

produção de licor branco

parte II: variáveis operacionais que afetam a caustificação

Alberto Ferreira Lima*
Song Won Park*
Sergio Luiz Fernandes*
José Maurício Pinto*
Edson Alves de Souza*

IPT/CTCP — Centro Técnico em
Celulose e Papel

SINOPSE

As operações de caustificação definem a concentração de reagentes e a temperatura do licor branco. Estas variáveis são de extrema importância no que se refere ao desempenho e economia de energia para outras etapas do processo produtivo como a polpação, lavagem da pasta, evaporação do licor negro e sua queima na caldeira de recuperação.

Através de simulação do processo por computador, foi levantada a influência de variáveis operacionais da caustificação (vazão e temperatura do licor verde, concentrações de soluções, carga e qualidade da cal) sobre diversas características do processo, com vistas a verificar quais as variáveis que devem ser monitoradas mais rigidamente para aumentar a eficiência operacional.

INTRODUÇÃO

A recuperação de reagentes, através da caldeira de recuperação, e da área de caustificação, é uma parte importante do processo produtivo de polpação, e que o justifica economicamente, uma vez que o processo kraft se baseia na reutilização do hidróxido e sulfeto de sódio.

Adicionalmente, a área de caustificação é um dos pontos chaves dos vários sistemas de ciclos envolvidos no processo kraft de polpação, e seu efeito pode ser sentido em quase todas as áreas do processo como um todo, o que por si só demonstra a sua relevância do ponto de vista operacional.

A área de caustificação como pode ser observado pelo fluxograma da figura 1 tem influência praticamente, em toda a unidade

de produção de pasta. Alterações na qualidade do licor branco podem perturbar a evolução das etapas de polpação, lavagem de pasta, evaporação, caldeira de recuperação e da própria caustificação que reinicia novo ciclo. A lama de carbonato que tem sua qualidade governada pela caustificação, influencia principalmente a etapa de calcinação que define a qualidade da cal a ser reutilizada no processo.

Apesar desta importância, dada a prioridade à área de polpação e branqueamento, a área de caustificação esteve relegada a uma posição secundária, do ponto de vista de controle de processo. Nota-se porém, na literatura, uma crescente preocupação com este setor e o presente trabalho visa auxiliar a preencher estas lacunas.

Assim como foi apresentado o perfil de área da produção de licor branco nas indústrias nacionais, com discussão qualitativas das variáveis (1). Apresenta-se

* Trabalho apresentado no 19.º Congresso Anual de Celulose e Papel — Semana do Papel — ABCP, realizado em São Paulo, SP — Brasil — 24 a 28 de Nov. de 1986.

a seguir uma análise quantitativa da influência das principais variáveis operacionais da área de caustificação sobre certas características do processo com vistas a verificar quais as variáveis que podem e devem ser monitoradas mais rigidamente para aumentar a eficiência operacional.

Antes, porém, de qualquer melhoria através de manipulação de variáveis operacionais, deve-se corrigir os possíveis problemas de

projeto que não foram listados na tabela 1.

Além disso, como a área de caustificação possui essencialmente operações unitárias de engenharia química, o seu bom gerenciamento requer balanços de matéria e energia e, portanto, as medições de suas principais correntes. A excessiva interface do operador com o processo no tocante às medições (assim como para controle de processo) acarreta falta de pre-

cisão e está sempre sujeita a demora e a erros. A tabela 2 lista as principais medidas desejáveis numa planta de caustificação.

Análise da Área de Caustificação

Devido a natureza iterativa das várias operações desta área empregou-se para a análise do sistema, simulação do processo através de computador que permite, a um custo reduzido, avaliar diferentes alternativas operacionais.

Para a análise da área de caustificação foram desenvolvidos modelos matemáticos para as operações de: dissolução dos fundidos; apagamento da cal e caustificação e, clarificação. Estes modelos, tanto para regime estático e dinâmico, serão publicados posteriormente.

Os modelos foram desenvolvidos individualmente, mas de forma que permita seu agrupamento e possa simular diferentes configurações da área. As informações necessárias são dados de vazões, composição, temperatura das correntes de entrada e dimensões dos equipamentos (diâmetro, alturas, etc.).

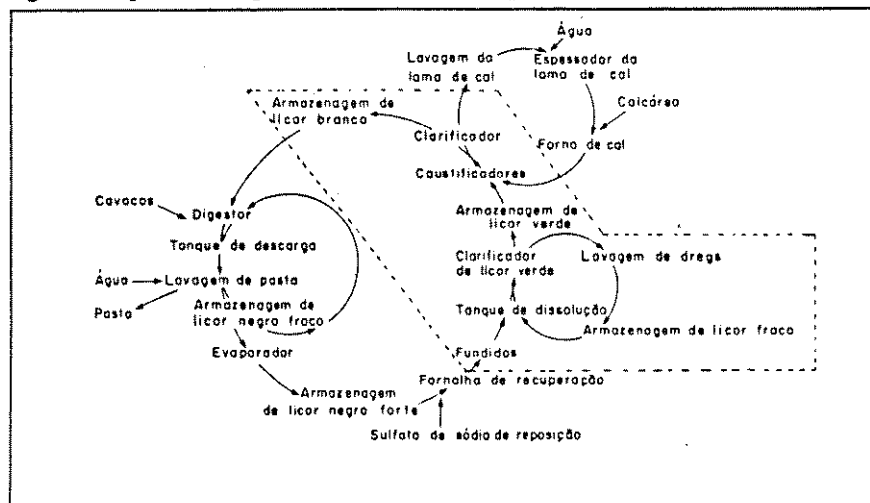


Fig. 1

Diagrama da natureza cíclica do processo de recuperação kraft.

Tabela 1
Possíveis problemas de projeto.

- Fuga de materiais e conseqüente perda de reagentes devido a vazamentos não corrigidos;
- Não-existência de lavador de dregs associada à retirada de dregs à baixa consistência;
- Subdimensionamento ou a falta de clarificador de licor verde e da retirada de dregs;
- Excessiva manipulação de licores a céu aberto acarretando sua oxidação;
- Excessiva manipulação mecânica da lama, através de bombas, ou agitadores acarretando má sedimentação;
- Agitação inadequada no apagador e nos caustificadores, não garantindo a homogeneização;
- Subdimensionamento do apagador não possibilitando o apagamento total de cal no próprio apagador e subdimensionamento de caustificadores;
- Falta de isolamento térmico nos equipamentos, tanques e tubulações;
- Superdimensionamento de clarificadores e tanques, com excessivo "hold-up" da área acarretando tempo de resposta capacitiva muito grande às perturbações e uma excessiva queda de temperatura entre o apagador e o tanque de licor forte;
- Subdimensionamento de clarificadores e lavadores de lama;
- Entupimento de bicas de saída de fundidos da caldeira de recuperação ocasionando perturbações drásticas no tanque de dissolução de fundidos;
- Má classificação e retirada de "grits" no apagador de cal;
- Adição de corrente proveniente de lavador de pó do forno de cal com excessiva quantidade de partículas de pequena dimensão acarretando má clarificação;
- Bombeamento irregular da lama causando desbalanço no processo;
- Excessiva obsolescência de equipamentos ocasionando frequentes paradas ou curto-circuitos no processo, uma vez que a área entra em regime acima de 6-12 horas;
- Entrada irregular de cal no apagador devido a sua má-classificação ou devido à falha de sistema de alimentação;
- Carbonatação de cal devido ao tempo excessivo de armazenamento ou localização inadequada do silo.

Tabela 2

As principais medidas ou sensores necessários.

- Densidade de licor verde no tanque de dissolução;
- Vazão de entrada do licor fraco e de saída do licor verde no tanque de dissolução;
- Medidor de nível do líquido e seu alarme no tanque de dissolução, se este tanque for utilizado também para armazenamento de licor;
- Medidores de torque e seu alarme no clarificador de licor verde e nos clarificadores de licor branco e lavadores/clarificadores de lama;
- Medidores de temperatura de entrada e de saída de licores no apagador de cal;
- Medidor de vazão de licor verde na entrada do apagador;
- Medidor de vazão de cal ou de alguma medida inferencial como por exemplo a velocidade da esteira ou rotação da pá raspadora na alimentação da cal;
- Medidor da vazão e da temperatura de água de lavagem;
- Medidor de nível e alarme para todos os tanques de armazenagem existentes;
- Análise laboratorial da composição, ou preferivelmente, analisador automático de carbonato de sódio, hidróxido de sódio e sulfeto de sódio nas correntes de licor verde para apagador, licor branco que sai do apagador, e de licor branco forte que vai para a área do digestor;
- Adicionalmente, deve-se medir no local, sempre que necessário ou com rotina pré-fixada, sólidos e composição do licor branco fraco, composição da cal, teste de sedimentação da lama, teor de sólidos, composição, e vazão da lama espessada nos clarificadores.

Cabe lembrar que para cada aplicação industrial, os modelos devem ser aplicados com os dados da unidade e ter seus resultados comparados com os valores medidos, a fim de se determinar o nível de incerteza das informações geradas, antes de prosseguir no estudo da instalação (etapa de validação).

Para a análise da influência de variações da qualidade do licor branco em outras etapas do processo produtivo, particularmente no consumo de energia, foi empregado o programa GEMS (General Energy and Mass System) (2).

Um fluxograma do sistema de caustificação da instalação industrial analisada é apresentado na figura 2.

O tanque de dissolução não foi incluído nesta análise por não serem disponíveis a vazão e a composição da corrente de fundidos

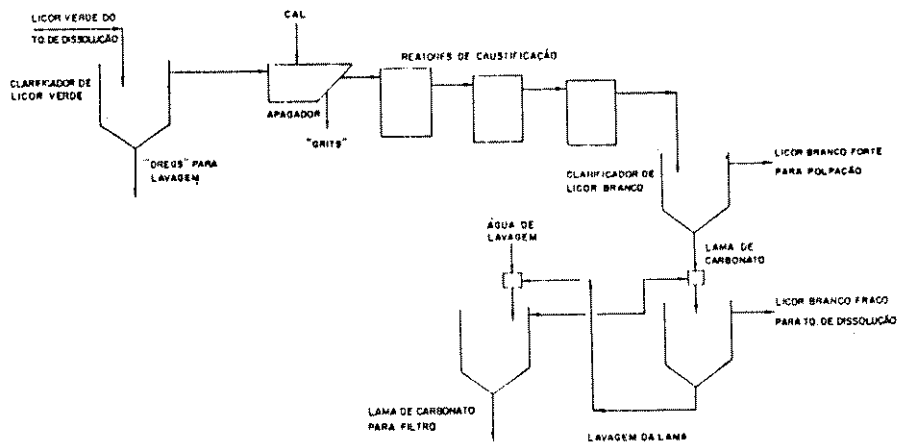


Fig. 2

Fluxograma da área de caustificação da instalação analisada.

proveniente da caldeira de recuperação.

Como caso base, para análise inicial, considerou-se as condições

operacionais na época do recebimento dos dados técnicos necessários e que são apresentadas nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3
Dimensões dos equipamentos.

Equipamentos	Dimensões	Área (m ²)	Altura (m)	Espessura da parede (cm)	Espessura do isolante (cm)
Clarificador de licor verde		113,10	3,57	0,64	7,62
Apagador		6,11	2,50	0,64	7,62
Reatores de caustificação		6,61	3,85	0,64	7,62
Clarificador de licor branco		254,50	14,10	1,58	7,62
1.º lavador de lama		113,10	10,29	1,58	7,62
2.º lavador de lama		107,36	10,29	1,58	7,62

Tabela 4
Informações das correntes de entrada do sistema.

Corrente	Composição	Temperatura (°C)	Vazão
Licor verde para clarificação	Na ₂ CO ₃ : 1,005 mol/1 Na ₂ S: 0,415 mol/1 NaOH: 0,565 mol/1 Na ₂ SO ₄ : 0,03 mol/1	95	92,09 m ³ /h
Cal no apagador	CaO: 89,0 % CaCO ₃ : 89,0 % Inertes: 9,1 %	100	4050 kg/h
2.º lavador de lama	Água	67	83,9 m ³ /h

Tabela 5
Comparação entre os dados obtidos por simulação e os informado pela indústria.

Corrente	Informação da indústria (1)	Dados obtidos por simulação (2)	Variação (%)
			$\frac{(2 - 1)}{1} \times 100$
Licor branco forte			
NaOH (mol/1)	2,08	1,75	- 15,8
Na ₂ S (mol/1)	0,36	0,40	+ 11,1
Na ₂ CO ₃ (mol/1)	0,25	0,38	+ 52,0
Na ₂ SO ₄ (mol/1)	0,08	0,03	- 62,5
Temperatura (°C)	83	84	+ 1,2
Vazão (m ³ /h)	79,2	73,4	- 7,3
Licor verde para apagamento			
Temperatura (°C)	85	83	- 2,4
Licor branco pra clarificação			
Temperatura (°C)	95	95	0,0
Licor branco fraco para tanque de dissolução			
Alcali ativo (g/1 c/ NaOH)	25,0	22,5	- 10,0
Temperatura (°C)	65	68	+ 4,6
Causticidade *	81,25	82,02	+ 0,9

(* NaOH/(NaOH + Na₂CO₃) x 100 — conc. no licor branco)

A tabela 5 apresenta os dados obtidos por simulação comparados com aqueles informados pela indústria.

O principal produto do sistema de caustificação é a corrente de licor forte. As concentrações de NaOH e Na₂S calculadas por simulação diferirem somente 15 e 11%, respectivamente, o que é satisfatório, considerando as incertezas das medições industriais. Esta incerteza é confirmada quando se compara

as concentrações, informadas pela indústria, de Na₂SO₄: no licor verde — 0,03 mol/1 (tabela 4) e no licor branco — 0,08 mol/1 (tabela 5) o que explica a discrepância entre o valor informado e o calculado da tabela 5. Um aumento da concentração do Na₂SO₄ só seria possível caso houvesse uma adição intermediária deste componente, o que não é uma realidade.

A causticidade, uma das medições de conversão de carbonato em

hidróxido de sódio, apresentou uma variação inferior a 1% entre o dado fornecido e o calculado, o que é altamente satisfatório.

As temperaturas das principais correntes em várias etapas de processo tiveram variações inferiores a 5%.

A análise da área caustificação, através da aplicação dos modelos matemáticos, permitiu conhecer a influência da variação de algumas variáveis operacionais sobre o de-

Casos alternativos	Variável modificada	caso alternativo	caso base	Variação em relação ao caso base	
01	Vazão de licor verde	87,48 m ³ /h	92,09 m ³ /h	- 5 %	
02		96,70 m ³ /h		+ 5 %	
03		82,87 m ³ /h		-10 %	
04		101,30 m ³ /h		+10 %	
05	Concentração de NaOH, e Na ₂ CO ₃ em relação ao álcali total titulável (mantido constante)	C _{NaOH} =5% C _{Na₂CO₃} =70,6%	C _{NaOH} =16,6%	C _{NaOH} =-70%	C _{Na₂CO₃} =+20%
06		C _{NaOH} =10% C _{Na₂CO₃} =65,6%	C _{Na₂CO₃} =59%	C _{NaOH} =-40%	C _{Na₂CO₃} =+11%
07	Concentração de Na ₂ S e Na ₂ CO ₃ em relação ao álcali total titulável (mantido constante)	C _{Na₂S} =10% C _{Na₂CO₃} =74,3%	C _{Na₂S} =24,4%	C _{Na₂S} =-60%	C _{Na₂CO₃} =+26%
08		C _{Na₂S} =15% C _{Na₂CO₃} =68,3%	C _{Na₂CO₃} =59%	C _{Na₂S} =-39%	C _{Na₂CO₃} =+16%
09	Temperatura do licor verde	85 °C	95 °C	-10 %	
10		75 °C		-21 %	
11	Carga de cal	4,46 t/h	4,05 t/h	+10 %	
12		4,86 t/h		+20 %	
13	Temperatura da cal	65 °C	100 °C	-35 %	
14		30 °C		-70 %	
15	Teor de CaO na cal	(CaO)=0,80 (Inertes)=0,19	(CaO)=0,89	(CaO)=-10%	(Inertes)=+90%
16		(CaO)=0,95 (Inertes)=0,04	(Inertes)=0,10	(CaO)=+7%	(Inertes)=-60%
17	Carga de cal	5,40 t/h	4,05 t/h	+33 %	
18		5,68 t/h		+40 %	
19		5,97 t/h		+47 %	
20		6,54 t/h		+62 %	
21		7,10 t/h		+75 %	
22	Vazão de licor verde e carga cal	V _{LV} =96,7 m ³ /h V _{CAL} =5,68t/h	V _{LV} =92,09m ³ /h	V _{LV} =+5%	V _{CAL} =+40%
23		V _{LV} =101,3 m ³ /h V _{CAL} =5,68t/h	V _{CAL} =4,05t/h	V _{LV} =+10%	V _{CAL} =+40%
24	Teor de CaO na cal e carga de cal	(CaO)=0,80 (Inertes)=0,19 V _{CAL} =5,68t/h	(CaO)=0,89	(CaO)=-10%	(Inertes)=+90%
25		(CaO)=0,95 (Inertes)=0,04 V _{CAL} =5,68t/h		(CaO)=+7%	(Inertes)=-60%

Tabela 6
Níveis das variáveis estudadas nos casos alternativos. (continuação)

sempenho da caustificação, mormente sobre a concentração de álcali ativo no licor branco forte e na causticidade.

A tabela 6 resume os casos analisados em função de alterações na:

- vazão de licor verde a ser caustificado
- concentração de soda, carbonato e sulfato no licor verde
- temperaturas do licor verde e da cal
- carga de cal adicionada
- composição da cal

As figuras 3 e 4 ilustram, respectivamente, a alteração ocorrida na causticidade e álcali ativo do licor branco quando, mantendo-se os demais parâmetros constantes, há variação na vazão do licor verde para a caustificação e portanto, na carga de carbonato. Quando a carga de cal é baixa (relação CaO adicionada/CaO estequiométrica baixa) esta influência é mais acentuada.

Mantendo-se o álcali total titulável (ATT) constante variou-se,

separadamente, as concentrações de hidróxido e de sulfeto de sódio do licor verde. Em virtude do ATT ser fixo, a concentração de carbonato da caustificação acentuadamente (figura 5), pois o sistema está operando com carga de cal abaixo do estequiométrico (0,7) sem poder, portanto, absorver o aumento de carbonato.

Como a fábrica analisada está operando com baixa carga de cal no apagamento, procurou-se avaliar o impacto do aumento grad-

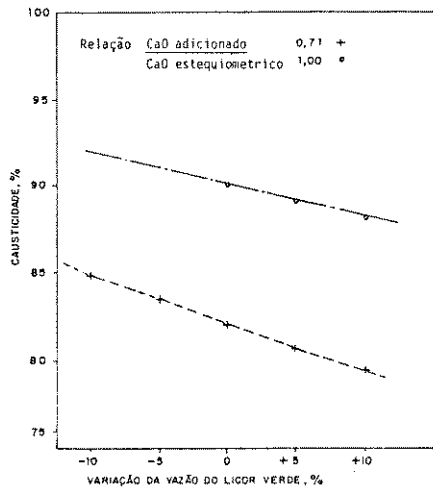


Fig. 3

Alteração da causticidade em função da variação de vazão de licor verde.

tivo desta carga, sobre a causticidade e álcali ativo (respectivamente figura 6 e 7). Cabe lembrar que no entanto, excessos elevados de cal (superior a 10%) provocam decréscimo na velocidade de sedimentação da lama de carbonato e portanto, prejudica a operação de clarificação do licor branco. O

Outro fator que altera o curso da caustificação é a qualidade da cal, particularmente seu teor de CaO e a reatividade deste, afetada pelo processo de calcinação do carbonato de cálcio. As figuras 8 e 9 mostram, respectivamente, as variações ocorridas na causticidade

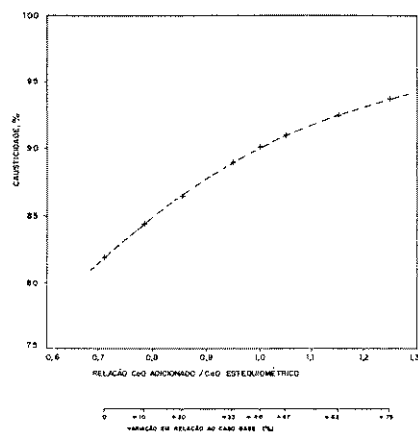


Fig. 6

Alteração da causticidade em função da carga de cal.

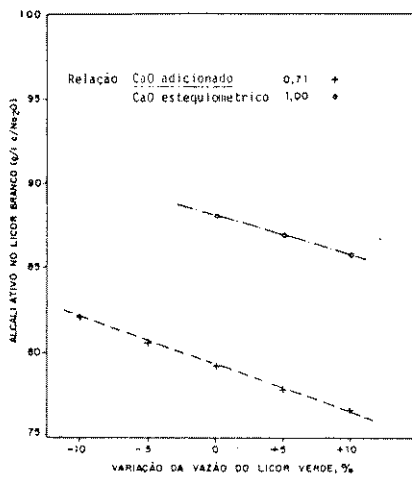


Fig. 4

Alteração da concentração de álcali ativo no licor branco em função da variação da vazão de licor verde.

e álcali ativo do licor branco, quando se altera o teor de CaO útil na cal empregada no apagamento. fator de excesso deve ser determinado industrialmente por cada fábrica e ser resultado de otimização operacional como um todo.

Como era esperado, variações na temperatura da cal adicionada, não influem na operação, pois a quantidade adicionada é pequena em relação à do licor verde. Já a temperatura do licor verde apresenta influência no processo, embora pequena, como pode ser notada na tabela 7.

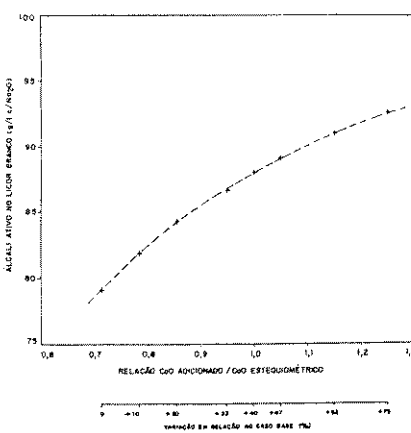


Fig. 7

Alteração da concentração de álcali ativo no licor branco em função da carga de cal.

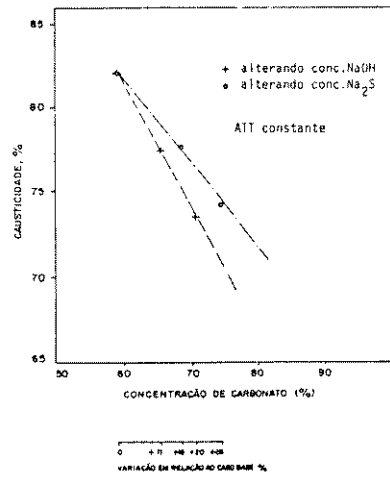


Fig. 5

Alteração da causticidade em função da variação da concentração de carbonato, em relação ao álcali total titulável, no licor verde.

A análise efetuada permite concluir que a carga de cal é a variável que tem o maior efeito na reação de caustificação.

A manutenção da carga em níveis adequados não é fácil pois além das variações que podem ocorrer com o licor verde a ser caustificado, a própria qualidade da cal varia com o tempo.

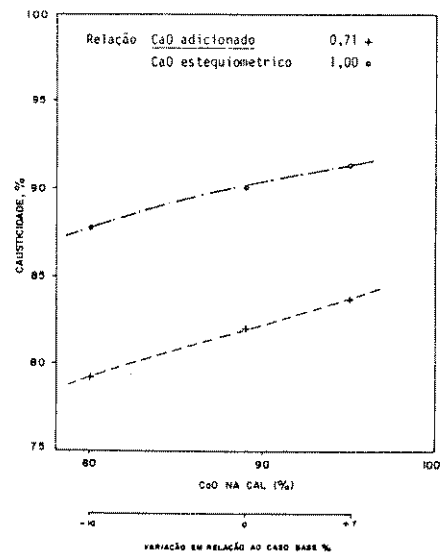


Fig. 8

Alteração na causticidade em função da variação da qualidade da cal.

Tabela 7

Influência da temperatura do licor verde na caustificação.

Temperatura (°C)	Causticidade (%)	Concentração de álcali ativo no licor branco (g/1 c/ Na ₂ O)
75	81,5	78,7
85	81,8	79,0
95	82,0	79,2

O controle de qualidade da cal é portanto, fator imprescindível para um bom controle do processo de caustificação.

A obtenção e manutenção de uma boa qualidade da cal requer:

- bom controle do forno de cal, para que com consumo mínimo de combustível, obtenha-se cal de elevada reatividade e teor de CaO
- cal de reposição de boa qualidade
- boa clarificação do licor verde
- boa lavagem da lama de carbonato

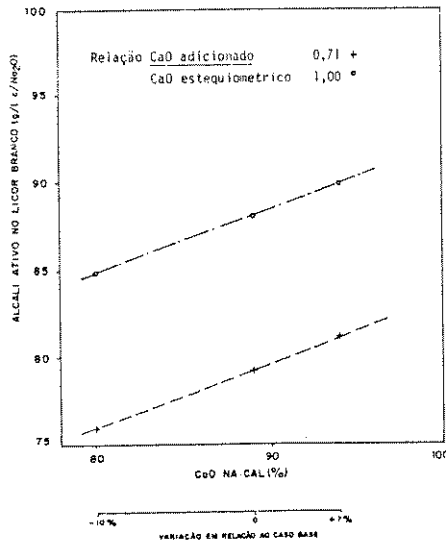


Fig. 9

Alteração na concentração de álcali ativo no licor branco em função da variação da qualidade da cal. Impacto da Qualidade do Licor Branco em outras Etapas do Processo

Impacto da qualidade do licor branco em outras etapas do processo.

O consumo de energia numa fábrica de pasta celulósica consiste de duas partes: consumo de ener-

gia térmica e de energia elétrica. A divisão entre estes consumos é da ordem de 80% para energia térmica e 20%, para energia elétrica.

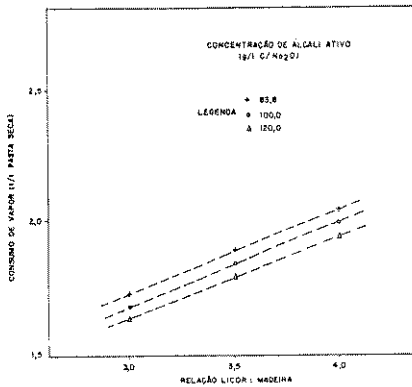


Fig. 10

Varição do consumo de vapor em função da relação licor: madeira e concentração de álcali ativo (temperatura do licor branco: 70°C e umidade da madeira:

Os principais benefícios do aumento de concentração de licor branco são: diminuição de energia elétrica para acionamento de bombas de licor branco, diminuição do consumo de vapor para cozimento e para evaporação.

A elevação da concentração de álcali ativo de 79,2 para 95,5 gNa₂O/1 licor branco (cerca de 20%) provoca uma redução da ordem de 17% no volume de licor branco a ser bombeado para os digestores, logicamente considerando a mesma carga de álcali ativo em relação à madeira.

A figura 10 apresenta a redução do consumo de vapor para cozimento ocorrida quando há elevação da concentração do licor branco para diferentes relações de licor: madeiras empregadas.

A tabela 8 mostra a diminuição da demanda para o sistema de evaporação quando se eleva a concentração do licor branco.

Pode-se observar que com o aumento da concentração do licor, houve necessidade também de elevar o fator de diluição na lavagem para não aumentar a perda de reagentes com a pasta lavada.

Esta elevação do fator de diluição diminui um pouco (20%) o ganho que se poderia ter na redução do consumo de vapor, mas mesmo assim as economias são consideráveis. A figura 11 indica a variação do consumo de vapor em função do aumento da concentração de sólidos do licor negro em um sistema de evaporação com

Tabela 8

Efeito da concentração do licor branco na demanda do sistema de evaporação (3).

Concentração do licor branco	100,73	120,73	140,73
Álcali ativo titulável (g Na ₂ O/1)	100,73	120,73	140,73
Álcali ativo (g Na ₂ O/1)	100	120	140
Fator de diluição na lavagem (t água/t pasta seca)	85	102	119
Concentração de sólidos do licor negro fraco (%)	3,0	3,1	3,2
Água a ser evaporada para concentrar o licor até 62% de sólidos (t/t pasta seca)	15,7 7,73	16,6 7,17	17,4 6,74
Redução na demanda para evaporação (t água/t pasta seca)	—	0,56	0,99

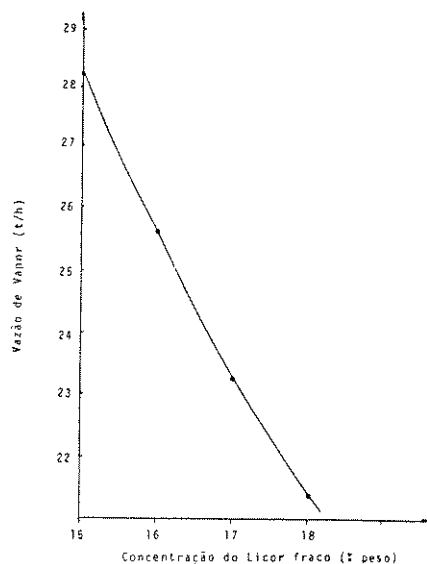


Fig. 11

Consumo de vapor vivo X concentração do licor fraco.

4 efeitos e concentração do licor forte igual a 40%.

O sistema de caustificação além de definir a composição do licor branco, estabelece sua temperatura e se práticas corretas de isolamento em tanques e reatores desta área e na tubulação que transporta o licor até o digestor forem observadas, poder-se-á alcançar economias adicionais de vapor para polpação. A figura 12 mostra, para

uma mesma concentração do álcali ativo no licor branco, a influência de sua temperatura no consumo de vapor na polpação.

Os benefícios da alteração adequada da qualidade do licor branco (concentração de álcali ativo e temperatura) são enormes e os dados apresentados têm por finalidade indicar as tendências provocadas por variações operacionais e a potencialidade de sua aplicação industrial. Potencialidade esta que precisa ser analisada caso a caso, pois envolve um conjunto amplo de operações e de equipamentos

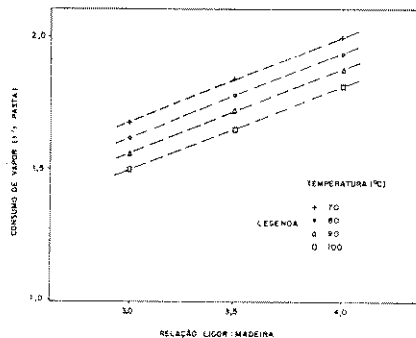


Fig. 12

Varição do consumo de vapor em função da relação licor madeira e temperatura do licor branco (concentração de álcali ativo: 100 g/1 com Na_2O e umidade da madeira: 50%).

cuja resposta às modificações é certamente, diferente para cada instalação.

BIBLIOGRAFIA

- LIMA, A. F.; PARK, S. W.; FERNANDES, S. L.; PINTO, J. M. e SOUZA, E. A. Produção de licor branco — Parte I: 19.º Congresso Anual da ABCP — 1986 — A ser publicado na revista "O Papel".
- EDWARDS, L. e BALDUS, R. GEMS Manual. Idaho Research Foundation Inc. 1977.
- KOJO, M. Benefits can be obtained with a stronger and hotter white liquor. Pulp & Paper Nov.: 174-176 1980.

Agradecimentos:

Os autores agradecem o apoio financeiro da Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio e às firmas de celulose que colaboraram na cessão de informações e de aspectos técnicos relativos à área de caustificação.

A parte I deste artigo, que diz respeito ao perfil de geração da área de caustificação nas indústrias nacionais de celulose, foi publicada na revista "O Papel" de julho de 1987.

