



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA QUÍMICA



TRABALHO DE CONCLUSÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM DO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DO LICOR DE COZIMENTO NA
PRODUÇÃO DE CELULOSE

Aluno: Rodrigo Fontoura de Meneses
Matrícula: 2599/96-2

Professor Orientador
Argimiro Resende Secchi

Julho de 2005

Índice

Resumo.....	3
1 Introdução.....	3
2 Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Definições.....	4
2.2 O Processo de Fabricação de Celulose.....	5
2.3 Recuperação de Licor de Cozimento.....	6
2.4 Evaporação.....	6
2.5 Queima do Licor na Caldeira de Recuperação.....	7
2.6 Caustificação.....	9
3 Modelagem Matemática do Conjunto de Reatores na Caustificação.....	12
4 Resultados e Discussão.....	19
5 Conclusões.....	22
6 Sugestão para Trabalhos Futuros.....	22
Bibliografia.....	23

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a modelagem de um sistema de reatores de caustificação usados na indústria de celulose para fazer a reconversão do licor negro em licor de processo. O sistema é composto por um reator de apagamento onde ocorre seguinte reação: $\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$, e quatro reatores responsáveis para dar um tempo de residência a mais para a mistura reacional. Nesses reatores ocorre basicamente a reação de caustificação ($\text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)} + \text{Ca(OH)}_{2(s)} \rightarrow \text{NaOH}_{(aq)} + \text{CaCO}_{3(s)}$). Após a modelagem, as equações foram resolvidas via simulador (EMSO). Os resultados obtidos foram satisfatórios, resultando valores próximos ao existente em uma fábrica de celulose.

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo modelar matematicamente um sistema muito comum em fábricas de celulose que é o processo de reconversão do licor negro (licor exausto do processo) em licor de cozimento, utilizado no processo de fabricação de celulose. Para tanto, fez-se um levantamento das características do processo, principais correntes e parâmetros cinéticos. Um dos principais tópicos desse trabalho visa o levantamento bibliográfico de constantes cinéticas das reações químicas envolvidas.

Para o presente trabalho, usou-se conhecimentos da engenharia química, onde se podem citar os elementos básicos na modelagem:

- descrição do processo e definição do problema
- teoria e aplicação das leis fundamentais
- equacionamento
- considerações
- consistência
- solução desejada
- matemática e computação
- solução e validação

As seguintes seções abordarão esses elementos básicos para a modelagem, bem como uma revisão bibliográfica do processo de reconversão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÕES

Este trabalho é aplicado em indústrias de celulose em geral. Para tanto, fazem-se necessárias algumas definições sobre as substâncias envolvidas no processo químico e de termos técnicos da área.

Licor Branco: é o licor usado no cozimento da madeira, responsável por separar as fibras de celulose da matriz de lignina, substância responsável pela rigidez da madeira. O licor é formado basicamente por Na_2S e NaOH .

Licor Verde: é o licor obtido da dissolução dos sais fundidos da caldeira de recuperação. As substâncias que se encontram presentes nesse licor são basicamente Na_2CO_3 , Na_2S , NaOH .

Licor Negro: é o licor resultante do processo de cozimento da madeira. É formado por materiais orgânicos e inorgânicos, provindos da solubilização da madeira e pelos químicos utilizados no tratamento desta.

Álcali Ativo: é a soma das concentrações de NaOH e Na₂S existentes no licor, expressa em g/l.

Álcali Efetivo: é a soma da concentração de NaOH mais metade da concentração de Na₂S. Considera-se somente metade da concentração de Na₂S, pois se sabe que parte do sulfeto contido na solução está sob a forma complexada.

Álcali Total: é a soma das concentrações de NaOH, Na₂S e Na₂CO₃ contidos no licor.

Sulfidez: indica o enxofre presente no álcali ativo ou total, sob a forma de Na₂S, sendo expressa em porcentagem.

2.2 O PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE

O processo de fabricação de celulose consiste basicamente na transformação da madeira em material fibroso, que é denominado polpa ou celulose industrial. O cozimento consiste em submeter os cavacos de madeira a uma ação química do licor branco forte (soda cáustica mais sulfeto de sódio) e do vapor d'água no digestor a fim de dissociar a lignina existente entre a fibra e a madeira. As fibras liberadas são, na realidade, a celulose industrial.

O digestor é um vaso de pressão, com altura aproximada de 57 metros, onde a madeira cortada em pequenos pedaços (cavacos) e licor branco forte são introduzidos continuamente pela parte superior. O tempo total do cozimento da madeira é de 120 minutos, e realiza-se do topo até o centro do digestor. Do centro até a parte inferior, realiza-se uma operação de lavagem, a fim de se retirar a solução residual - o licor negro fraco que é composto principalmente de sais inorgânicos presentes na madeira e lignina - que será utilizado como combustível na caldeira de recuperação.

Após a lavagem, a celulose é retirada do digestor, sendo em seguida submetida à outra operação de lavagem nos difusores, para então ser depurada. Eliminando parte das impurezas que ficaram durante o processo. Após essa operação, a celulose é submetida a um processo de branqueamento.

Após o branqueamento, a celulose é depurada novamente e enviada para a secagem. Nesta operação a água é retirada da celulose, até que esta atinja o ponto de equilíbrio com a umidade relativa do ambiente (90% de fibras e 10% de água).

A máquina de secagem é constituída de três elementos: mesa plana, prensas e uma máquina secadora. Na parte final da máquina secadora fica a cortadeira, que reduz a folha contínua em outras menores, de formato padrão. Essas folhas formam os fardos com 250kg de celulose, oito dos quais constituem uma unidade de carga (de 2t) para fins de transporte e carregamento.

2.3 RECUPERAÇÃO DO LICOR DE COZIMENTO

O processo de recuperação química é fundamental nas modernas fábricas de celulose, pois permite o reaproveitamento dos produtos químicos usados no cozimento da madeira, viabilizando a fabricação de celulose em termos de custos e também em termos ambientais. É através do processo de caustificação que se recupera o último produto químico do cozimento da madeira, ou seja, o hidróxido de sódio (soda).

A recuperação pode ser representada numa forma simplificada, como no diagrama de blocos mostrado na Figura 1

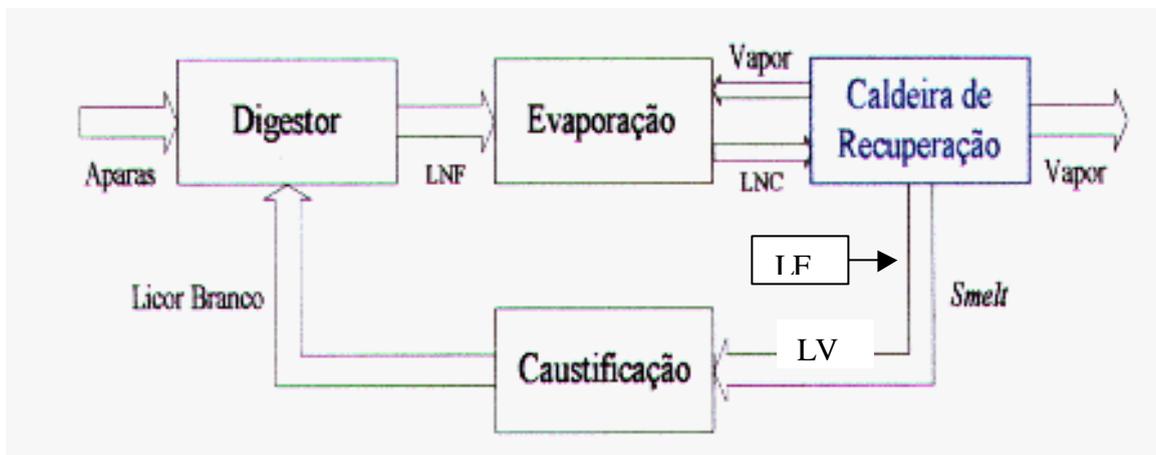


Figura 1 - Diagrama de blocos simplificado do ciclo de recuperação.

Onde as siglas que acompanham a figura significam: Licor Negro Fraco (LNF); Licor Negro Concentrado (LNC); Lavado Fraco (LF) e Licor Verde (LV).

As seções a seguir tratarão sobre cada uma das partes representadas na figura: Evaporação, Queima do Licor na Caldeira de Recuperação e Dissolução dos Sais Gerados e Caustificação. Existe ainda uma etapa onde a lama de cal gerada na caustificação é queimada num forno rotativo para servir de matéria-prima na caustificação.

2.4 EVAPORAÇÃO

Como já citado anteriormente, o licor negro formado no digestor é formado pelos materiais dissolvidos resultantes da solubilização da lignina e pelos químicos utilizados no tratamento. Esse licor possui um teor de sólidos de 14 a 17 %, onde o principal componente é a água, podendo chegar até 80%, em água. A evaporação reduz esse teor de água para em torno de 25%. Essa evaporação libera voláteis da fase líquida: compostos de enxofre, terebentina e metanol.

Um dos problemas operacionais que pode ser gerado é a incrustação nos equipamentos. A evaporação diminui a solubilidade na solução de licor negro. Íons de sódio, cálcio, alumínio, sílica e outros materiais orgânicos podem formar esses depósitos.

Existem vários tipos diferentes de evaporadores de múltiplo efeito, que empregam trocadores de calor tipo casco e tubos ou trocadores de calor de placas. O método mais comum de evaporação emprega um evaporador com tubos verticais longos, onde o licor é introduzido na parte inferior do tubo e acelerado para cima do tubo, tipo filme ascendente (rising film) quando a ebulição acontece e vapor é formado. Vapor e licor parcialmente concentrado são então separados. O vapor prossegue para outro evaporador na seqüência de evaporadores para condensar no lado do casco e causar mais evaporação no lado do tubo. Instalações mais novas são do tipo filme descendente (falling film).

Na Figura 2 é mostrado um desenho esquemático de um conjunto de evaporadores de seis efeitos é normalmente usado para evaporação de licor negro. A numeração dos efeitos individuais segue o fluxo de vapor através do conjunto. Neste caso o licor é alimentado no sexto efeito e passa através de todas as unidades saindo como licor produto no primeiro efeito

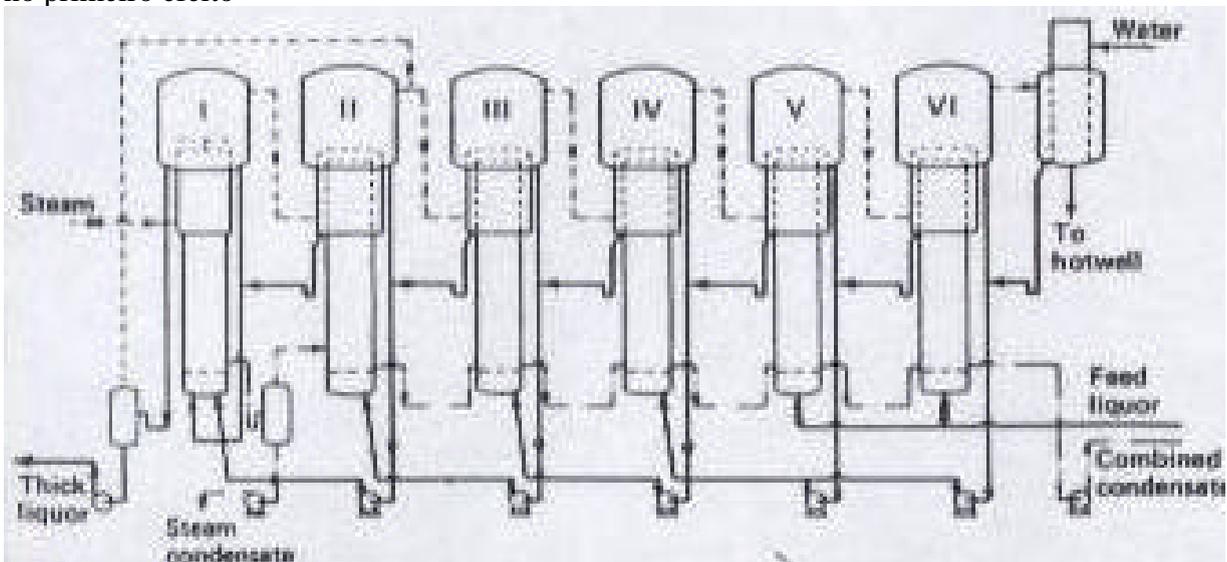


Figura 2: Evaporadores de múltiplos efeitos
Fonte: Chemical Recovery in Alkaline Pulping Processes

2.5 QUEIMA DO LICOR NA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO E DISSOLUÇÃO DOS SAIS FUNDIDOS

Após a sua concentração o licor negro concentrado é chamado de licor negro forte. O mesmo é queimado na caldeira de recuperação. Os objetivos dessa operação são:

- Converter o sulfato de sódio (Na_2SO_4) presente no licor negro a sulfeto de sódio (Na_2S), que é um dos agentes ativos na produção de celulose pelo processo Kraft;
- Gerar vapor por meio da queima dos compostos orgânicos presentes no licor negro;
- Recuperar parte de um subproduto (licor negro) da produção de celulose que é gerado no digestor, a fim de reduzir o problema de descarte deste material

e, ao mesmo tempo, funcionar como incinerador de compostos indesejáveis para a rota produtiva de celulose.

A maior importância que se dá à queima eficiente do licor negro (combustível) frente à geração de vapor é o que diferencia a caldeira de recuperação de outros tipos de caldeiras. Além de uma geração de vapor dentro das necessidades da fábrica, deseja-se obter a maior quantidade de Na_2S possível. Desta forma, a fornalha da caldeira de recuperação funciona como um reator químico onde se deseja maximizar a eficiência de redução descrita por:

$$e = \frac{M_s}{M_s + M_{\text{SO}_4}}$$

Nesta equação M_s é a massa de enxofre na forma de Na_2S e M_{SO_4} é a massa de enxofre na forma de Na_2SO_4 .

A alimentação do licor negro na fornalha é realizada na forma de spray, uma em cada parede do equipamento. Ao serem alimentadas à caldeira, as partículas de licor sofrem diferentes modificações que são classificadas como: secagem (eliminação da umidade restante no licor), pirólise, queima do carbono fixo, oxidação e redução do leito de fundidos (*smelt*).

Cada transformação sofrida pelo licor acontece, predominantemente, em uma região da fornalha da caldeira de recuperação. Estes estágios envolvem reações químicas e transformações físicas distintas, que podem ou não ocorrer de forma sequencial.

Durante a pirólise, a partícula de licor aumenta em cerca de vinte vezes seu volume devido à grande liberação de gases. São eles: TRS (gases não oxidados de enxofre: CH_3SH , CH_3SCH_3 , $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$), SO_2 , CO_2 , CO , CH_4 , H_2O . Neste estágio, a partícula de licor se encontra em chamas.

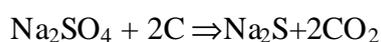
Encerrada a pirólise, a partícula passa a ser composta por sais inorgânicos (principalmente Na_2CO_3 , Na_2S e Na_2SO_4) e o carbono fixo. Com o fim da pirólise, a chama desaparece e se inicia o processo de queima do carbono fixo. Ao final do processo, resta ainda algum carbono e sais inorgânicos na partícula.

Após perder a umidade, sofrer a pirólise e queimar parte do carbono fixo, a partícula atinge a superfície do leito de sais fundidos na parte inferior da fornalha. Iniciam-se então as reações de oxidação e redução dos sais inorgânicos.

A oxidação do *smelt*, onde o sulfeto reage com o oxigênio do ar, é uma reação exotérmica. Como o Na_2S é a substância que se deseja recuperar no final do processo de queima do licor negro, a reação descrita abaixo é indesejável quimicamente, pois causa a diminuição da eficiência de redução do processo. Normalmente são desejados valores superiores a 90 % de Na_2S .



O leito de fundidos é relativamente impenetrável pelo ar de combustão. Em seu interior, ocorrem as reações de redução descritas pelas equações 3 e 4 que, sendo endotérmicas, absorvem a energia liberada pelas reações de oxidação. A combinação de reações exotérmicas e endotérmicas gera um gradiente de temperatura no *smelt*. A temperatura na superfície do leito de fundidos é da ordem de 1000 a 1200 °C podendo chegar próximo dos 760 °C em sua parte mais baixa. Como o que se deseja é aumentar o rendimento das reações de redução é importante que a temperatura no interior do leito de fundidos seja elevada, já que as reações desejadas (equações 3 e 4) precisam absorver energia para ocorrer.



Na Figura 3 é mostrada a caldeira de recuperação. No fundo dessa, existe um tanque de dissolução que serve para dissolver os sais fundidos (*smelt*). A dissolução é feita com uma solução recuperada do processo chamada de lavado fraco. Esse lavado é constituído de água – a maior parte – e de soda. Após essa dissolução, a solução passa a ser chamada de Licor Verde, devido a sua cor. As substâncias que se encontram presentes neste licor em maior concentração são o carbonato de sódio - componente que será recuperado na caustificação - o sulfeto de sódio e hidróxido de sódio, em quantidade desprezível.

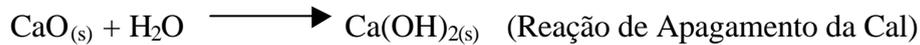


Figura 3: Caldeira de Recuperação e Tanque de Dissolução do Smelt

2.6 CAUSTIFICAÇÃO

A finalidade da caustificação é a conversão de licor verde em licor de cozimento (licor branco), o qual é empregado no cozimento no digestor. Tal conversão é alcançada pela adição de cal ao licor verde, através das reações de hidratação de cal e de caustificação, gerando como subproduto carbonato e cálcio. A reação de apagamento acontece no reator chamado apagador de cal ou Slaker. Esse reator apresenta uma rosca sem fim inclinada, responsável pela retirada de impurezas insolúveis provenientes do óxido de cálcio comprado. O óxido de cálcio reage com a água e forma hidróxido de cálcio.

Assim que esse hidróxido é formado, começa a reação de caustificação onde o Ca(OH)_2 reage com o Na_2CO_3 para formar hidróxido de sódio e carbonato de cálcio. Os demais reatores CSTR's dispostos em série têm a finalidade de aumentar ao máximo o tempo de residência da mistura, aumentando o rendimento da operação. O carbonato de cálcio produzido, também chamado de lama de cal, é lavado, filtrado e queimado num forno rotativo, onde é convertido novamente em cal para ser empregada no processo de caustificação. As reações em questão são apresentadas a seguir:



Na Figura 4 é mostrado um desenho esquemático de reatores de caustificação. A reação de hidratação é uma reação exotérmica considerável. A reação de caustificação, por sua vez, é reversível, de modo que o objetivo principal é dirigir o equilíbrio tanto quanto possível para a direita. A água e o carbonato de sódio são provenientes do licor verde, cabe salientar que estas outras formas de sódio não interferem nas reações apresentadas. O carbonato de cálcio formado na reação de caustificação precipita. Quando esta lama é separada do líquido remanescente, a solução clarificada é denominada licor branco e segue para o digestor novamente, para produzir a celulose.

Um ponto de processo importante é que a alimentação de cal nos reatores deve estar na proporção correta para a vazão de licor verde. Pouca alimentação de cal produzirá licor branco com baixa concentração de álcali ativo, o que causará distúrbios no processo de cozimento por requerer uma grande quantidade de licor branco que pode descontrolar a relação normal entre licor-madeira no cozimento. A alimentação demasiada de cal resultará num aumento na geração de lama e de rejeito nos classificadores, resultando numa decantação pobre.

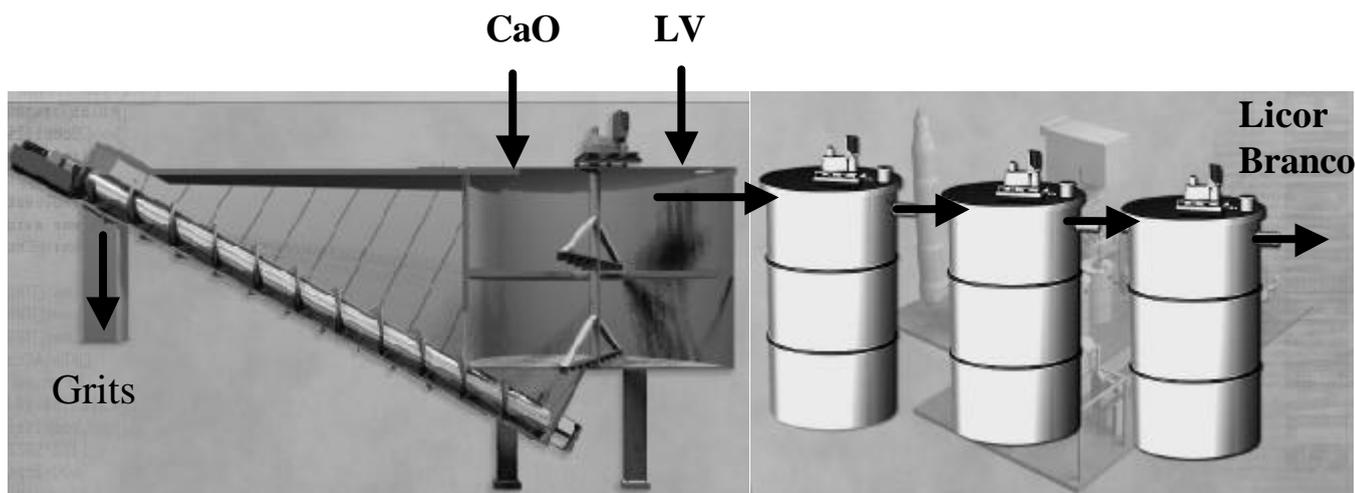


Figura 4: Reatores de Caustificação em série
 Fonte: Fundamentals of Reausticizing Recovery

A lama de cal é constituída por carbonato de cálcio. Essa lama é queimada num forno rotativo de cal para recuperar óxido de cálcio. As dimensões desse forno são: 3,3 metros de diâmetro e 84 metros de comprimento. Na Figura 5 é mostrado um desenho do forno. A lama de cal é alimentada ao forno rotativo onde é secada e aquecida em contracorrente pelos gases da combustão provenientes de queimador de gás ou óleo na outra extremidade do forno. Com a temperatura da lama em 815 °C na zona de calcinação do forno, o CaCO_3 decompõe em CaO e CO_2 . A cal recuperada é reusada no processo de caustificação.

A produção de cal recuperada com boa qualidade é o requisito mais básico na operação do forno de cal. A qualidade da cal recuperada é julgada em termos do carbonato residual, disponibilidade e reatividade. A quantidade de CaCO_3 residual é normalmente controlada entre 1,5 a 2,5% em peso através do ajuste da temperatura frontal do forno.

Essa meta de controle é necessária com o intuito de se evitar a queima excessiva e garantir a produção de cal reativa, mantendo o processo de caustificação e forno dentro da normalidade. A disponibilidade de cal é uma função da quantidade de CaCO_3 presente na cal recuperada que está disponível para hidratação. É normalmente de 90%, variando entre 85 a 95% dependendo da quantidade de impurezas e CaCO_3 residual na cal recuperada. A disponibilidade também é usada para indicar o acúmulo de materiais inertes no circuito de cal.

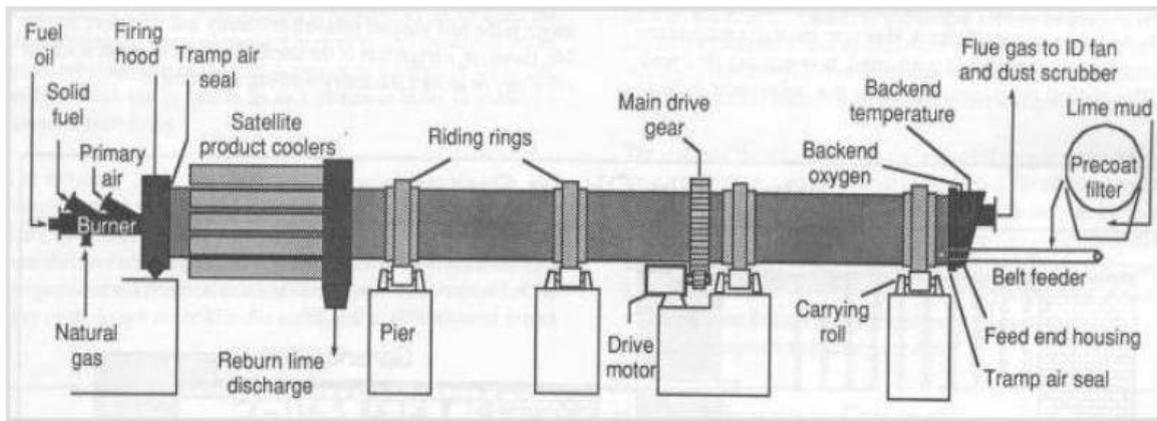


Figura 5: Forno de Cal
 Fonte: Chemical Recovery in Alkaline Pulping Processes

3 MODELAGEM MATEMÁTICA DO CONJUNTO DE REATORES QUÍMICOS NA CAUSTIFICAÇÃO

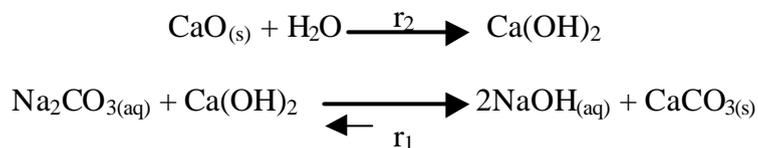
O sistema escolhido para ser modelado e simulado via o *software* EMSO, consiste em um reator de apagamento e quatro reatores tipo CSTR's, responsáveis pelo tempo extra de residência, existentes em uma indústria de celulose. A seguir, são listadas as considerações utilizadas no desenvolvimento do modelo:

- Mistura Perfeita – foi considerado que o tanque e o sistema de agitação estão bem dimensionados. Além disso, esses caustificadores apresentam tubos de ascensão para evitar curto-circuito da mistura reacional. Segundo Hypponen e Luuko (1998), a distribuição do tempo de residência dos sólidos é igual a do líquido.
- Massa específica constante – os reatores envolvidos são do tipo Slurry, onde as fases líquida e sólida se comportam como se fosse apenas uma fase.
- Volume constante – após a entrada no reator de apagamento, a mistura reacional passa para o conjunto de reatores via gravidade.
- Trabalho transferido pelo agitador desprezível
- Variação da energia interna igual à variação de entalpia
- Variação de energia potencial e cinética desprezíveis – ordem de grandeza não influencia significativamente no problema.
- Parede metálica – Como as temperaturas dos reatores são maiores que a temperatura ambiente, há transferência de calor para o ambiente. Essa troca de calor pode ser considerada através da soma de três resistências térmicas: da mistura reacional, da parede e do ambiente. Nesse trabalho foi usado o parâmetro UA, segundo Andreola et al (2000), com o inverso da soma das resistências.
- Composição do Licor Verde é basicamente $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
- Na corrente de Grits (óxido de cálcio que não reagiu) o óxido é retirado na forma sólida

- A saída de Grits ocorre apenas no reator de apagamento
- Taxa de evaporação em regime permanente é igual à taxa de evaporação em regime transiente.

Como a temperatura do reator de apagamento é muito próxima da temperatura de ebulição da mistura reacional, pode haver perda de energia devido à evaporação. Portanto, na equação do balanço de energia contemplou-se essa perda por mudança de fase. Admitiu-se que a entalpia e a temperatura de ebulição são idênticas as da água pura na mesma pressão, uma vez que a mistura encontra-se diluída.

Reações Químicas Envolvidas



Na Figura 6 é apresentado o sistema modelado e simulado

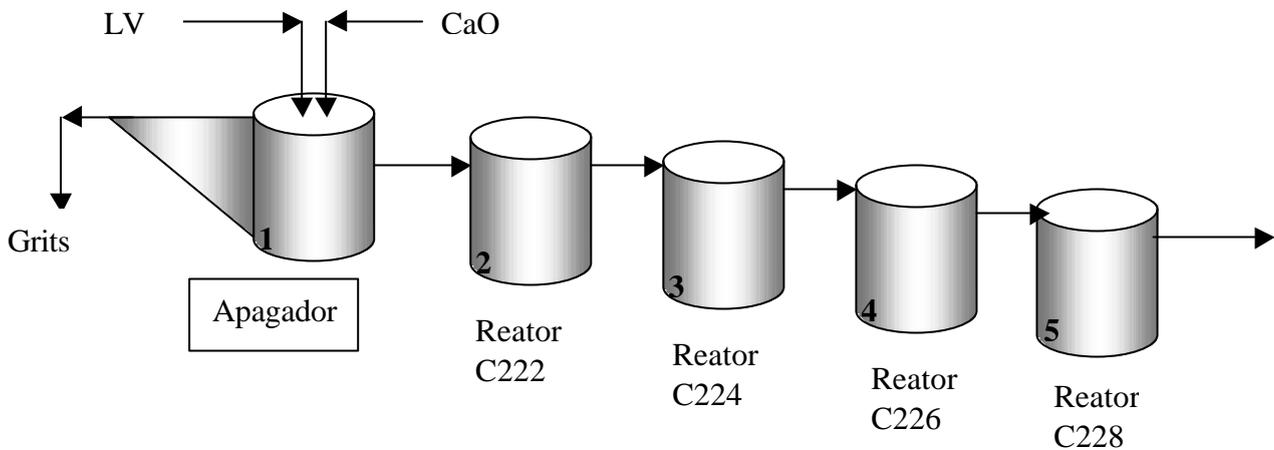


Figura 6: sistema de caustificação

Balanco de Massa Global:

$$F_{N-1} = F_N = F$$

Balço de Massa por Componente para o Reator de Apagamento :

a) Na₂CO₃

$$\frac{dCa_N}{dt} = \frac{F}{V} (Ca_{N-1} - Ca_N) - r_1 \left(\frac{PM_a}{PM_b} \right) \quad (1)$$

b) NaOH

$$\frac{dCb_N}{dt} = \frac{F}{V} (Cb_{N-1} - Cb_N) + 2r_1 \left(\frac{PM_b}{PM_b} \right) \quad (2)$$

c) Na₂S

$$\frac{dCc_N}{dt} = \frac{F}{V} (Cc_{N-1} - Cc_N) \quad (3)$$

d) CaO

$$\frac{dm_d}{dt} = \dot{m}_{do} - \frac{m_d F}{V} - Vr_2 \quad (4)$$

e) Ca(OH)₂

$$\frac{dm_e}{dt} = \dot{m}_{eo} - \frac{m_e F}{V} - Vr_1 \left(\frac{PM_e}{PM_b} \right) + Vr_2 \left(\frac{PM_e}{PM_d} \right) \quad (5)$$

f) CaCO₃

$$\frac{dm_f}{dt} = \dot{m}_{fo} - \frac{m_f F}{V} + Vr_1 \left(\frac{PM_f}{PM_b} \right) \quad (6)$$

g) Grits

$$\frac{dm_g}{dt} = \dot{m}_{go} - \frac{m_g F}{V} \quad (7)$$

Balço de Energia

$$Vr_{Lama} Cp_{Lama} \frac{dT}{dt} = \Delta H_{Licor} + \Delta H_{Sólidos} + (-\Delta H_1)Vr_1 + (-\Delta H_2)Vr_2 - UA(T - T_{amb}) - Km_{evap} \Delta H_{Evap} \quad (8)$$

Onde,

$K = 0$, se $T < T_{ebulição}$ e $K = 1$ se $T \geq T_{ebulição}$

$$\Delta H_{Licor} = Cp_{LV} F \left[(Ca_{N-1} + Cb_{N-1} + Cc_{N-1})(T_{in} - T_{ref}) - (Ca_N + Cb_N + Cc_N)(T - T_{ref}) \right] \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{sólidos} = & Cp_d \left[\dot{m}_{d0}(T_{in} - T_{ref}) - \left(\frac{m_d F}{V} \right) (T - T_{ref}) \right] + Cp_e \left[\dot{m}_{e0}(T - T_{ref}) - \left(\frac{m_{e0} F}{V} \right) (T - T_{ref}) \right] + \\ & Cp_f \left[\dot{m}_{f0}(T_{in} - T_{ref}) - \left(\frac{m_f F}{V} \right) (T - T_{ref}) \right] + Cp_g \left[\dot{m}_{g0}(T - T_{ref}) - \left(\frac{m_{g0} F}{V} \right) (T - T_{ref}) \right] \end{aligned} \quad (10)$$

$$r_2 = \left(\frac{m_d}{V} \right) K_2 \quad (11)$$

$$r_1 = \left(\frac{PM_{NaOH}}{PM_a} \right) Ca_{N-1} \left(\frac{m_e}{V} \right) \left[K_1 Ca_N \left(\frac{PM_{NaOH}}{PM_a} \right) - K_1' (AE)^2 \right] \quad (12)$$

$$K_1 = K_{1,0} \exp(-1,52(ATT - 7,02) - 11700/RT) \quad (13)$$

$$K_1' = K_{2,0} \exp(-0,967(ATT - 7,02) - 9890/RT) \quad (14)$$

$$ATT = Ca_N \left(\frac{PM_{NaOH}}{PM_a} \right) + Cb_N + Cc_N \left(\frac{PM_{NaOH}}{PM_c} \right) \quad (15)$$

$$AE = Cb_N + 0,5Cc_N \left(\frac{PM_{NaOH}}{PM_c} \right) \quad (16)$$

Além disso, uma consideração pode ser feita em relação ao comportamento do reator de apagamento. A vazão de saída do licor desse reator pode ser afetada tanto pelo consumo de água na reação de apagamento como pela perda desta devido à evaporação. Dessa forma, a vazão volumétrica de licor que sai do reator e que passa para o caustificador seguinte pode ser avaliada, segundo Andreola et al. (2000), admitindo-se um comportamento pseudo-estacionário, conforme a equação abaixo.

$$F = Fo - (V/\rho_{\text{água}})(PM_w/PM_h)r_1 - (K/\rho_{\text{água}}) m_{\text{evap}} \quad (17)$$

Dessa forma, a vazão de saída do reator de apagamento é calculada. Essa vazão é a mesma de entrada nos reatores de caustificação, que permanece constante em todos os reatores seguintes.

As equações que representam o reator de apagamento também servem para caracterizar os caustificadores, os quais dão mais tempo de residência ao licor. Para tanto, é necessária uma correção, excluindo a equação referente aos inertes *grits*, já que não há retirada desses *grits* nesses reatores.

Segundo Secchi (2005), uma parte importante da análise do problema é checar se o número de equações é igual ao número de variáveis a determinar (grau de liberdade igual a zero). Essa análise é uma tarefa importante para confirmar a consistência matemática do modelo. Para o grau de liberdade, a análise a seguir é válida:

graus de liberdade = n° de variáveis – n° de constantes – n° de especificações – n° de forças motrizes – n° de equações

dessa forma, as variáveis do problema são:

Cao, Cbo, Cco, Can, Cbn, Ccn	(lb/ft ³)
t	(min)
Fn, Fo	(ft ³ /min)
Vn	(ft ³)
md, me, mf, mg	(lb)
mdo, meo, mfo, mgo	(lb/min)
ρ lama	(lb/ft ³)
Cp lama, Cp LV, Cpd, Cpe, Cpf, Cpg	(Btu/lb/K)
ΔH LV, ΔHsólidos, ΔH1, ΔH2, ΔHevap	(Btu/lb)
UA	(Btu/K/min)
R	(Btu/lbmol/K)
r1, r2	(lb/ft ³ /min)
Tn, Tamb, Tin, Tref, To	(K)
ATT, AE	(lb/min) como Na ₂ O
K10	(ft ⁶ /lb ² /min)
K30	(ft ⁹ /lb ³ /min)
α1, α3, β1	(ft ³ /lb)
K1	(ft ⁶ /lb ² /min))
K2	(1/ft ³)
K3	(ft ⁹ /lb ³ /min)
Ea1, Ea2	(Btu/lbmol)
PMa, PMb, PMc, PMd, PMe, PMf	(lb/lbmol)
mevap	(lb/min)
→ 48 + 10N	

Número de equações = 8N + 8
Forças Motrizes = Fo, Cao, Cbo, Cco, mdo, meo, mfo, mgo, , To → 9
Especificação = t → 1
Constantes = Vn, Fn, PMa, PMb, PMc, PMd, PMe, PMf, ρ lama, mevap, Cp lama, Cp LV, Cpd, Cpe, Cpf, Cpg, Tamb, Tin, Tref, ΔH1, ΔH2, ΔHevap, UA, K2, K10, K30, α1, α3, β1, Ea1, Ea2, R → 30 + 2N

Com a análise de consistência, chega-se a um grau de liberdade igual zero.

As tabelas a seguir representam os dados usados na simulação. Na tabela 1, encontra-se os dados cinéticos. Na tabela 2 encontra-se as propriedades físico-químicas, enquanto que na tabela 3 estão as dimensões e condições de operação.

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos do modelo

Parâmetro	Valor
K_2	$0,333 \text{ min}^{-1}$
$K_{1,0}$	2100
$K_{2,0}$	0,353

Segundo Andreola et al. (2000), uma aproximação da taxa de evaporação em regime permanente por um modelo em regime transiente conduz a resultados satisfatórios. Nesse trabalho foi assumido que $m_{\text{evap}} = 1,06 \times 10^{-3} \text{ lb/min}$.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas

ΔH_1	$-28,6 \text{ Btu lb}^{-1}$
ΔH_2	-450 Btu lb^{-1}
ρ_{Lama}	75 lb/ft^3
$C_{p_{LV}}$	$1,71 \text{ Btu lb}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$C_{p_{\text{Lama}}}$	$1,57 \text{ Btu lb}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$C_{p_{\text{CaO}}}$	$0,355 \text{ Btu lb}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$C_{p_{\text{Ca(OH)}_2}}$	$0,562 \text{ Btu lb}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$C_{p_{\text{CaCO}_3}}$	$0,475 \text{ Btu lb}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Teb da mistura reacional	373 K

Tabela 3: Dimensões e condições de operação

Volume útil do Apagador	$1447,9 \text{ ft}^3$
Volume útil dos Caustificadores	1924 ft^3
Vazão de Licor Verde	$106 \text{ ft}^3 \text{ min}^{-1}$
Temperatura do Licor Verde	368 K
Vazão de Cal	350 lbmin^{-1}
Disponibilidade da Cal	85%
Temperatura Ambiente	293 K

Nas forças motrizes do sistema, tabela 4, tem-se a composição do licor verde:

Tabela 4: Forças motrizes

Concentração de Na_2CO_3	$7,6 \text{ lb ft}^{-3}$
Concentração de NaOH	$0,6 \text{ lb ft}^{-3}$
Concentração de Na_2S	$3,6 \text{ lb ft}^{-3}$
Vazão de Ca(OH)_2	0 lb/min
Vazão de CaCO_3	0 lb/min
Massa Grits	33 lb/min - 10% da vazão de CaO
Temperatura de entrada da cal e grits	298 K

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a modelagem matemática, o sistema de equações diferenciais ordinárias, (equações de 1 a 8) foi resolvido via *software* de simulação. O programa utilizado foi o EMSO – (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*). Como condição inicial para todos os sistemas de reatores, admitiu-se que as concentrações são iguais as da alimentação.

A Figura 7 apresenta o consumo de óxido de cálcio nos primeiros 12 minutos.

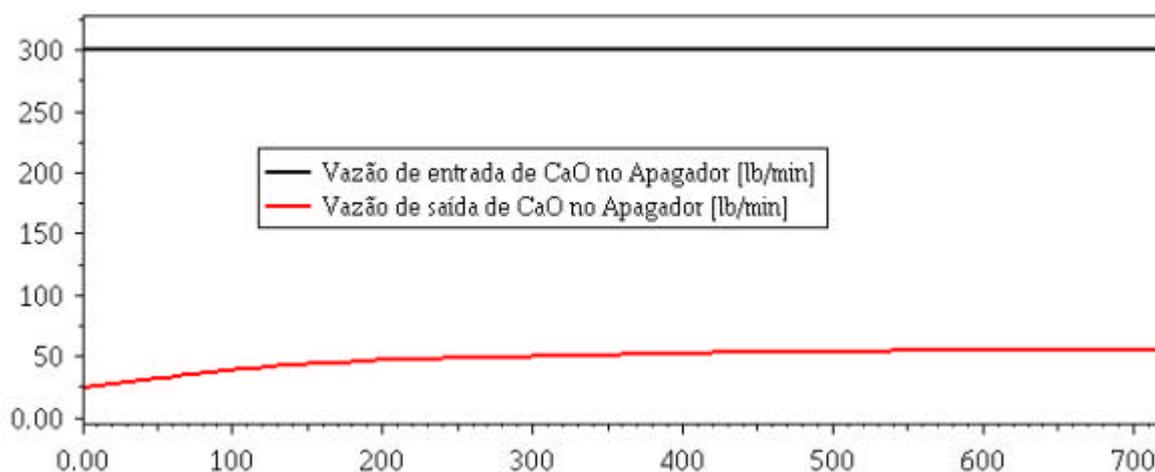


Figura 7: Consumo de óxido de cálcio

Conforme pode ser visto pela Figura 7, na entrada do reator de apagamento tem-se uma vazão de 300 lb min^{-1} de óxido de cálcio. Transcorrido um tempo de aproximadamente 12 minutos, nota-se que foi consumida aproximadamente 83% da cal alimentada, uma vez que a vazão de cal na saída do apagador é de aproximadamente 50 lb min^{-1} . Em comparação com a Figura 8, o carbonato de sódio não atingiu o estado estacionário neste mesmo período. Dessa forma, confirmam-se os dados da literatura que afirmam que a reação de apagamento da cal é mais rápida do que a reação de caustificação.

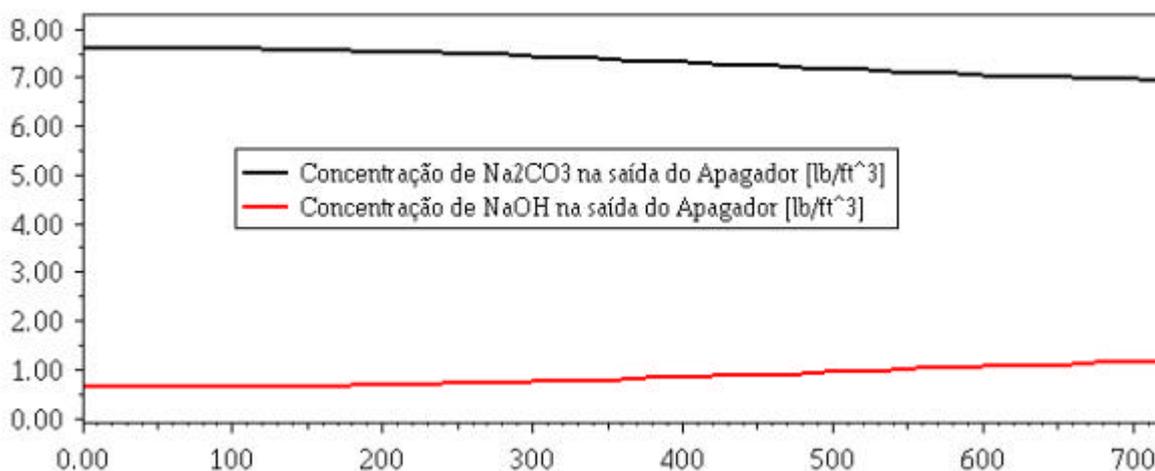


Figura 8: Concentração de Na_2CO_3 e Hidróxido de Cálcio nos 12 minutos iniciais

No tempo de 12 minutos, a concentração de Na_2CO_3 da alimentação cai de $7,6 \text{ lb ft}^{-3}$ para aproximadamente 7 lb ft^{-3} . Quando atinge o estado estacionário, no último caustificador (C228), a concentração está em torno de $3,5 \text{ lb ft}^{-3}$.

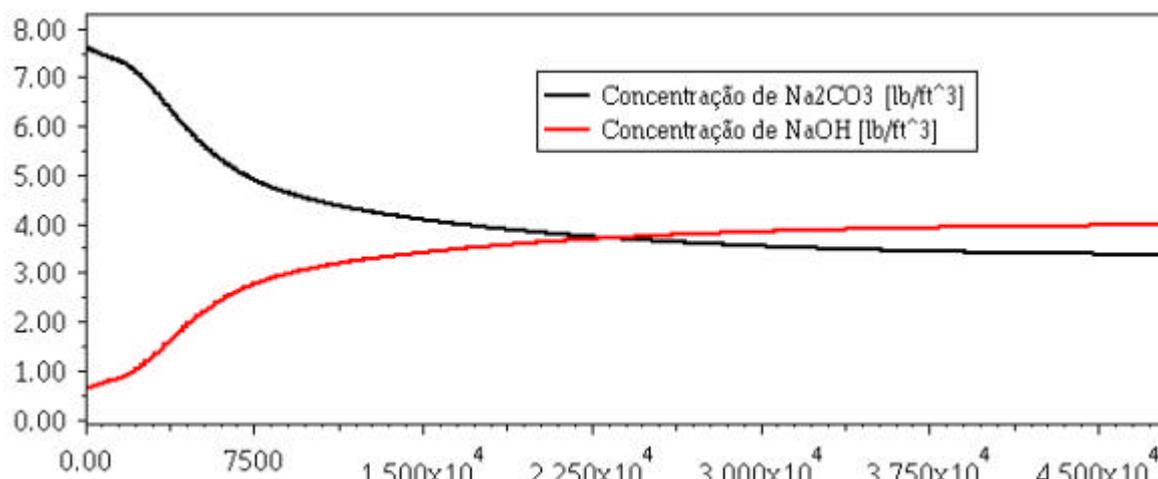


Figura 9: Concentração de Na_2CO_3 (Ca) e Hidróxido de Cálcio (Cb) após 800 minutos de simulação.

Observando os dados da Figura 9, e comparando com os de uma indústria de celulose, obtém-se o seguinte resultado: a concentração final obtida de hidróxido de sódio via modelagem e simulação ($4,1 \text{ lb ft}^{-3}$) é aproximadamente similar à concentração encontrada numa indústria de celulose ($3,8 \text{ lb ft}^{-3}$). Para o carbonato de sódio, a concentração em estado estacionário é de 3 lb ft^{-3} , enquanto que o verificado na indústria é de $2,5 \text{ lb ft}^{-3}$.

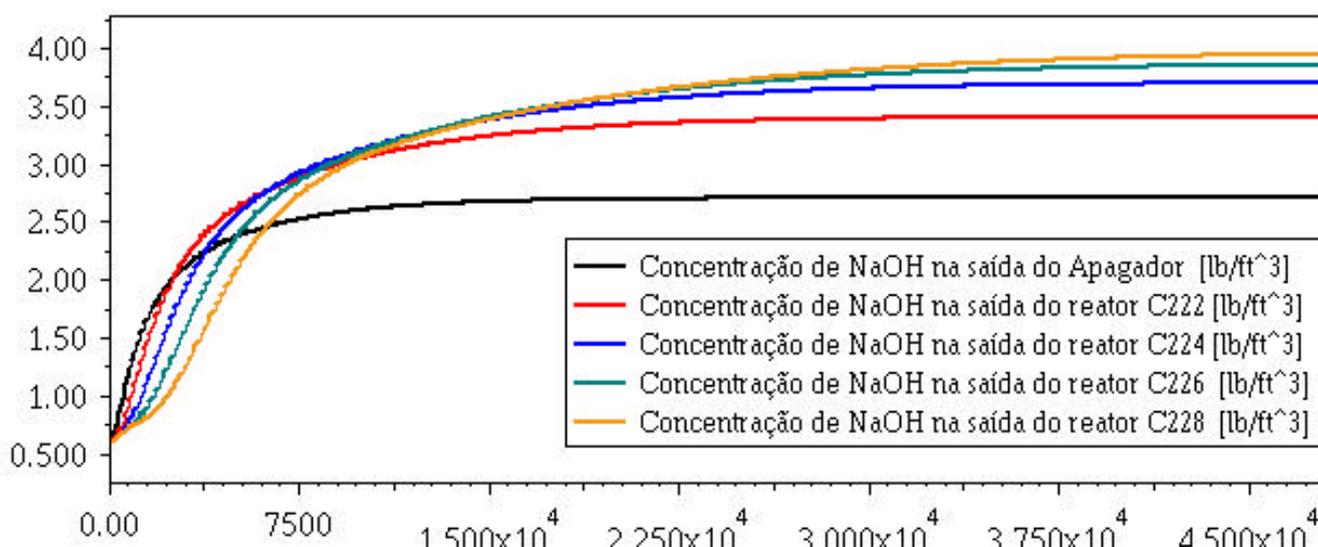


Figura 10: produção de NaOH em todos os reatores.

Tão logo a reação de hidratação da cal inicie no apagador, a reação de caustificação começa. No apagador acontece a maior parte dessa reação, restando aos outros reatores de caustificação dar maior tempo de residência à mistura para atingir-se as especificações necessárias.

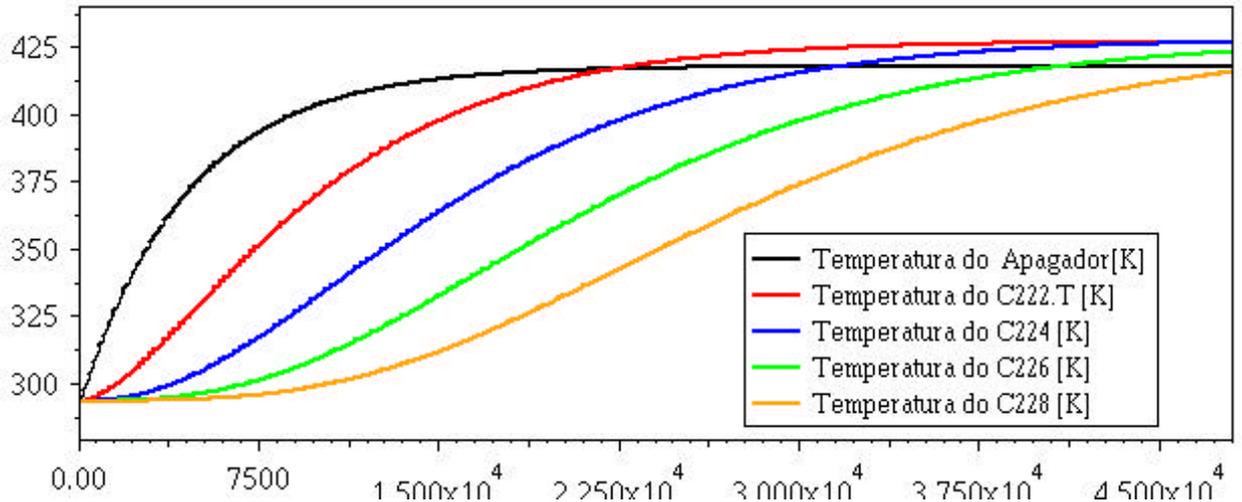


Figura 11: Temperatura nos reatores

As temperaturas dos reatores, Figura 11, obtidas via simulação, não retrataram de modo satisfatório as situações reais. A temperatura de saída do reator de apagamento, via simulação ficou em torno de 410K, enquanto que o resultado esperado era de 379K.

Além dessas considerações de processo, simulou-se a adição de mais um reator de caustificação após o reator C228. A hipótese testada tem o intuito de se averiguar a possibilidade de, com um maior tempo de retenção, aumentar a conversão de Na_2CO_3 em NaOH .

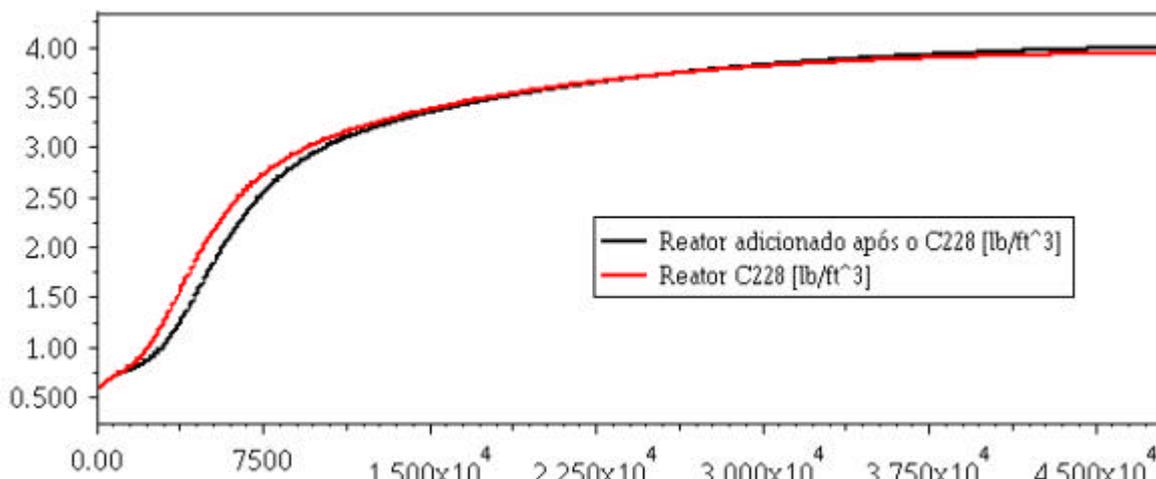


Figura 12: Adição de um reator de caustificação ao processo

O aumento de um reator não traria vantagens significativas, segundo a simulação via software, conforme pode ser visto na Figura 12.

5 CONCLUSÕES

- o modelo matemático conduz a resultados satisfatórios na comparação com os resultados experimentais, constatados em uma planta industrial;
- conforme a literatura, mostrou-se que a reação de apagamento da cal é mais rápida do que a de caustificação;
- as hipóteses consideradas na elaboração do modelo estão adequadas e conduzem a resultados satisfatórios quanto à produção de soda;
- os parâmetros térmicos e cinéticos tirados da literatura (UA, K10, K30 e K2) e assumidos como iguais para esse trabalho, não são precisos o suficiente para resultados das temperaturas;
- a reação de caustificação atinge o equilíbrio químico. Adição de um novo reator não traria benefícios em relação à conversão.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se estudar mais detalhadamente os parâmetros térmicos e cinéticos do modelo dinâmico a fim de reproduzir-se com mais precisão as temperaturas de processo e as concentrações finais de hidróxido de sódio e carbonato de sódio.

BIBLIOGRAFIA

- TAPPI, Chemical Recovery in Alkaline Pulping Processes, 1992
- LINDBERG, H.; ULMGREN, P.: The Chemistry of the Causticizing Reaction – TAPPI Journal , 03/1986.
- HYPONEN e LUUKO .TAPPI Journal, 1988
- A.WERNQVIST, H. THELIANDER: On the Kinetics of the Causticizing Reaction – TAPPI Journal
- PAULONIS A., KRISHNAGOPALAN: Kraft White and Green Liquor Composition Analysis, Journal of Pulp and Paper Science: Volume 20, Número 9, 9/1994
- ANDREOLA, R; VIEIRA, O; SANTOS, O; JORGE, L, Modelagem e Simulação de um Reator de Caustificação; Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, Paraná, Brasil, 2000
- SECCHI, A.R., Notas de aula de Modelagem e Simulação de Processos, UFRGS, ENG0737, Porto Alegre, RS, (2005).
- DELTATRANNING, Fundamentals of Reausticizing Recovery