CMPC a liberação dos dados industriais referentes ao sistema de *ash leaching*. Foram levantados do PI os dados de vazões, temperatura, composição, análises de laboratório e outras informações relevantes no período de 20/11/2017 até 19/04/2018. Visando coletar dados para a simulação e validação dos modelos.

Os dados de processo foram coletados num intervalo de 10 em 10 minutos no período de tempo citado acima. Isso gerou cerca de 21700 pontos operacionais de cada variável (com exceção das análises de laboratório).

Porém, como as análises de laboratório que dão as composições, teor de sólidos e demais dados necessários para avaliação completa do sistema são realizadas apenas uma vez por semana (em algumas semanas nem chegam a ser realizadas), se manteve apenas os pontos relativos ao horário de coleta das análises, levando em consideração também o tempo de residência do sistema. Com isso restaram apenas 15 pontos operacionais para usar na validação do modelo, e desses 15 apenas 2 estavam fechando os balanços de massa com erro menor que 10%. No fim, apenas esses 2 pontos foram usados na validação.

A próxima etapa foi estudar o fluxograma de processo e começar a reestruturá-lo já visando às boas práticas de modelagem. A descrição completa de como se pensou na reorganização do fluxograma de processo para viabilizar e facilitar a modelagem e simulação será feita no decorrer do trabalho, nas próximas seções.

Antes de começar a modelar o sistema, foi buscado na literatura as propriedades físico-químicas necessárias de cada composto presente no processo. A Tabela 2 mostra os compostos encontrados no sistema:

Tabela 2- Compostos presentes no sistema em estudo

	Composto
[1]	Água (H ₂ O)
[2]	Sulfato de Sódio (Na ₂ SO ₄)
[3]	Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)
[4]	Cloreto de Sódio (NaCl)
[5]	Cloreto de potássio (KCl)

A descrição de quais propriedades foram levantadas, as considerações que foram feitas no momento da busca e os valores de cada uma delas serão apresentados mais a frente.

Após todas essas etapas, foi iniciada a modelagem do sistema. Estruturou-se as equações de balanço de massa, energia e demais equações características e então compilou-se as simulações, com as condições iniciais e especificações adequadas. Foi utilizado o software EMSO para compilação dos modelos e realização das simulações.

O EMSO é um simulador dinâmico voltado a equações, que possibilita a resolução de sistemas algébricos diferenciais. Além disso, é um software livre para aplicações acadêmicas, por isso foi decidido adotá-lo nesse trabalho.

4.1- Reestruturação do fluxograma de processo

No *flowsheet* original, tem-se quatro correntes alimentando o tanque de *deleaching*1, estas são, corrente de cinzas, de água, de rejeito do 1º estágio e de rejeito do 2º estágio. Essas quatro correntes são misturadas dentro do tanque, formam uma lama (fase sólida e líquida misturadas) que é encaminhada para as centrífugas do 1º estágio para fazer a separação sólido-líquido. A Figura 7 mostra o *flowsheet* original:

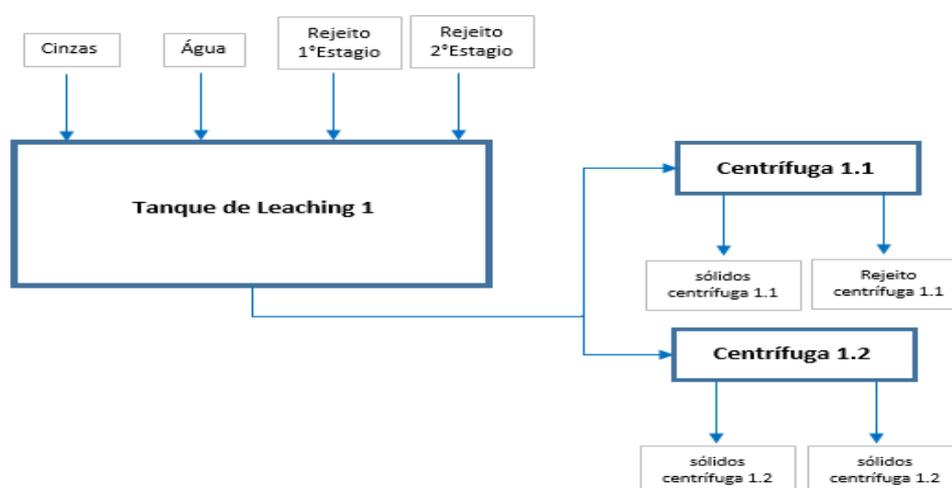


Figura 7- Layout original do 1º estágio. Fonte: Autor.

Para modelar o sistema, o *flowsheet* passou por algumas alterações, de forma a facilitar o entendimento e o equacionamento. No novo *flowsheet*, as quatro correntes que anteriormente eram alimentadas diretamente no tanque, passaram a ser alimentadas em um mixer de quatro portas e a saída do mixer passou a alimentar o tanque. Além disso, ao invés de se trabalhar com duas fases misturadas em uma lama, para a modelagem, considerou-se duas fases separadas no tanque, uma fase líquida e uma fase sólida, com parte dos sais migrando da fase sólida para fase líquida (até o limite de solubilidade). O objetivo das centrífugas na abordagem original é separar as fases líquida e sólida. Como esse equipamento não consegue fazer uma separação totalmente eficiente, no fim acaba se tendo um pouco de líquido na corrente de saída de sólidos e um pouco de sólidos na corrente de saída de rejeito. Como nessa nova abordagem já se está trabalhando com duas fases separadas no tanque, pensou-se em usar um mixer na saída do tanque apenas para misturar um pouco do líquido na corrente de sólidos e um pouco do sólido na corrente de rejeito, de forma que o sistema fique o mais próximo do real. A Figura 8 mostra o *flowsheet* modificado:

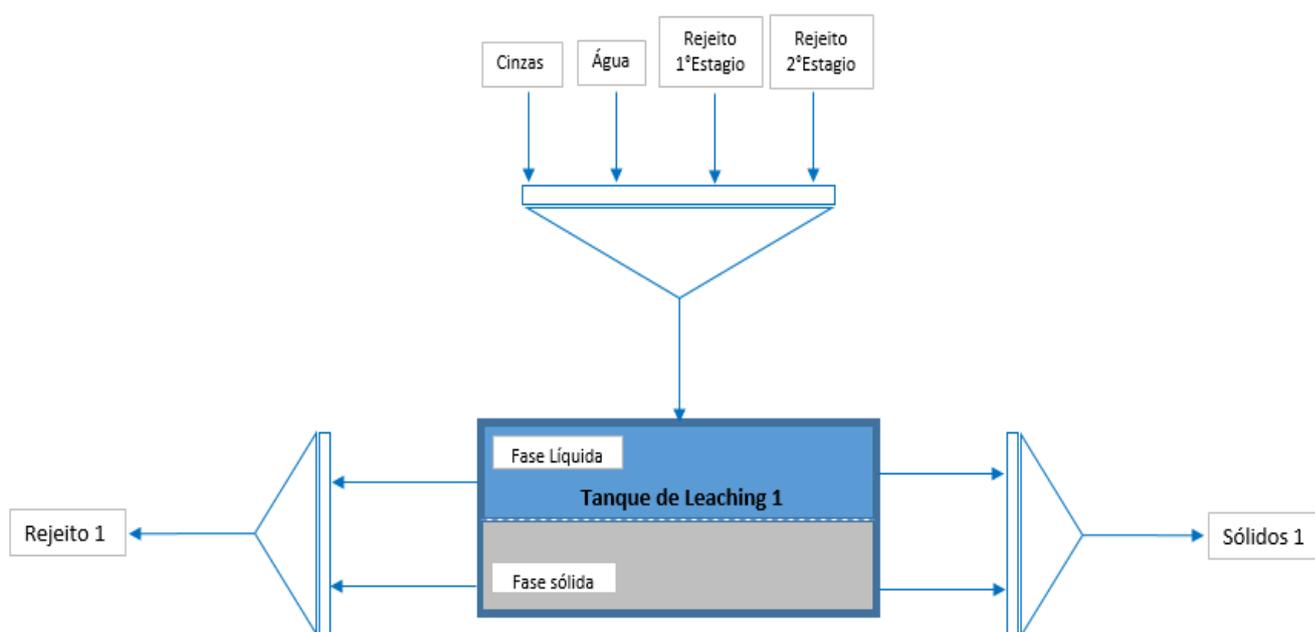


Figura 8- Layout modificado. Fonte: Autor.

4.2- Propriedades físico-químicas

Foi buscado na literatura, em livros e artigos, algumas propriedades físico-químicas de cada composto presente no sistema. A saber, as propriedades buscadas foram calor específico (para o balanço de energia) e a solubilidade em água (para o balanço de massa). Para facilitar a busca, considerou-se que o calor específico (C_p) não varia com a temperatura, ou seja, que ele permanece constante nas simulações mesmo em temperaturas diferentes das

de referência. A tabela 3 mostra os valores de Cp encontrados na literatura (SMITH et al., 2013):

Tabela 3- Propriedades físico-químicas dos compostos

Composto	Calor Específico (J/g.°C)	Temperatura de referência
Água	4,18	25°C
Na ₂ SO ₄	0,90	25°C
Na ₂ CO ₃	1,07	45°C
NaCl	0,85	25°C
KCl	0,68	25°C

Para a solubilidade dos sais, primeiro buscou-se equações dessa propriedade em função da temperatura, porém ao implementar essas equações nos modelos de tanque teve-se problemas de convergência e a simulação não rodou. Sendo assim, buscou-se a solubilidade em uma temperatura fixa de 75°C, já que o tanque de *leaching*¹ opera em uma faixa de temperatura entre 70°C e 80°C. Além disso, procurou-se também considerar nos valores de solubilidade a interação dos sais, ou seja, como um interfere na solubilidade do outro. Essa interferência foi considerada aos pares (para deixar mais claro, o que foi buscado: qual é a solubilidade do Na₂SO₄ na presença de NaCl e qual é a do Na₂CO₃ na presença de Na₂SO₄, todos na temperatura de 75°C). Os valores de solubilidade foram adaptados do estudo de Larsson, 2012. A Tabela 4 mostra esses valores:

Tabela 4- Solubilidade dos compostos

Composto	Solubilidade à 75°C (g/ 100 g de água)
Água (H ₂ O)	-
Sulfato de Sódio (Na ₂ SO ₄)	7,18
Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	11,1
Cloreto de Sódio (NaCl)	36,3
Cloreto de potássio (KCl)	48,7

4.3- Equacionamento

Neste tópico serão mostradas todas as equações (por equipamento) usadas para modelar o sistema.

Mixer de 4 portas

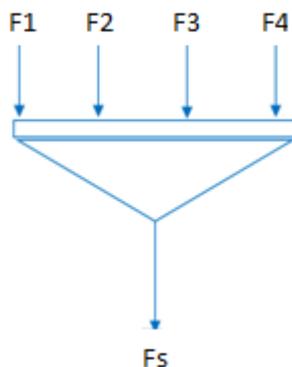


Figura 9- Mixer de 4 portas. Fonte: Autor.

Balanço de massa global:

$$F_s = F_1 + F_2 + F_3 + F_4$$

Balanço de massa por componente:

$$x_s(i) \cdot F_s = x_1(i) \cdot F_1 + x_2(i) \cdot F_2 + x_3(i) \cdot F_3 + x_4(i) \cdot F_4$$

Balanço de sólidos:

$$SS_s \cdot F_s = SS_1 \cdot F_1 + SS_2 \cdot F_2 + SS_3 \cdot F_3 + SS_4 \cdot F_4$$

Balanço de energia:

$$Cp_s \cdot F_s \cdot T_s = Cp_1 \cdot F_1 \cdot T_1 + Cp_2 \cdot F_2 \cdot T_2 + Cp_3 \cdot F_3 \cdot T_3 + Cp_4 \cdot F_4 \cdot T_4$$

Onde o Cp de cada corrente é calculado pela seguinte expressão (equação válida para todas as correntes de entrada e saída do sistema):

$$Cp = \sum_i^{NComp} (x(i) \cdot Cp_{comp}(i))$$

Tanque de Leaching 1

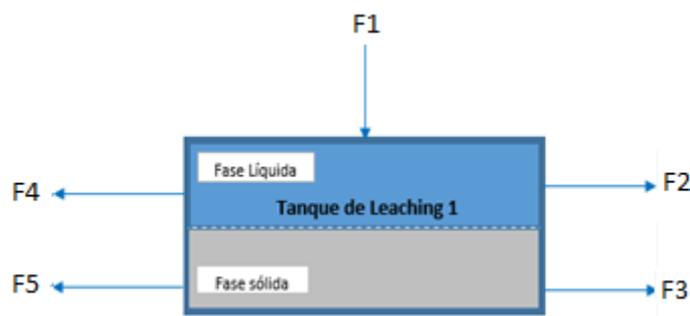


Figura 10- Tanque de leaching 1. Fonte: Autor.

Balanço de massa global por componente:

- Para água (i=1):

$$\frac{d(Mt(1))}{dt} = F_1 \cdot (1 - SS_1) - F_2 \cdot (1 - SS_2) - F_3 \cdot (1 - SS_3) - F_4 \cdot (1 - SS_4) - F_5 \cdot (1 - SS_5)$$

- Para os demais componentes (i=2 a 5):

$$\frac{d(Mt(i))}{dt} = x_1(i) \cdot F_1 - x_2(i) \cdot F_2 - x_3(i) \cdot F_3 - x_4(i) \cdot F_4 - x_5(i) \cdot F_5$$

Massa de cada componente na fase líquida:

- Para i=2 a 5:

$$\text{Se } \frac{Mt(i)}{Mt(1)} < \text{solubilidade}(i)$$

$$MLiq(i) = Mt(i)$$

Senão

$$MLiq(i) = \text{solubilidade}(i) \cdot Mt(i)$$

Massa total no tanque:

$$Mt(i) = MLiq(i) + MSol(i)$$

Massa de água na fase sólida:

$$MSol(1) = 0 \text{ kg}$$

Massa total fase líquida:

$$Mt_Liq = \sum_{i=1}^{NComp} MLiq(i)$$

Massa total fase sólida:

$$Mt_Solid = \sum_{i=1}^{NComp} MSol(i)$$

Cálculo de composição da fase líquida:

$$x_{Liq}(i) = \frac{MLiq(i)}{Mt_Liq}$$

Cálculo de composição da fase sólida:

$$x_{Sol}(i) = \frac{MSol(i)}{Mt_Solid}$$

Composição das correntes de saída:

$$x_3(i) = x_{Sol}(i)$$

$$x_5(i) = x_3(i)$$

$$x_2(i) = x_{Liq}(i)$$

$$x_2(i) = x_4(i)$$

Fração de sólidos nas fases líquida e sólida e nas correntes:

$$SS_{Liq} = 1 - x_{Liq}(1)$$

$$SS_{Sol} = 1$$

$$SS_3 = SS_{Sol}$$

$$SS_5 = SS_3$$

$$SS_2 = SS_{Liq}$$

$$SS_2 = SS_4$$

Cálculo do Cp global do tanque (fase líquida + fase sólida):

$$Cp_{tank} = \frac{Mt_{Liq} \cdot \sum_i^{NComp} (x_{Liq}(i) \cdot Cp_{comp}(i)) + Mt_{Solid} \cdot \sum_i^{NComp} (x_{Sol}(i) \cdot Cp_{comp}(i))}{Mt_{Liq} + Mt_{Solid}}$$

Balço de energia e cálculo de temperatura das correntes:

$$\frac{d(T_{Tank})}{dt} = \frac{F_1 \cdot T_1 \cdot Cp_1 - F_2 \cdot T_2 \cdot Cp_2 - F_3 \cdot T_3 \cdot Cp_3 - F_4 \cdot T_4 \cdot Cp_4 - F_5 \cdot T_5 \cdot Cp_5}{Cp_{Tank} \cdot (Mt_{Liq} + Mt_{Solid})}$$

$$T_2 = T_{Tank}$$

$$T_2 = T_3$$

$$T_3 = T_4$$

$$T_4 = T_5$$

Mixer de 2 portas

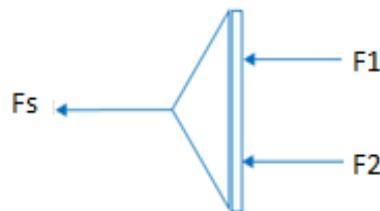


Figura 11- Mixer de 2 portas. Fonte: Autor.

Balanço de massa global:

$$F_s = F_1 + F_2$$

Balanço de massa por componente:

$$x_s(i) \cdot F_s = x_1(i) \cdot F_1 + x_2(i) \cdot F_2$$

Balanço de sólidos:

$$SS_s \cdot F_s = SS_1 \cdot F_1 + SS_2 \cdot F_2$$

Balanço de energia:

$$Cp_s \cdot F_s \cdot T_s = Cp_1 \cdot F_1 \cdot T_1 + Cp_2 \cdot F_2 \cdot T_2$$

5- Resultados

Como já mencionado no decorrer do texto, o objetivo do presente trabalho é prever as concentrações dos compostos de cloro e potássio nas correntes (de rejeito e de sólidos) do 1º estágio do sistema. Esses compostos são: NaCl e KCl.

Após a implementação das equações e a estruturação do *flowsheet* no EMSO, a simulação foi configurada para 2 pontos operacionais (como foi descrito na seção anterior) e então os resultados das simulações foram comparados com os observados nos dados industriais, para fins de validação. Na Tabela 5 serão mostradas as condições operacionais de cada ponto:

Tabela 5- Condições operacionais nos pontos de validação

Condições Operacionais	Ponto 1	Ponto 2
Vazão de cinzas (kg/h)	12147	13054
Vazão de água para tanque 1 (kg/h)	700	4500
Vazão de Rejeito do 1º estágio p/ tanque 1 (kg/h)	18911	15980
Vazão de Rejeito do 2º estágio p/ tanque 1 (kg/h)	24558	20043
Fração de sólidos secos na corrente de Rejeito 1	0,337	0,318
Fração de sólidos secos na corrente de Sólidos 1	0,727	0,662

Os resultados das simulações nesses dois pontos operacionais bem como a comparação com os dados industriais são mostrados na Tabela 6 (ressaltando que para a validação considerou-se estado estacionário, ou seja, sem acúmulos):

Tabela 6- Comparação resultados das simulações com os dados industriais

	Ponto 1			Ponto 2		
	Dados Industriais (% mássica, base seca)	Predito pelo modelo (% mássica, base seca)	Desvio (predito - dado industrial)	Dados Industriais (% mássica, base seca)	Predito pelo modelo (% mássica, base seca)	Desvio (predito - dado industrial)
NaCl na corrente de Rejeito 1	12,2	11,7	-0,5	8,1	8,8	0,7
KCl na corrente de Rejeito 1	13,8	10,4	-3,4	8,0	7,1	-1,0
NaCl na corrente de sólidos 1	3,6	2,2	-1,4	3,0	2,1	-0,9
KCl na corrente de sólidos 1	4,0	2,0	-2,0	3,1	1,7	-1,4

Observe que o modelo apresenta desvios consideráveis para as predições de composição na corrente de sólidos, mas para a corrente de rejeito os erros são menores.

Sabendo que para calcular a eficiência de remoção de cloro e potássio, basta conhecer a composição das cinzas (quantidade desses elementos que entram no sistema) e a composição do rejeito (quantidade desses elementos que deixam o sistema), é coerente afirmar que o modelo pode ser usado, dentro de uma margem de erro, para monitorar a eficiência do sistema, já que os erros na predição da composição do rejeito não são tão elevados.

Já era esperado um erro relativamente grande nas predições do modelo, pois são muitas incertezas e aproximações envolvidas, que acabam sendo fonte de erros e prejudicam a acuracidade do modelo.

As principais fontes de erro são:

- Problemas de medição: Foi observado no desenvolvimento do trabalho que os erros e incertezas nas medições não são raros e por vezes expressivos. Fato que comprova isso, é que em 15 pontos operacionais apenas 2 estavam satisfazendo os balanço de massa com erro inferior a 10%. Essas fontes de erros podem estar relacionadas a problemas de calibração dos instrumentos ou à vazões que são calculadas (e não medidas) e que as fórmulas de cálculo contém parâmetros que não são adequados para a condição operacional específica (por exemplo a geração de cinzas pela caldeira, é considerado para fins de cálculos que a caldeira gera uma quantidade fixa de cinzas por tonelada de licor preto queimado, porém é sabido que na realidade esse parâmetro varia de acordo com as condições da fornalha), gerando resultados que não são reais;
- Análises laboratoriais: Para avaliação completa do sistema, algumas análises de laboratório são necessárias. Estas são: composição das cinzas, teor de sólidos secos nas correntes de rejeito e de sólidos (para os balanços de massa), densidade das correntes de rejeito e, para a validação dos modelos, composição das correntes de

rejeito e de sólidos. É importante ressaltar, que por vezes ao se fazer uma análise crítica dos resultados fornecidos pelo laboratório, inconsistências foram encontradas. A saber, a soma das porcentagens de composição ultrapassou 100% algumas vezes. Além disso, como a quantidade de cloreto de sódio e cloreto de potássio são pequenas quando comparadas à dos outros compostos, qualquer desvio na análise gera erros expressivos no resultado de fração mássica do NaCl e KCl;

- Simplificações: Para modelar o sistema algumas simplificações foram feitas e estas acabam por agregar mais erros e incertezas nos resultados do modelo. Considerou-se a solubilidade a uma temperatura fixa de 75°C, porém no processo real sabe-se que a temperatura é variável. Além disso, sabe-se que o pH tem influência na solubilidade, porém esse fator também não foi levado em consideração.

Após a validação, foram iniciados os testes, para analisar o comportamento do modelo da dinâmica do sistema frente a variações nas variáveis de entrada visando avaliar se o comportamento está coerente e se consegue descrever as tendências do sistema.

O primeiro distúrbio feito foi reciclar mais rejeito e usar menos água pura, de forma que a vazão de alimentação de rejeito do 1° estágio no tanque de *leaching*1 foi aumentada ao longo da simulação de 15980kg/h para 19980kg/h e a vazão de água pura para esse mesmo tanque foi reduzida de 4500kg/h para 500kg/h. A Tabela 7 mostra as condições de operação consideradas antes e após o distúrbio (o tempo de simulação considerado foram 11 horas e o distúrbio foi feito na quarta hora após o início):

Tabela 7- Condições operacionais no primeiro teste

Condições Operacionais	Antes do distúrbio	Após o distúrbio
Vazão de cinzas (kg/h)	13054	13054
Vazão de água para tanque 1 (kg/h)	4500	500
Vazão de Rejeito do 1° estágio p/ tanque 1 (kg/h)	15980	19980
Vazão de Rejeito do 2° estágio p/ tanque 1 (kg/h)	20043	20043
Fração de sólidos secos na corrente de Rejeito 1	0,318	0,318
Fração de sólidos secos na corrente de Sólidos 1	0,662	0,662

As Figuras 12 e 13 mostram os distúrbios feitos nesse primeiro teste (apenas ressaltando esses gráficos são gerados diretamente pelo EMSO não sendo possível fazer alterações no mesmo):

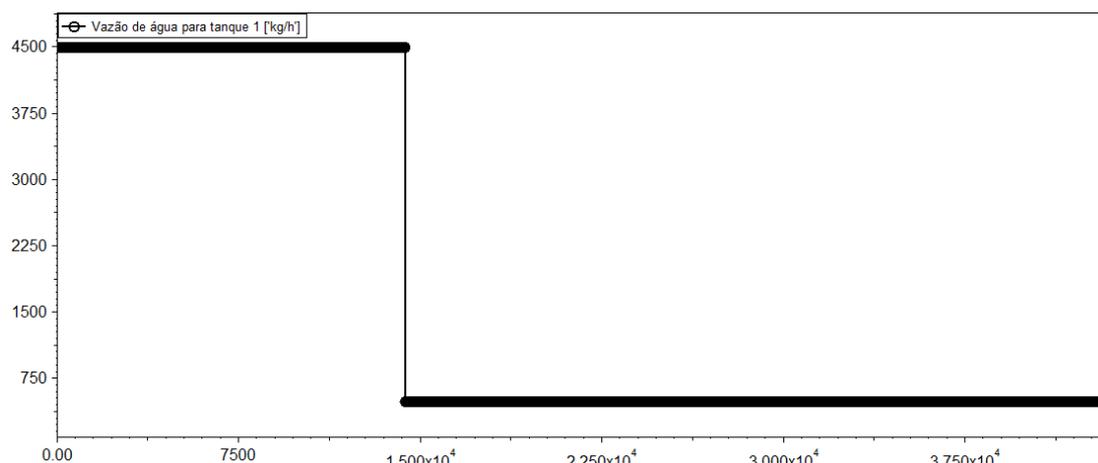


Figura 12- Vazão de água pura (kg/h) para o tanque de *leaching* 1 ao longo do tempo (tempo em segundos). Fonte: Autor.

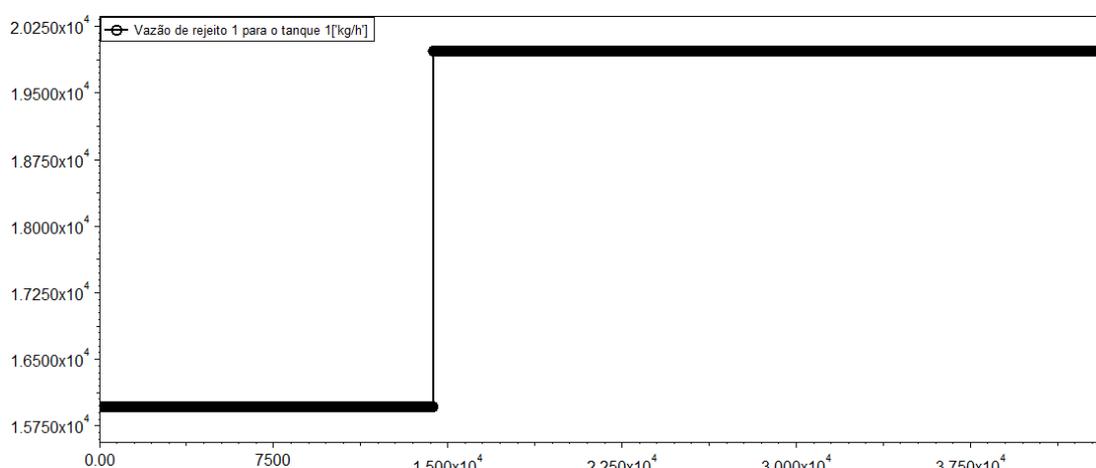


Figura 13- Vazão de rejeito do 1º estágio (kg/h) para o tanque de *leaching* 1 ao longo do tempo (tempo em segundos). Fonte: Autor.

O comportamento do sistema (predito pelo modelo) ao longo desse primeiro teste é mostrado nas Figuras 14 a 17:

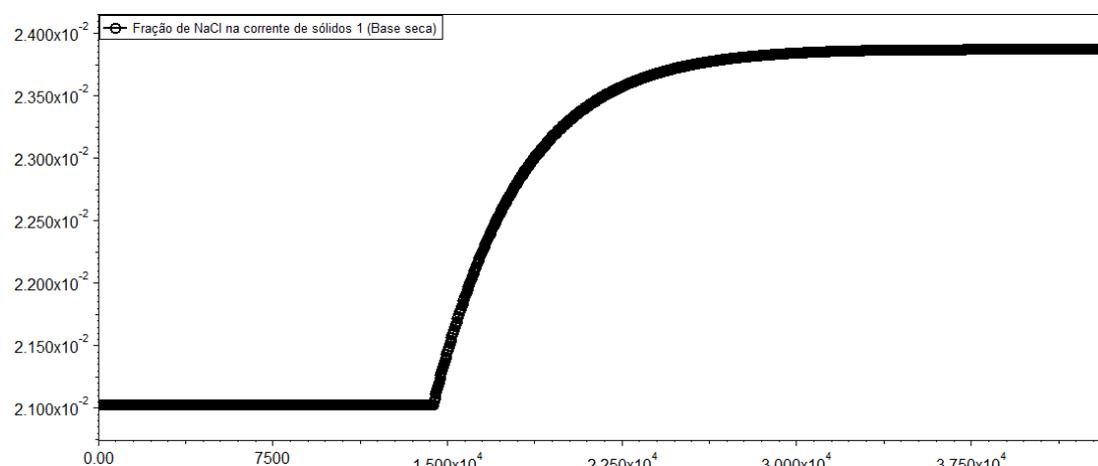


Figura 14- Fração de NaCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.

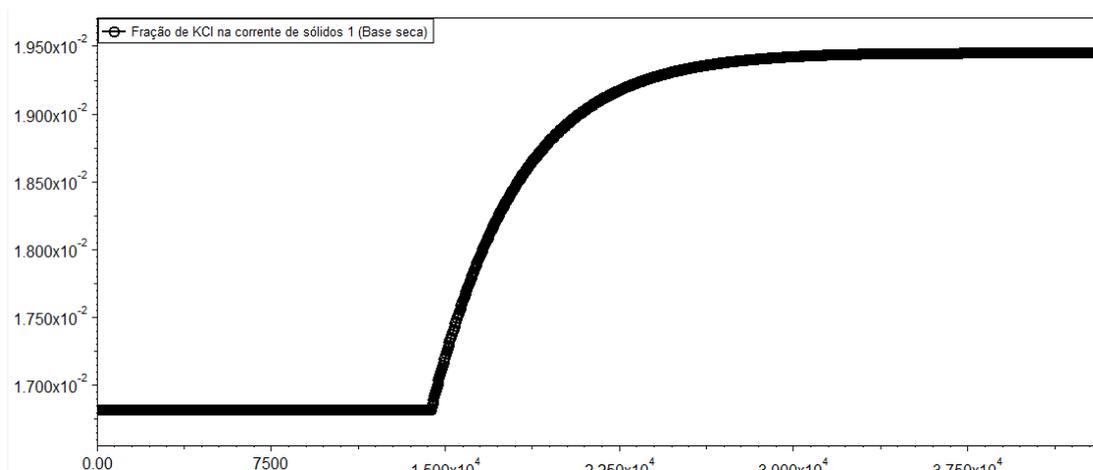


Figura 15- Fração de KCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.

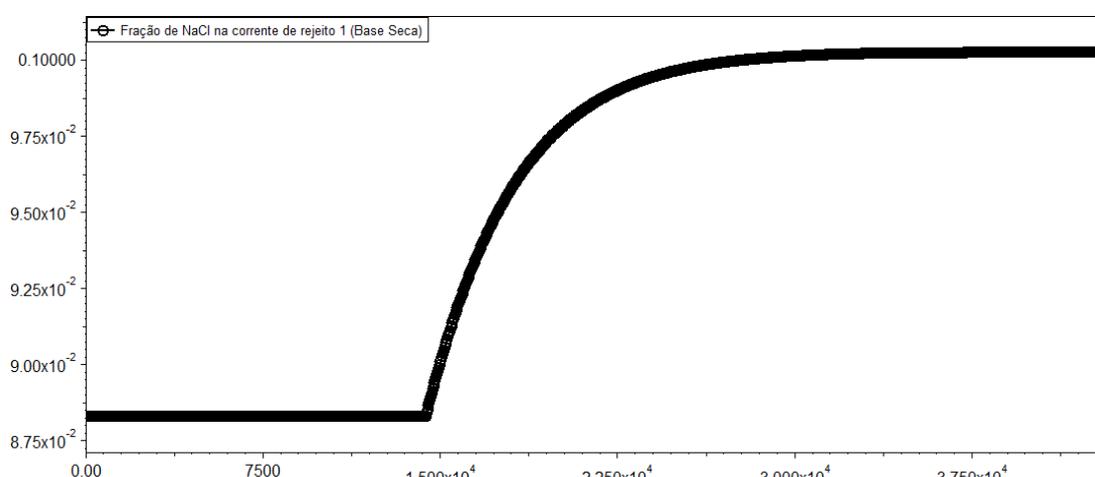


Figura 16- Fração de NaCl na corrente de rejeito 1 (Base seca). Fonte: Autor.

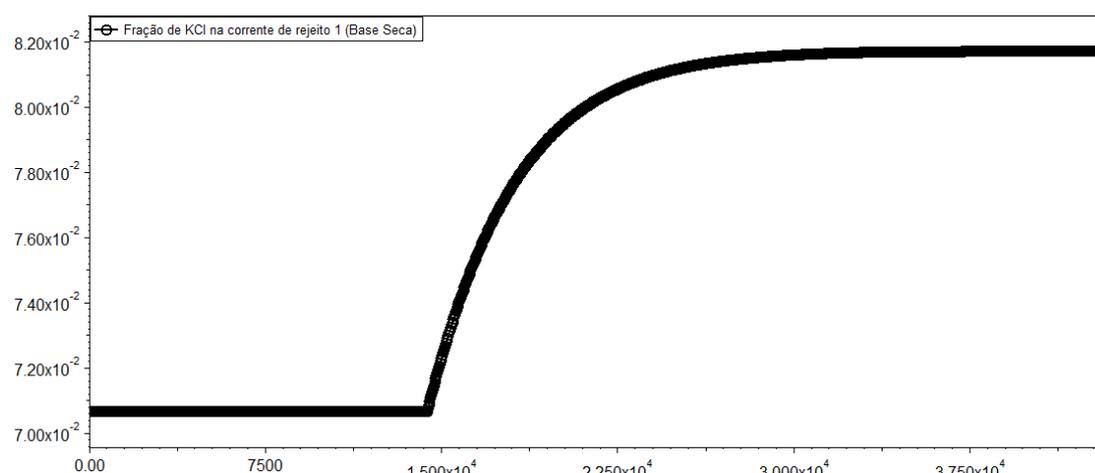


Figura 17- Fração de KCl na corrente de rejeito 1 (Base seca). Fonte: Autor.

Através dos resultados apresentados nas Figuras 14, 15, 16 e 17 é possível notar que a fração de NaCl e KCl na corrente de sólidos 1 e na de rejeito 1 aumenta quando se usa menos água pura e mais reciclo de rejeito. Isso faz sentido e é o comportamento que se

esperava do modelo, já que nessas condições a fase líquida estará mais saturada desses sais e como a separação sólido-líquido tem a mesma eficiência de antes do distúrbio (teor de sólidos nas correntes de rejeito 1 e sólidos 1 não foi alterada), menos cloreto de sódio e cloreto de potássio será removido do sistema e maior a fração desses sais na corrente de sólidos.

O segundo distúrbio feito foi um aumento repentino na vazão de cinzas alimentadas no tanque de *leaching*1, sendo elevada de 13054 kg/h para 20054 kg/h. A Tabela 8 mostra as condições de operação consideradas antes e após o distúrbio (o tempo de simulação considerado foram 11 horas e o distúrbio foi feito na quarta hora após o início):

Tabela 8- Condições operacionais no segundo teste

Condições Operacionais	Antes do distúrbio	Após o distúrbio
Vazão de cinzas (kg/h)	13054	20054
Vazão de água para tanque 1 (kg/h)	4500	4500
Vazão de Rejeito do 1º estágio p/ tanque 1 (kg/h)	15980	15980
Vazão de Rejeito do 2º estágio p/ tanque 1 (kg/h)	20043	20043
Fração de sólidos secos na corrente de Rejeito 1	0,318	0,318
Fração de sólidos secos na corrente de Sólidos 1	0,662	0,662

As Figuras 18 a 21 mostram o distúrbio feito e o comportamento do sistema (predito pelo modelo):

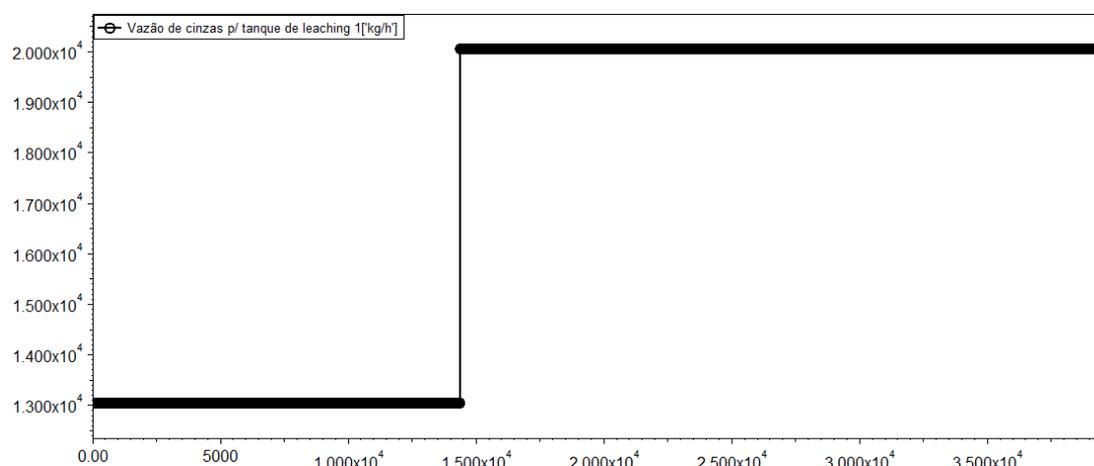


Figura 18- Vazão de cinzas (kg/h) para o tanque de leaching 1 ao longo do tempo (tempo em segundos). Fonte: Autor.

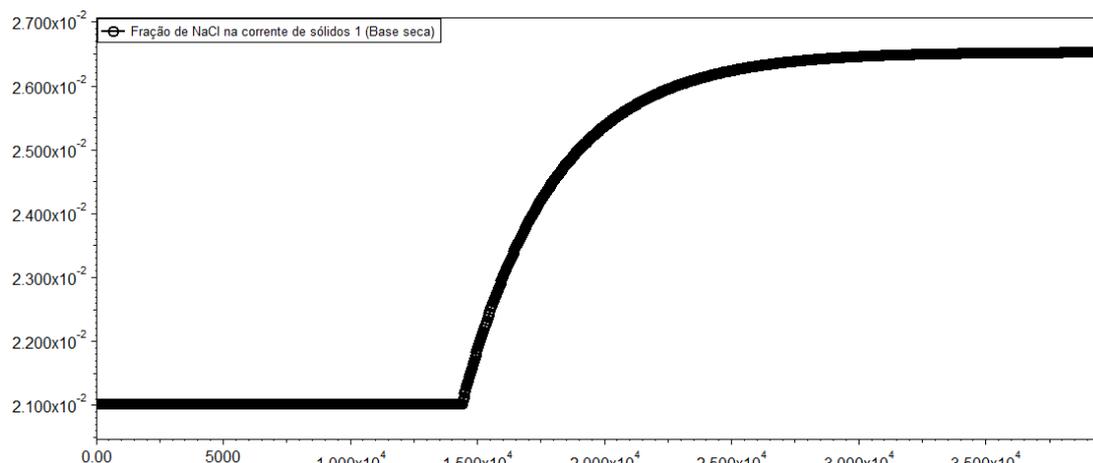


Figura 19- Fração de NaCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.

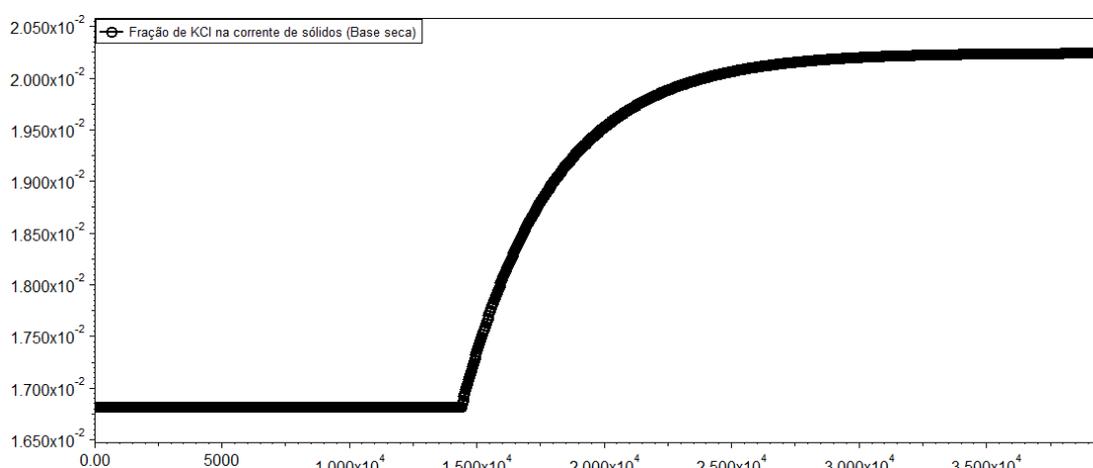


Figura 20- Fração de KCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.

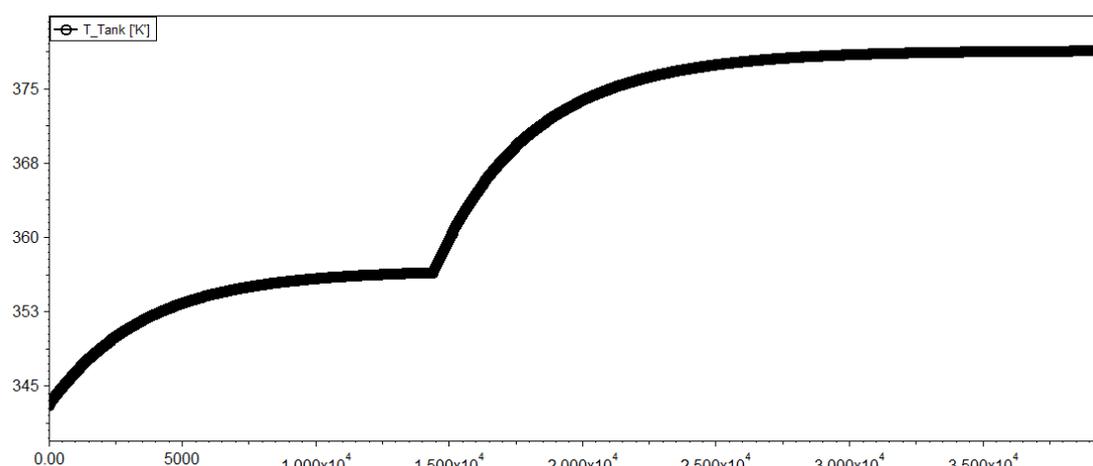


Figura 21- Temperatura (K) do tanque de leaching 1. Fonte: Autor.

É possível notar que a fração de NaCl e KCl na corrente de sólidos 1 aumenta quando há um aumento repentino na vazão de cinzas. Esse é o comportamento que se esperava do modelo, já que houve um aumento na alimentação de cinzas (fonte desses sais) e a

quantidade de água pura e rejeito alimentado (responsáveis por solubilizar os sais) se manteve constante, logo, há uma fração maior cloreto de sódio e cloreto de potássio no sistema.

O comportamento da temperatura do tanque (mostrado acima, ver figura 21) também é o que era esperado, pois, ao alimentar mais cinzas e manter as demais correntes constantes, a temperatura do tanque sobe, já que a temperatura das cinzas é bem mais elevada que as das demais. A Tabela 9 mostra a temperatura de cada corrente de alimentação:

Tabela 9- Temperatura das correntes de alimentação

Corrente	Temperatura (°C)
Alimentação de cinzas	196
Água pura p/ tanque de leaching 1	51,6
Rejeito 1º Estágio p/ tanque de leaching 1	84,2
Rejeito 2º Estágio p/ tanque de leaching 1	70,6

Por fim, foi feito um último teste, onde foi realizado um terceiro distúrbio. Esse distúrbio foi na eficiência de separação sólido-líquido. Promoveu-se um degrau repentino na fração de sólidos da corrente sólidos 1, onde esta foi aumentada de 0,662 para 0,762. A Tabela 10 mostra as condições de operação consideradas antes e após o distúrbio (o tempo de simulação considerado foram 11 horas e o distúrbio foi feito na quarta hora após o início):

Tabela 10- Condições operacionais no terceiro teste

Condições Operacionais	Antes do distúrbio	Após o distúrbio
Vazão de cinzas (kg/h)	13054	13054
Vazão de água para tanque 1 (kg/h)	4500	4500
Vazão de Rejeito do 1º estágio p/ tanque 1 (kg/h)	15980	15980
Vazão de Rejeito do 2º estágio p/ tanque 1 (kg/h)	20043	20043
Fração de sólidos secos na corrente de Rejeito 1	0,318	0,318
Fração de sólidos secos na corrente de Sólidos 1	0,662	0,762

As Figuras 22 a 24 mostram o distúrbio feito e o comportamento do sistema (predito pelo modelo):

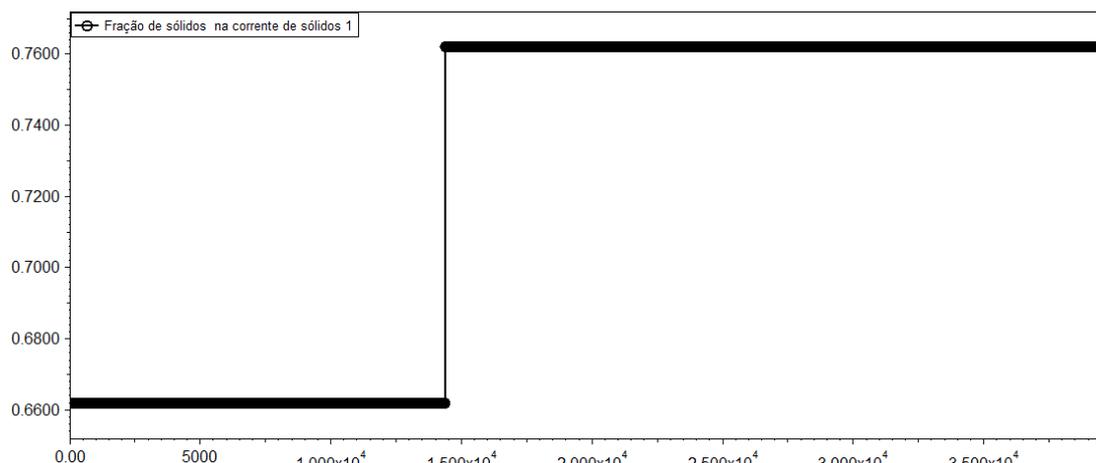


Figura 22- Fração de sólidos na corrente de sólidos 1 ao longo do tempo (tempo em segundos). Fonte: Autor.

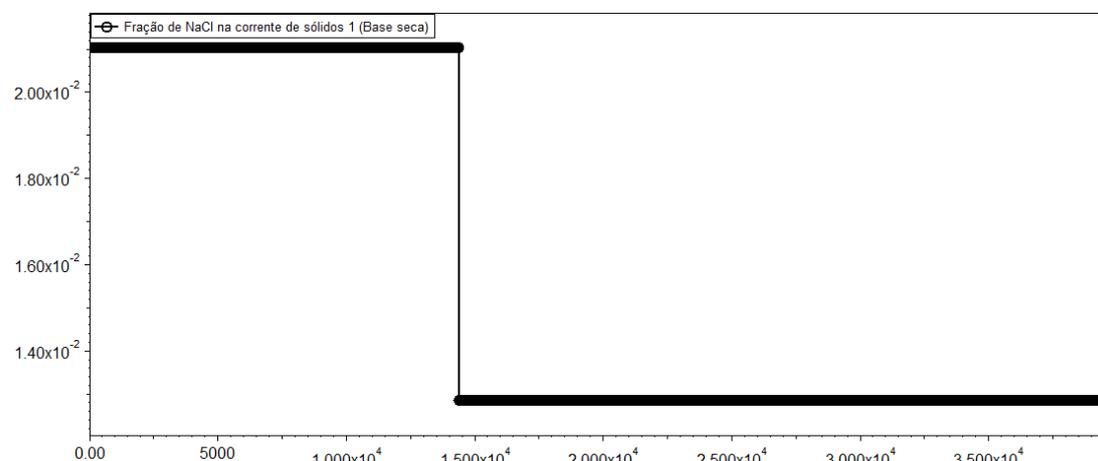


Figura 23- Fração de NaCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.

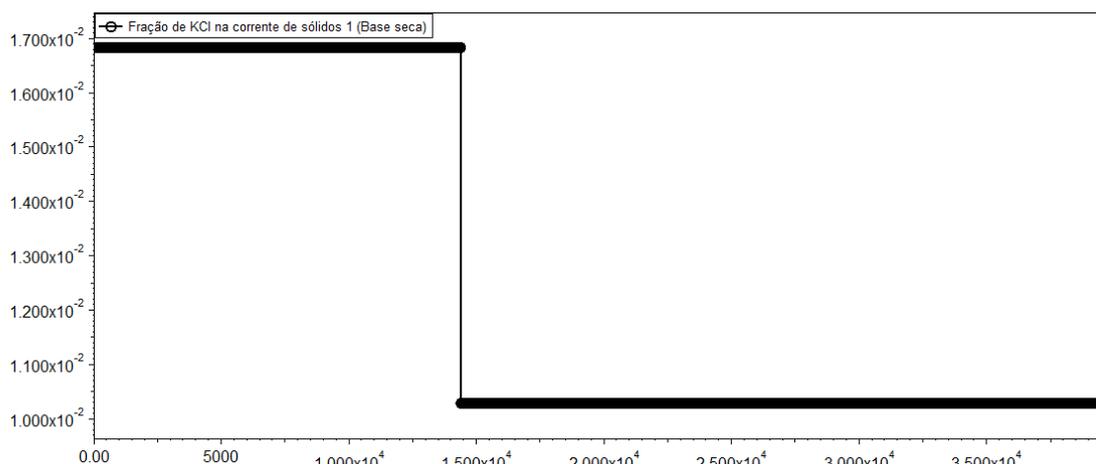


Figura 24- Fração de KCl na corrente de sólidos 1 (Base seca). Fonte: Autor.

Analisando as Figuras 23 e 24 é possível observar que a fração de NaCl e KCl na corrente de sólidos 1 diminui quando há um aumento repentino na eficiência de separação sólido-líquido (aumento do teor de sólidos na corrente de sólidos 1). E é o que era esperado,

pois quando há uma melhor eficiência de separação, mais fase sólida exaurida desses sais e menos fase líquida rica nesses sais estará presente na corrente de sólidos 1, fazendo com que menos cloreto de sódio e cloreto de potássio retorne para a caldeira de recuperação pelos sólidos lixiviados.

É possível observar, ainda, através das Figuras 22, 23 e 24 que quando se faz um degrau na fração de sólidos o comportamento do sistema (predito pelo modelo) também responde na forma de degrau, pois as equações que relacionam essas variáveis são do tipo algébricas e não diferencias como as equações que relacionavam as variáveis nos distúrbios anteriores.

5.1- Considerações finais

Inicialmente, quando surgiu a ideia de estudar o sistema de *ash leaching* como tema do trabalho de conclusão de curso (TCC), foi pensado em modelar todo o sistema, ou seja, os dois estágios. Porém, por questões de prazo, não foi possível concluir a modelagem do 2º estágio. Logo, no presente trabalho foram apresentados os resultados da modelagem e simulação apenas do 1º estágio do sistema.

6- Conclusões

Pelos resultados obtidos é possível concluir que o modelo consegue prever relativamente bem as frações de NaCl e KCl na corrente de rejeito 1 (corrente de rejeito do 1º estágio), com erros relativos da ordem de 10% para a fração de cloreto de sódio e da ordem de 20% para a de cloreto de potássio. Já para a corrente de sólidos 1, o modelo não conseguiu prever com precisão a fração desses sais na composição, apresentando erros relativos da ordem de 30 a 40% para o cloreto de sódio e de 40 a 50% para o cloreto de potássio.

No estudo as fontes de erro que acabam por reduzir a precisão do modelo são: problemas de medição (instrumentos descalibrados, etc.), erros nas análises laboratoriais, simplificações para facilitar a modelagem.

É importante observar, porém, que o modelo consegue descrever as tendências e o comportamento do sistema quando distúrbios são feitos, fato comprovado pelos resultados apresentados na seção anterior. Ou seja, mesmo que não tenha uma precisão tão alta, ele consegue descrever bem o comportamento do sistema, podendo ser utilizado para acompanhamento do processo.

É sabido que para monitorar a eficiência de remoção de cloretos e potássio do sistema é necessário conhecer apenas a composição das cinzas alimentadas, que não tem variações

repentinas e são analisadas uma vez por semana pelo laboratório, e a composição do rejeito do 1º estágio, que é em parte removido do sistema e enviado para a estação de tratamento de efluentes (ETE). Por esse motivo, conclui-se que o modelo obtido pode ser usado para auxiliar no monitoramento da eficiência de remoção, visto que o mesmo consegue prever a composição do rejeito do 1º estágio com erros relativamente baixos e a composição das cinzas é fornecida pelo laboratório.

Ficam como sugestão para estudos futuros os seguintes tópicos:

- Finalizar a modelagem do 2º estágio, de forma a descrever o sistema de forma completa;
- Implementar a influência do pH e temperatura nas equações de solubilidade;
- Fazer estudos de otimização das condições operacionais de forma a se remover o máximo de cloretos e potássio com o mínimo de perda de sódio.

7- Referências bibliográficas

CASTRO, H. F. **Processos Químicos Industriais II- Apostila 4- Papel e Celulose.** Disponível em:

<<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>>.

Acesso 28 de novembro de 2018.

FIGUEIRÊDO, L. S. **Modelagem Matemática do Estado Estacionário de um Real Sistema de Caustificação em uma Fábrica de Celulose.** 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2009.

FREITAS, T. M.; PORTO, P. S. S.; LIRA, T. S.; BACELOS, M. S. **Análise do Processo de Lixiviação das Cinzas de Caldeiras de Recuperação Química.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Outubro, Florianópolis- SC, Brasil, 2014.

GONÇALVES, C.; TRAN, H.; BRAZ, S.; PUIG, F.; SHENASSA, R. **Chloride and Potassium Removal Efficiency of an Ash Leaching System.** Pulp & Paper Canada, p. 33-38, 2008.

HAMAGUCHI, M.; VAKKILAINEN, E. **Corrosion of Superheater Tubes in Recovery Boilers: a Challenge.** Revista O Papel, Vol. 71, Num. 6, p. 57-71, Junho, 2010.

HINER, L.A.; BLAIR, M.A.; MOYER, S.C.; WIGGINS, D. **Liquor Cycle Chloride Control Restores Recovery Boiler Availability.** TAPPI Engineering Conference, September, Atlanta, Georgia, U.S.A., 2000.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório 2017.** 2017.

LARSSON, M. **Calculation Tool for the Treatment of Electrostatic Precipitator Ash in Metso's Ash Leaching Process.** 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Chalmers University of Technology, Gothenburg, Suécia, 2012.

MENESES, R. F. **Modelagem do sistema de recuperação do licor de cozimento na produção de celulose.** 2005. 23 p.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Análise da Eficiência Energética em Segmentos Industriais Selecionados: Segmento Celulose e Papel.** 2018.

MORAES, F. de A. B.; PIRATELLI, C. L.; ACHCAR, J. A. **Condições Ideais para o Consumo Específico de Madeira na Produção de Celulose.** Production, v. 24, n. 3, p.712-724, 2014.

PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de Processos: Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos**. São Paulo: Blucher, 2005.

SATURNINO, D. M.; OLIVEIRA, E. D.; CARDOSO, M. **Uma Análise da Eficiência do Processo de Lixiviação das Cinzas do Precipitador Eletrostático da Caldeira de Recuperação para Remoção de Cloreto e Potássio**. Revista O Papel, Vol. 67, Num. 9, p. 74-86, Setembro, 2006.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2013.