

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Análise Exergética e Ambiental do Processamento do  
Licor Negro Gerado em Fábricas de Celulose e Papel**

Autor: **Milton Roberto de Mattos Carreiro**

Orientador: **Prof. Dr. Rogério José da Silva**

Itajubá, Dezembro de 2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Análise Exergética e Ambiental do Processamento do  
Licor Negro Gerado em Fábricas de Celulose e Papel**

**Autor: Milton Roberto de Mattos Carreiro**

**Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva**

**Curso: Mestrado em Engenharia Mecânica**

**Área de Concentração: Conversão de Energia**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Itajubá, Dezembro de 2009

M.G. – Brasil

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –  
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB\_6/1700

C314a

Carreiro, Milton Roberto de Mattos

Análise exergética e ambiental do processamento do licor negro  
gerado em fábricas de celulose e papel / Milton Roberto de Mattos  
Carreiro. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2009.

141 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Licor negro. 2. Caldeiras de recuperação química. 3. Evapora\_  
ções. 4. Exergia. I. Silva, Rogério José da, orient. II. Universidade  
Federal de Itajubá. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Análise Exergética e Ambiental do Processamento do  
Licor Negro Gerado em Fábricas de Celulose e Papel**

Autor: **Milton Roberto de Mattos Carreiro**

Orientador: **Prof. Dr. Rogério José da Silva**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Aldo Ramos Santos - UNISANTA

Prof. Dr. Osvaldo José Venturini - IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Sandro Metrevelle Marcondes de Lima e Silva - IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Rogério José da Silva - IEM/UNIFEI (Presidente)

## **Dedicatória**

À minha esposa Meire e as minhas filhas Caroline e Priscila.

## **Agradecimentos**

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Rogério José da Silva, pela competência, dedicação, paciência e amizade que foram de fundamental importância para a conclusão desse trabalho.

Ao grande amigo, Julio Cezar Ferreira Macedo pelo apoio e contribuição nesse trabalho.

Aos meus pais que me deram uma boa formação e caráter para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos Professores da Universidade Federal de Itajubá, Prof. Dr. Sandro Metrevelle Marcondes de Lima e Silva, Prof. Dr. Osvaldo José Venturini e Prof. Dr. Aldo Ramos Santos da UNISANTA, pelo apoio e aprendizado, que contribuíram para a elaboração e aperfeiçoamento deste trabalho.

Ao Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, representado pelos seus dedicados Professores e Funcionários, pela oportunidade que me concedeu na realização deste trabalho.

A vida que a gente quer, depende do que a gente faz.

## Resumo

**CARREIRO, M. R. M. (2009)**, *Análise Exergética e Ambiental do Processamento do Licor Negro Gerado em Fábricas de Celulose e Papel*, Itajubá, 141p, Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

A indústria de Celulose e Papel é um seguimento estável com ritmo forte de crescimento, tornando a preservação ambiental e o potencial energético, os grandes desafios para o setor. Neste trabalho, é apresentada a importância da utilização do licor negro, o gerenciamento no seu processamento, tanto no ponto de vista de sustentabilidade ambiental como na viabilidade econômica na sua utilização como combustível e recuperação dos produtos químicos nele contido. Na sua combustão na caldeira de recuperação química, obtém-se vapor de baixo custo para o processo de geração de energia elétrica, pois o licor negro é um subproduto do processo de obtenção da celulose, viabilizando o processo sendo portanto, fundamental os investimentos em tecnologias e métodos para otimizar o sistema energético. Uma análise exergética no processamento do licor negro, abrangendo duas caldeiras de recuperação química e duas evaporações, foi realizada, definindo assim o processamento do licor negro para sua utilização como combustível nas caldeiras de recuperação química. As caldeiras de recuperação química foram analisadas operando tanto como reator químico, como gerador de vapor, analisando as exergias dos fluxos dos produtos das reações químicas da combustão do licor negro. Foi feita também uma análise exergética das evaporações e analisado a eficiência racional do conjunto. Como resultado, as eficiências exergéticas nas caldeiras de recuperação química não apresentaram resultados satisfatórios comparados com eficiências exergéticas analisadas em caldeiras de força que utilizam como combustível gás natural e/ ou óleo combustível. Essas eficiências exergéticas baixas são atribuídas principalmente ao baixo poder calorífico do licor negro, seu alto teor de umidade e também pelas características construtivas das caldeiras que tem como principal objetivo operar como reator químico na recuperação dos produtos químicos utilizados no processo de fabricação da celulose. Já as evaporações, apresentaram uma eficiência exergética satisfatória, atribuída ao reaproveitamento do evaporado gerado no concentrador (1º efeito), sendo esse utilizado para evaporar o licor negro nos efeitos subsequentes sob efeito de vácuo.

### ***Palavras-chave:***

Licor negro, caldeiras de recuperação química, evaporações, exergia.



## **Abstract**

**CARREIRO, M.R.M. (2009)**, *Exergetic Analysis and Environmental of the Processing of the Black Liquor Generated in Pulp and Paper Industry*, Itajubá, 141p., Dissertation (Master's degree in Conversion of Energy) - Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá.

The Pulp and Paper Industry is a stable following a strong rhythm of growth, making environmental preservation and energy potential, the major challenges for the sector. This work shows the importance of using black liquor, the management of processing, both in terms of environmental sustainability and economic viability in their fuel and recovery of chemicals contained therein. In its combustion in chemical recovery boiler, it is obtained low cost steam for the process of generating electricity, because the black liquor is a by-product of the manufacturing process of pulp making. This is fundamental to investment in technologies and methods to optimize the energy system. An exergetic analysis in the processing of black liquor, comprising two chemical recovery boilers and two evaporations is performed, thus defining the processing of black liquor for use as fuel in chemical recovery boilers. The chemical recovery boilers were analyzed as both operating chemical reactor, steam generator and analyzing the exergy flows of the products of chemical reactions in the combustion of black liquor. Also made an exergetic analysis of evaporation and analyzed the efficiency of the rational set. As a result, the exergetic efficiencies in chemical recovery boilers showed no satisfactory results compared with exergetic efficiencies tested in other boilers using natural gas as fuel and/or fuel oil. These low exergetic efficiencies are attributed mainly to the low calorific value of black liquor, high amount of water contained and also the constructive characteristics of the boilers, that has as main objective to operate as a chemical reactor in the recovery of chemicals used in the manufacturing process of cellulose. The evaporations presented an exergetic efficiency satisfactory, attributed to the reuse of evaporated in the concentrator (1st effect), being used to evaporate the black liquor in the subsequent effects under effect of vacuum.

### **Keywords:**

Black liquor, chemical recovery boilers, evaporations, exergy.

## Sumário

<b>Sumário .....</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>vi</b>
<b>Simbologia .....</b>	<b>vii</b>
<b>Letras Latinas .....</b>	<b>vii</b>
<b>Letras Gregas .....</b>	<b>vii</b>
<b>Abreviaturas .....</b>	<b>vii</b>
<b>Siglas .....</b>	<b>vii</b>
<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 OBJETIVO DO TRABALHO .....	2
1.2 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO .....	2
1.3 DELINEAMENTOS DO TRABALHO .....	2
<b>Capítulo 2 .....</b>	<b>4</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 O SETOR DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL .....	4
2.2 BASE FLORESTAL .....	9
2.3 HISTÓRICO .....	11
2.4 MATÉRIAS PRIMAS PARA OBTENÇÃO DE CELULOSE .....	12
2.4.1 Matérias-Primas Fibrosas .....	12
2.4.2 Madeira .....	12
2.4.3 Composição Química .....	12
2.5 SEPARAÇÃO DA CELULOSE .....	14
2.5.1 Processo de polpação .....	14
2.5.2 Polpação de Alto Rendimento e semi-Química .....	14
2.5.3 Polpação Química .....	15
2.6 PROCESSO KRAFT OU SULFATO .....	15
2.6.1 Introdução .....	15
2.6.2 Cozimento .....	17
2.6.3 Digestores .....	17
2.6.4 Digestores descontínuos .....	17
2.6.5 Digestores Contínuos .....	20

2.6.6 Variáveis do Processo .....	20
2.6.7 Processo de cozimento no digestor .....	21
2.7 PROCESSAMENTO DA PASTA CELULÓSICA.....	22
2.7.1 Lavagem e depuração .....	22
2.7.2 Branqueamento .....	23
2.8 ANÁLISE AMBIENTAL DO LICOR NEGRO E SUA IMPORTÂNCIA NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE .....	24
2.8.1 Licor Negro do Processo Kraft .....	25
2.8.2 Sistema de controle de derrames e planejamento em paradas programadas .....	27
2.8.3 Sistema de tratamento de efluentes na Suzano Papel e Celulose.....	27
<b>Capítulo 3 .....</b>	<b>30</b>
<b>PROCESSO DE FORMAÇÃO E PROCESSAMENTO DO LICOR NEGRO E SUA COMBUSTÃO NAS CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO.....</b>	<b>30</b>
3.1 PROCESSO DE FORMAÇÃO DO LICOR NEGRO.....	30
3.1.1 Lignina .....	30
3.1.2 Processo de Formação.....	31
3.1.3 Polpação .....	32
3.1.4 Processamento do licor negro .....	41
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>52</b>
<b>PROCESSAMENTO DO LICOR NEGRO NA SUZANO PAPEL E CELULOSE.....</b>	<b>52</b>
4.1 INTRODUÇÃO .....	52
4.2 HISTÓRICO .....	52
4.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO.....	55
4.3.1 Caldeira de recuperação química CBC III .....	55
4.3.2 Caldeira de recuperação química Gotaverken .....	67
<b>Capítulo 5 .....</b>	<b>70</b>
<b>ANÁLISE EXERGÉTICA .....</b>	<b>70</b>
5.1 INTRODUÇÃO .....	70
5.2 RELAÇÃO ENTRE ENERGIA E EXERGIA .....	70
5.3 ASPECTOS DA EXERGIA .....	71
5.4 EXERGIA DE FLUXO .....	71
5.5 EFICIÊNCIA RACIONAL .....	73
5.6 ANÁLISE EXERGÉTICA DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO CBCIII .....	73

5.7 CÁLCULO DA EXERGIA DO LICOR PRETO.....	74
5.8 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA .....	76
5.9 ANÁLISE EXERGÉTICA DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO GOTAVERKEN.....	77
5.10 CÁLCULO DA EXERGIA DO LICOR PRETO.....	78
5.11 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA .....	80
5.12 CÁLCULOS DA EVAPORAÇÃO 900 .....	81
5.13 CÁLCULOS DA EVAPORAÇÃO 700 .....	82
<b>Capítulo 6 .....</b>	<b>84</b>
<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS .....</b>	<b>84</b>
6.1 CONCLUSÕES .....	84
6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	86
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>88</b>
<b>Apêndice 1 .....</b>	<b>90</b>
<b>Apêndice 2 .....</b>	<b>106</b>
<b>Apêndice 3 .....</b>	<b>121</b>
<b>Apêndice 4 .....</b>	<b>131</b>

## Lista de Figuras

Figura 2.1- Evolução Histórica do Saldo Comercial.....	8
Figura 2.2 - Exportações Brasileiras de Celulose e Papel por Região .....	8
Figura 2.3 - Fluxograma completo do processo Kraft.....	16
Figura 2.4 - Digestor descontínuo de aquecimento direto.....	18
Figura 2.5 - Digestor descontínuo de aquecimento indireto.....	18
Figura 2.6 - Digestor descontínuo com circulação forçada .....	19
Figura 2.7 - Digestor descontínuo sem circulação forçada .....	19
Figura 2.8 - Ciclone de expansão .....	20
Figura 2.9 - Etapas de cozimento .....	22
Figura 2.10 - Fluxograma geral do processo de obtenção de celulose e papel.....	24
Figura 2.11 - Evolução da Matriz Energética .....	26
Figura 2.12 - Decantador .....	28
Figura 2.13 - Conjunto de lagoas do tratamento secundário .....	28
Figura 2.14 - Lagoa de Emergência.....	29
Figura 3.1 - Ambiente de polpação no digestor.....	33
Figura 3.2 - Depurador tipo pressurizado.....	35
Figura 3.3 Lavagem interna no digestor (Hi-Heat) .....	36
Figura 3.4 - Filtro a vácuo .....	37
Figura 3.5 - Prensa de lavagem (Kvaerner).....	38
Figura 3.6 - Prensa de rolo duplo .....	38
Figura 3.7 - Sistema de filtros cilíndricos em série sem pré-branqueamento .....	40
Figura 3.8 - Sistema com estágio de pré-branqueamento com oxigênio.....	41
Figura 3.9 - Fluxograma das entradas e saídas de licor, vapor vivo e condensados .....	44
Figura 3.10 - Evaporador de filme descendente de tubos .....	45
Figura 3.11 - Evaporador de placas de filme descendente .....	45
Figura 3.12 - Oxidação e redução do enxofre numa fornalha .....	48
Figura 4.1 - Distribuição de ar na fornalha.....	59
Figura 4.2 - Sistema de captação das partículas .....	60
Figura 4.3 - Partes do Precipitador Eletrostático .....	61
Figura 4.4 - Conjunto de eletrodos. ....	63
Figura 4.5 - Sistema de Placas.....	64
Figura 4.6 - Sistema de batimento para limpeza das Placas .....	65

Figura 4.7 - Sistema de Aquecimento dos Isoladores .....	66
Figura 4.8 - Sistema simplificado de ar e gás .....	67
Figura 4.9 - Esquema de alimentação do Licor preto da caldeira CBC III .....	68
Figura 4.10 - Esquema de processamento de licor negro na GTV .....	69
Figura 4.11 - Esquema de ar e gás simplificado da caldeira de recuperação Gotaverken.....	70
Figura 5.1- Exergia dos fluxos da caldeira CBC III.....	78
Figura 5.2 - Exergia dos fluxos da caldeira Gotaverken .....	81
Figura 5.3 - Fluxo de exergia no volume de controle.....	83
Figura 5.4 - Fluxo de exergia no volume de controle.....	84
Figura 6.1 - Matriz energética da Suzano Papel e Celulose .....	85

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Colocação dos maiores produtores de celulose e papel em 2008.....	5
Tabela 2.2 - Desempenho do Setor (1000ton).....	5
Tabela 2.3 - Maiores Produtores de Pasta no Brasil.....	6
Tabela 2.4 - Evolução histórica da Produção Brasileira de Pasta em toneladas .....	7
Tabela 2.5 - Balança Comercial do Setor de Papel e Celulose (US\$ Milhões).....	7
Tabela 2.6 - Dados socioeconômicos - 2008.....	9
Tabela 2.7 - Comparação de outras culturas agrícolas (consumo de água/ano).....	10
Tabela 2.8 - Quantidade de matéria por litro de água consumido .....	10
Tabela 2.9 - Composição Química Aproximada das Madeiras .....	13
Tabela 2.10 - Principais causas de acidentes com derrames de licor de cozimento.....	25
Tabela 3.1 - Características do licor negro de eucalipto 16% sólido .....	42
Tabela 3.2 - Teores de enxofre e cinzas .....	43
Tabela 3.3 - Composição Química do Licor Negro.....	43
Tabela 3.4 - Relação de Economia de vapor por nº de Estágios .....	44
Tabela 4.1 - Capacidades nominais de cada fábrica.....	54
Tabela 5.1 - Composição química do licor preto.....	75
Tabela 5.2 - Coeficientes e exergia química padrão ( $b^0$ ).....	76
Tabela 5.3 - Coeficientes utilizados no cálculo da entropia e entalpia e exergia química padrão ( $b^0$ ) do Smelt.....	76
Tabela 5.4 - Coeficientes utilizados para os cálculos da entalpia e entropia e exergia química padrão ( $b^0$ ) dos gases de combustão .....	77
Tabela 5.5 - Exergias calculadas da caldeira CBCIII.....	77
Tabela 5.6 - Composição química do licor preto da caldeira Gotaverken .....	79
Tabela 5.7 - Coeficientes e exergia química padrão ( $b^0$ ).....	79
Tabela 5.8 - Coeficientes utilizados no cálculo da entropia e entalpia e exergia química padrão ( $b^0$ ) do Smelt.....	80
Tabela 5.9 - Coeficientes utilizados para os cálculos da entalpia e entropia e exergia química padrão ( $b^0$ ) dos gases de combustão .....	80
Tabela 5.10 - Exergias calculadas da caldeira Gotaverken .....	81
Tabela 5.11 - Composição química do licor preto.....	82
Tabela 5.12 - Resultados dos cálculos das exergias .....	83
Tabela 5.13 - Resultados dos cálculos das exergias .....	84

## Simbologia

### Letras **Latinas**

$b$	Exergia por unidade de massa	kW/kg
$b$	Exergia específica associada ao fluxo	kW/kg
$B$	Exergia para sistemas térmicos	kW
$B_g$	Exergia dos gases	kJ/s
$N_{mg}$	Número de moles da mistura	kmol/s
$b^0M_g$	Exergia química da mistura	kJ/kmol
$h_0$	Entalpia Padrão	kJ/kmol
$h$	Entalpia	kJ/kmol
$T_g$	Temperatura dos gases	k
$T_0$	Temperatura de referência	k
$B_s$	Exergia dos sólidos	kJ/s

### Letras Gregas

$\psi$	Eficiência exergética	
$\Delta G^\circ$	Energia livre de Gibbs	kJ/kmol

### Abreviaturas

#### Siglas

IEM	Instituto de Engenharia Mecânica
-----	----------------------------------



## Capítulo 1

### INTRODUÇÃO

O Licor Preto hoje é um produto de extrema importância para a indústria de papel e celulose no cenário mundial. No Brasil o momento é de grande investimento devido à grande abundância de matéria-prima como o eucalipto. Os desafios para o setor no ano de 2008 foram grandes por consequência da crise financeira internacional no último trimestre de 2008. Medidas estratégicas foram tomadas como redução de custos a fim de garantir a produção e vendas. Segundo a BRACELPA (2009), em 2008 o Brasil subiu do sexto para o quarto lugar entre os produtores mundiais de celulose, com 12,7 milhões de toneladas produzidas, e passou do 12º para o 11º lugar entre os principais fabricantes de papel do mundo, com a marca de 9,4 milhões de toneladas. Além disso, registrou aumento de 5% no consumo per capita de papel, que passou de 44,0 kg/hab para 46 kg/hab.

Em 2008, os principais mercados para exportação de celulose brasileira foram a Europa (51,6%), China (17,6%) e América do Norte (20,2%). No segmento de papel, os principais mercados foram América Latina (61%), Europa (14,7%) e América do Norte (12,3%).

Diante desse cenário de crescimento, o licor preto se tornou o grande responsável pela viabilidade econômica do setor, sendo suportado por uma tecnologia altamente aprimorada, tornando assim as empresas brasileiras altamente competitivas no mercado internacional.

O gerenciamento e controle ambiental do licor preto tem se tornado cada vez mais aprimorado para que as questões ambientais sejam mantidas e sustentadas dentro dos requisitos legais estipulados pelos órgãos ambientais.

O licor preto é utilizado como combustível nas caldeiras de recuperação química com dois propósitos que são:

1. Recuperar os compostos químicos utilizados no cozimento da madeira

## 2. Gerar vapor em sua combustão.

Sendo o licor preto um subproduto no processo obtenção de celulose, a sua utilização como combustível proporciona um preço do vapor gerado mais baixo da matriz energética, e com isso um preço do produto final (celulose) altamente competitivo. Atualmente as caldeiras de recuperação estão sendo fabricadas para operar com pressões mais altas  $85 \text{ kg/cm}^2$  e capacidade de recuperação de sólidos secos (químicos) também maiores, tornando essas empresas auto-suficientes em energia elétrica.

### **1.1 OBJETIVO DO TRABALHO**

O objetivo desse trabalho é fazer uma análise exérgica do processamento do licor preto gerado em fábricas de celulose para identificar as eficiências exérgicas de cada etapa do processamento do licor negro, assim como o estudo do mecanismo de gerenciamento e controle ambiental das empresas de celulose e papel. Uma análise foi realizada através da composição elementar do licor preto estudado, fazendo balanço de massa para os fluxos decorrentes de cada planta envolvida nesse processo.

O processamento do licor preto estudado nesse trabalho é composto de duas caldeiras de recuperação química e duas evaporações de licor negro de múltiplos afeitos com placas. A metodologia utilizada para esse estudo foi baseada na segunda lei da termodinâmica (Kotas, 1985 e Lozano e Valero, 1993). Foi feito também uma análise da eficiência racional seguindo o princípio segundo Kotas, (1985) a relação entre a variação da exergia desejada e o consumo da exergia necessária ao processo.

### **1.2 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO**

A contribuição desse trabalho está em apresentar através de metodologias, a otimização energética do processamento do licor preto, e divulgar a importância do seu controle no processo, relacionado aos cuidados ambientais, proporcionando assim, condições cada vez mais otimizadas no contexto energético e ambiental, sendo o licor preto considerado o produto de maior importância em fábricas de celulose.

### **1.3 DELINEAMENTOS DO TRABALHO**

O **Capítulo 1** apresenta a introdução, mostrando a importância do licor preto em uma

fábrica de celulose, o crescimento do setor no cenário nacional e internacional. É ressaltada também a importância da viabilidade econômica em seu processamento como combustível, trazendo o recurso de auto-suficiência energética, tornando o produto final altamente competitivo.

**O Capítulo 2** apresenta uma revisão bibliográfica onde são mostrados os números do cenário atual das empresas do setor, a base florestal como ponto de grande importância para a sustentabilidade e sucesso do setor e um histórico do processo de fabricação de celulose e papel. É mostrada também, toda a tecnologia e sua evolução na fabricação de celulose, e o processamento do licor preto na sua combustão em caldeiras de recuperação. É apresentado também um estudo sobre o gerenciamento e controle ambiental no processamento do licor preto.

**No Capítulo 3** é mostrado todo o processo de formação e processamento do licor preto assim como a obtenção da lignina no cozimento da madeira e o processamento da polpa de celulose desde os digestores, processo de depuração, lavagem e branqueamento.

No processamento do licor preto é mostrado com detalhes o sistema de evaporação, caldeira de recuperação química, assim como as principais características e problemas operacionais.

**No Capítulo 4** é mostrado um breve histórico da Suzano Papel e Celulose, relatando os principais números e a composição das unidades do grupo. É feita uma descrição detalhada dos equipamentos que compõe o processamento do licor preto e suas particularidades.

**No Capítulo 5** é feita uma análise de exergia no processamento do licor preto de forma a identificar as perdas do processo e analisar as eficiências exergéticas utilizando a metodologia segundo Kotas (1985) de recurso e produto, ou seja, a relação entre a variação da exergia que se deseja e o consumo de exergia necessária.

**No Capítulo 6** é feita uma análise dos resultados obtidos nos cálculos das eficiências do conjunto e proposto recomendações para trabalhos futuros.

## **Capítulo 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste Capítulo introduz-se uma apresentação panorâmica do processo de produção de celulose e papel no Brasil e no mundo. São apresentados os principais dados do setor, processos de obtenção e fabricação da celulose assim como suas características.

#### **2.1 O SETOR DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL**

Os desafios para o setor no ano de 2008 foram grandes por consequência da crise financeira internacional no último trimestre de 2008. Medidas estratégicas foram tomadas como redução de custos a fim de garantir a produção e vendas.

Segundo a BRACELPA (2009), em 2008 o Brasil subiu do sexto para o quarto lugar entre os produtores mundiais de celulose, com 12,7 milhões de toneladas produzidas, e passou do 12º para o 11º lugar entre os principais fabricantes de papel do mundo, com a marca de 9,4 milhões de toneladas. Além disso, registrou aumento de 5% no consumo per capita de papel, que passou de 44,0 kg/hab para 46 kg/hab.

A Tabela 2.1 mostra a colocação dos maiores produtores de celulose e papel em 2008.

Tabela 2.1 - Colocação dos maiores produtores de celulose e papel em 2008.

CELULOSE		PAPEL	
País	Mil toneladas	País	Mil toneladas
1. EUA	51.479	1. EUA	79.952
2. China	21.477	2. China	79.800
3. Canadá	20.299	3. Japão	30.617
4. Brasil	12.697	4. Alemanha	22.842
5. Suécia	12.071	5. Canadá	15.756
6. Finlândia	11.720	6. Finlândia	13.126
7. Japão	10.670	7. Suécia	11.663
8. Rússia	7.430	8. Coreia do Sul	10.610
9. Indonésia	6.435	9. Itália	9.481
10. Chile	4.985	10. França	9.418
11. Índia	3.662	11. Brasil	9.409
12. Alemanha	2.902	12. Indonésia	9.203
Demais	26.591	Demais	89.035
<b>TOTAL MUNDO</b>	<b>192.418</b>	<b>TOTAL MUNDO</b>	<b>390.912</b>

Fonte: BRACEPA (2009).

A Tabela 2.2 mostra o desempenho do setor de celulose e papel em 2007, 2008 e um comparativo entre janeiro à agosto entre 2008 e 2009.

Tabela 2.2 - Desempenho do Setor (1000ton)

CELULOSE	2007	2008	%	Jan-Ago		
				2008	2009	%
.Produção	11.997	12.697	5,8	8.457	8.637	2,1
.Importação	291	325	11,7	204	225	10,3
.Consumo	6.484	7.040	8,6	4.762	5.373	12,8
.Consumo Aparente	5.804	5.982	3,1	3.899	3.489	-10,5
<b>PAPEL</b>						
		2008	%	2008	2009	%
.Produção	9.010	9.409	4,4	6.260	6.131	- 2,1
.Importação	1.126	1.328	17,9	872	663	- 24,0
.Consumo	2.006	1.982	-1,2	1.366	1.294	- 5,3
.Consumo Aparente	8.130	8.755	7,7	5.766	5.500	- 4,6

Fonte: BRACELPA (2009).

Diante do cenário atual, a Tabela 2.3 mostra os dados referentes aos maiores produtores de pasta de celulose no Brasil.

Tabela 2.3 - Maiores Produtores de Pasta no Brasil

Empresas	Produção		Participação (%)	
	2007	2008	2007	2008
Aracruz Celulose S.A	3.097.000	3.106.498	25,8	24,5
Suzano Papel e Celulose	1.516.837	2.120.324	12,6	16,7
Votorantim Celulose e Papel S.A	1.447.004	1.500.302	12,1	11,8
Klabin S.A	1.268.545	1.496.694	10,6	11,8
Celulose Nipo-Brasileira S.A				
Cenibra	1.164.400	1.158.482	9,7	9,1
Internacional Paper do Brasil Ltda	782.225	810.620	6,5	6,4
Veracel Celulose As (Stora Enso)	528.206	550.178	4,4	4,3
Jari Celulose S.A	355.700	390.346	3,0	3,1
Lwarcel Celulose e Papel Ltda	215.956	223.011	1,8	1,8
Rigesa Celulose, Papel e Embs Ltda	219.374	222.667	1,8	1,8
Norske Skog Pisa Ltda	181.550	173.808	1,5	1,4
Melhoramentos Papéis Ltda	142.050	130.851	1,2	1,0
Iguaçu Celulose, Papel S.A	109.355	112.784	0,9	0,9
Orsa Celulose, Papel e Embs S.A	101.179	109.624	0,8	0,9
Celulose Irani S.A	92.459	96.313	0,8	0,8
Stora Enso Arapoti Ind de Papel Ltda	78.703	82.410	0,75	0,6
Nobrecel S.A - Celulose e Papel	65.305	61.794	0,5	0,5
Primo Tedesco S.A	58.562	59.285	0,5	0,5
Subtotal	11.424.410	12.405.991	95,2	97,7
Demais	573.254	290.555	4,8	2,3
<b>Brasil</b>	<b>11.997.664</b>	<b>12.696.546</b>		

Fonte: BRACELPA (2009).

A Tabela 2.4 mostra a evolução histórica da produção brasileira de pasta de celulose utilizando os processos químicos e semiquímicos de 1989 à 2008, tanto de fibra curta como fibra longa, mostrando também a variação entre os anos de 2008 e 2007 e a evolução média anual entre 2008 à 1989.

Tabela 2.4 - Evolução histórica da Produção Brasileira de Pasta em toneladas

ANO	Química e Semicímica						Total
	Fibra Longa			Fibra Curta			
	Branq.	Não Branq.	Soma	Branq.	Não Branq.	Soma	
1989	203.151	1.022.860	1.226.011	2.369.582	348.286	2.717.868	3.943.879
1990	216.703	957.753	1.174.456	2.377.540	362.692	2.740.232	3.914.688
1991	224.820	987.644	1.212.464	2.794.642	339.414	3.134.056	4.346.520
1992	239.486	1.022.833	1.262.319	3.246.655	361.593	3.608.248	4.870.567
1993	301.090	1.056.322	1.357.412	3.351.528	301.248	3.652.776	5.010.188
1994	289.032	1.074.205	1.363.237	3.729.049	283.985	4.013.034	5.376.271
1995	261.849	1.149.656	1.411.505	3.760.118	271.319	4.031.437	5.442.942
1996	221.520	1.123.827	1.345.347	4.098.038	292.793	4.390.831	5.736.178
1997	122.410	1.159.668	1.282.078	4.332.950	289.097	4.622.047	5.904.125
1998	95.278	1.151.502	1.246.780	4.739.250	245.363	4.984.613	6.231.393
1999	87.465	1.317.833	1.405.298	5.091.948	267.577	5.359.525	6.764.823
2000	72.328	1.349.877	1.422.205	5.295.451	243.814	5.539.265	6.961.470
2001	70.985	1.367.510	1.438.495	5.292.351	212.620	5.504.971	6.943.466
2002	88.208	1.420.520	1.508.728	5.751.391	265.578	6.016.969	7.525.697
2003	85.555	1.426.311	1.511.866	6.812.205	286.134	7.098.339	8.610.205
2004	96.787	1.440.799	1.537.586	7.311.794	300.632	7.612.426	9.150.012
2005	86.627	1.449.701	1.536.328	8.011.474	304.660	8.316.134	9.852.462
2006	89.038	1.333.154	1.422.192	8.909.152	351.189	9.260.341	10.682.533
2007	85.784	1.389.058	1.474.842	9.555.025	446.419	10.001.444	11.476.286
2008	106.193	1.470.164	1.576.357	10.045.780	566.807	10.612.587	12.188.944
Varição 2008/2007	23,79%	5,84%	6,88%	5,14%	26,97%	6,11%	6,21%
Evolução Média Anual 2008/1989	-3,36%	1,93%	1,33%	7,90%	2,60%	7,43%	6,12%

Fonte: BRACELPA (2009).

A Tabela 2.5 mostra a balança comercial do setor de papel e celulose.

Tabela 2.5- Balança Comercial do Setor de Papel e Celulose (US\$ Milhões)

	2007	2008	%	Jan-Ago **		
				2008	2009	%
<b>Exportação *</b>	<b>4.726</b>	<b>5.837</b>	<b>23,5</b>	<b>3.974</b>	<b>3.132</b>	<b>-21,2</b>
.Celulose	3.024	3.917	29,5	2.656	2.052	-22,7
.Papel	1.702	1.920	12,8	1.318	1.080	-18,1
<b>Importação *</b>	<b>1.318</b>	<b>1.711</b>	<b>29,8</b>	<b>1.097</b>	<b>833</b>	<b>-24,1</b>
.Celulose	232	274	17,9	177	153	-13,6
.Papel	1.086	1.437	32,3	920	680	-26,1
<b>Saldo</b>	<b>3.408</b>	<b>4.126</b>	<b>21,1</b>	<b>2.877</b>	<b>2.299</b>	<b>-20,1</b>
.Celulose	2.792	3.643	30,5	2.479	1.899	-23,4
.Papel	616	483	-21,6	398	400	0,5

\*\* Dados preliminares

Fonte: BRACELPA (2009).

A Figura 2.1 mostra a evolução histórica do saldo comercial do setor a contar da década de 1990 até 2008.

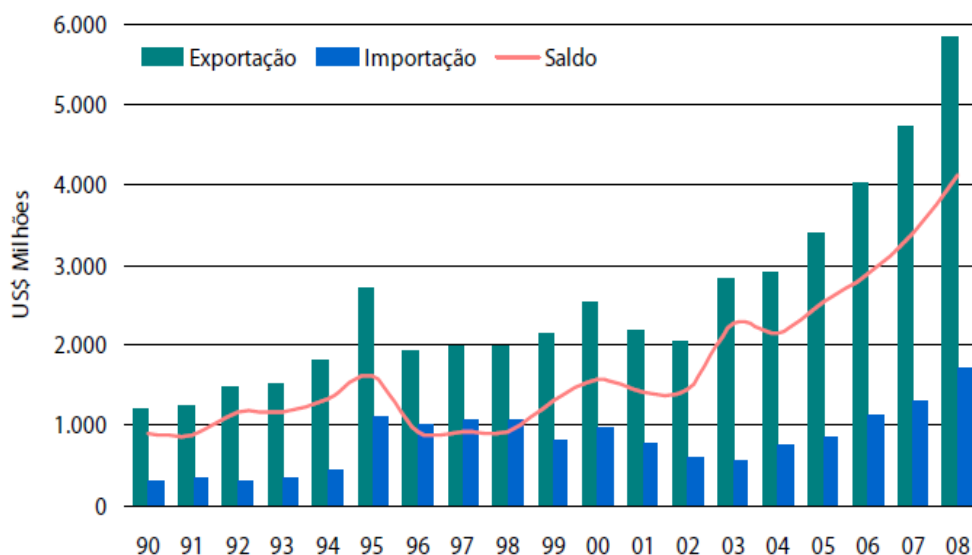


Figura 2.1- Evolução Histórica do Saldo Comercial  
Fonte: BRACELPA (2009).

Em 2008, os principais mercados para exportação de celulose brasileira foram a Europa (51,6%), China (17,6%) e América do Norte (20,2%). No segmento de papel, os principais mercados foram América Latina (61%), Europa (14,7%) e América do Norte (12,3%).

Na Figura 2.2 estão representadas as regiões para onde foram as exportações Brasileiras de Celulose e Papel em 2008.

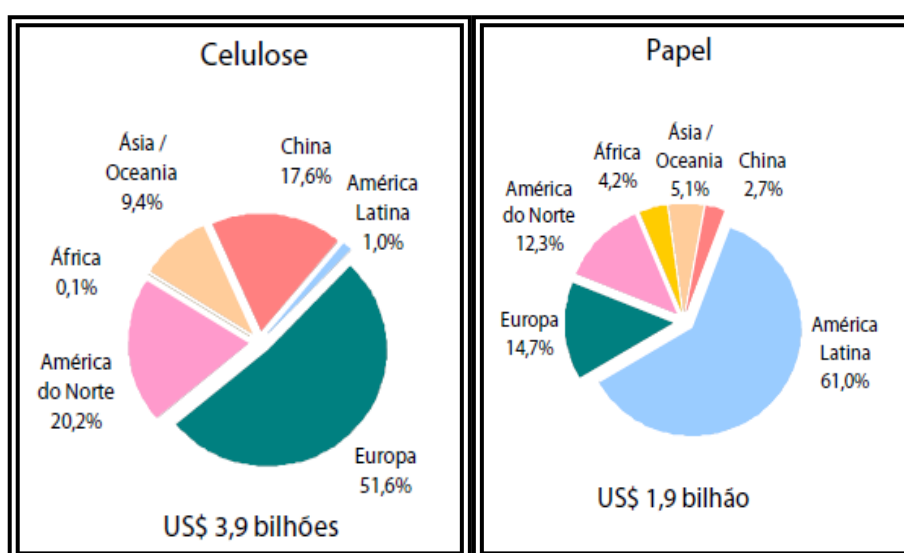


Figura 2.2 - Exportações Brasileiras de Celulose e Papel por Região  
Fonte: BRACELPA (2009).

O setor brasileiro de celulose e papel é composto por 220 empresas localizadas em 450 municípios, em 17 estados, sendo que 35 dessas empresas são exportadoras habituais.



O setor é altamente globalizado, demandante de capital intensivo e de longo prazo na maturação de seus investimentos.

Os produtos de celulose e papel brasileiros são fabricados, exclusivamente a partir de madeira de florestas plantadas, a exemplo do Eucalipto e Pínus.

Tabela 2.6 - Dados socioeconômicos - 2008

Nº Empresas	220
Localização	17 estados e 450 municípios
Área Plantada	1,7 milhão de hectares
Eucalipto:	75%
Pinus:	24%
Demais:	1%
Área de florestas nativas preservadas	2,8 milhões de hectares
Saldo Comercial	US\$ 2,9 bilhões
Participação no PIB	1,2%
Ranking Mundial	4º Celulose de todos os tipos
	1º Celulose de fibra curta
	11º Papel

Fonte: BRACELPA (2009).

## 2.2 BASE FLORESTAL

A base florestal no Brasil é de 1,7 milhão de hectares com plantio de pínus e eucalipto. As empresas no setor recuperam e preservam cerca de 2,6 milhões de hectares de recursos florestais, que abrangem a totalidade das áreas de preservação permanente e de reserva legal excedendo o disposto pela legislação ambiental brasileira.

Dentro desse cenário crescente, o fomento florestal vem cada vez mais ganhando espaço e importância nos empreendimentos. Devido a isso, as empresas do setor oferecem aos pequenos e médios produtores rurais, oportunidade de plantar florestas em conjunto com outras atividades.

Há certa discussão sobre o plantio do eucalipto que diz respeito a disponibilidade de água. Devido a seu crescimento vertiginoso, o consumo de água pela planta é acentuado. Daí consolidou-se a fama de que o eucalipto seca o solo.

Segundo (Bertola SBS, 2006), comparações feitas entre espécies de eucalipto com

espécies florestais mostram que o plantio de eucalipto no Brasil, consome a mesma quantidade de água que as florestas nativas. Sua maior eficiência no aproveitamento da água garante uma maior produtividade quando comparado a outras culturas agrícolas (com 1 litro de água produz-se 2,9 gramas de madeira de eucalipto, 0,9 grama de grãos de trigo e 0,5 grama de grãos de feijão).

As raízes do eucalipto não ultrapassam 2,5 metros de profundidade e, portanto não alcançam os lençóis freáticos que quase sempre são localizados em profundidades bem maiores. A maior parte da água absorvida durante o crescimento é proveniente da camada superficial do solo, alimentado pelas chuvas. (Fonte: SBS, 2005 apud Suzano, 2007)

Tabela 2.7 - Comparação de outras culturas agrícolas (consumo de água/ano)

Floresta de eucalipto	900mm/ano
Mata atlântica	1200mm/ano
Floresta amazônica	1500mm/ano

Fonte: (SBS, 2005 apud Suzano, 2007).

Tabela 2.8 - Quantidade de matéria por litro de água consumido

Eucalipto	0,0029kg/l
Cana de açúcar	0,0018kg/l
Milho	0,00108kg/l
Feijão	0,0005kg/l

Fonte: (SBS, 2005 apud Suzano, 2007).

Devido ao grande crescimento do cultivo tem-se uma considerável contribuição na remoção de CO<sub>2</sub> da atmosfera para a redução do efeito estufa, assim melhorando o micro clima local como também protegendo os solos contra processos erosivos, conferindo-lhe características de permeabilidade, aumentando a taxa de infiltração das águas pluviais e portando regularizando o regime hidrológico nas áreas plantadas (Nipo-Brasileira S.A apud BRACELPA, 2009).

No caso de florestas plantadas, o manejo sustentável considera não somente a área reflorestada, mas inclui também as reservas naturais e as áreas de preservação permanente, de forma a garantir a sobrevivência da flora, fauna, e da proteção das nascentes e demais recursos abióticos.

Os principais processos de certificação florestal em vigor no Brasil são o Cerflor, o

FSC, a ISO 14001 e o PEFC. O Cerflor e o FSC visam promover o manejo florestal sustentável dos recursos florestais. A ISO 14001, esta relacionada no cumprimento de normas de gestão ambiental do processo produtivo (SBS, 2005)

## 2.3 HISTÓRICO

O papel foi inventado na China no ano de 105 D.C, por Ts' ai Lum, ministro da corte, sendo utilizada como matéria-prima fibras de amoreira, cana de bambu, rami, redes de pesca e roupas velhas. Para auxiliar no desfibramento era utilizada cal e feito o cozimento. Após esse processo as fibras eram batidas e amassadas, colocadas num tanque e misturadas com água para formar uma suspensão. Uma peneira era imersa no tanque, deixando-se escorrer a água para a tela para se formar a folha que era removida, prensada e colocada para secar. Era o início do processo de fabricação meramente artesanal, os Chineses e posteriormente os Árabes, detiveram o segredo da fabricação por vários séculos.

Deu-se então o grande desenvolvimento da fabricação do papel após a introdução do processo na Europa. Ali se estabeleceu os primeiros moinhos na fabricação de papel. Com a invenção da imprensa e posteriormente com a revolução industrial, aumentou significativamente o consumo de papel e com isso surgiram as primeiras pesquisas, visando à obtenção de fibras a partir do caule da madeira (Philipp,1988 apud BRACELPA,2007).

Em 1884, Friedrich G. Keller utilizou pasta de fibras de madeira pelo processo de desfibramento, sendo que mais tarde percebeu-se que a pasta era composta por fibras de celulose impregnadas por outras substâncias da madeira (lignina).

Diante das dificuldades para fazer a separação das fibras de celulose da lignina, foram sendo descobertos vários processos como:

- Processo de pasta mecânica
- Processo com soda
- Processo sulfito
- Processo sulfato (Kraft)

Esses processos deram um grande impulso para surgimento de novas tecnologias na fabricação de papel. Máquinas correndo a velocidades de 1200m por minuto, o uso de fibra curta de eucalipto e a nova máquina Vertform que revolucionou o segmento de fabricação (BRACELPA, 2007).

## **2.4 MATÉRIAS PRIMAS PARA OBTENÇÃO DE CELULOSE**

### **2.4.1 Matérias-Primas Fibrosas**

A Maioria das fibras que são utilizadas na fabricação de pastas celulósicas e papel pertence ao reino vegetal. Atualmente as de maior importância econômica são as fibras de madeira que são conhecidas por folhosas porosas duras ou hardwood ou resinosas (não porosas moles ou softwood). Sendo a maior parte das fibras provenientes do tronco das árvores, que também podem vir das folhas como o caso do sisal, e dos frutos como o algodão. Para fins especiais são ainda utilizadas de forma isolada ou em conjunto com as de origem vegetal, fibras de origem mineral, animal e sintética.

### **2.4.2 Madeira**

No Brasil a madeira utilizada como matéria- prima para a produção de pasta celulósica provém principalmente de várias espécies arbóreas de eucalipto e pínus.

Essas espécies tiveram início no Brasil neste século com a diminuição dos povoamentos das espécies nativas, mas foi somente após a lei do incentivo fiscal em 1966 que impulsionou o reflorestamento dessas espécies.

A escolha por essas espécies foi baseada principalmente devido a seu rápido crescimento que atingiam cerca de três a quatro vezes mais do que em seus países de origem.

As primeiras espécies de eucalipto (*Eucalyptus*) introduzidas no Brasil se deram a aproximadamente 150 anos atrás. Porém seu cultivo intensivo se deu no estado de São Paulo a partir de 1904 para suprir a necessidade de lenha da antiga Companhia Paulista de Estrada de Ferro. A introdução de Pínus de procedência européia iniciou-se em 1936 através do Serviço Florestal do estado de São Paulo. Em 1947 foram importadas as primeiras sementes de *Pinus elliotti* dos EUA. Devido aos grandes resultados deu-se então um grande reflorestamento (BRACELPA, 2009).

### **2.4.3 Composição Química**

Os materiais lignocelulósicos são compostos basicamente por celulose, hemicelulose, lignina e constituições menores.

A celulose, principal componente da parte celular da fibra, é um polissacarídeo linear,

constituído por um único tipo de unidade de açúcar.

As hemiceluloses também são polissacarídeos que diferem da celulose por serem constituídas por vários tipos de unidade de açúcar e também serem polímeros ramificados de cadeia curta.

A lignina é polímero amorfo, de composições químicas complexa, que confere firmeza e rigidez ao conjunto de celulose (IPT/SENAI, 1988).

Os constituintes menores incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em quantidade menor, compostos inorgânicos. Os constituintes menores solúveis em solventes orgânicos, água, ou ainda em ambos, são normalmente denominados extrativos.

Na Tabela 2.9 apresenta-se a composição química aproximada das madeiras

Tabela 2.9 - Composição Química Aproximada das Madeiras

Componente	Presença (%)
Celulose	~50
Hemicelulose	~20
Lignina	15 a 35
Constituintes Menores	Até ~10

Fonte: (IPT/SENAI, 1988).

Dessas composições, a que será estudada é a lignina, pois é de caráter principal para o presente trabalho.

A lignina é uma substância química que confere rigidez a parede da célula e nas partes da madeira. Age como um agente permanente de ação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra.

As principais propriedades da lignina são:

- Amorfa: sem cristalinidade
- Cor variável: de esbranquiçada até marrom
- Insolúvel: não há degradação para um peso molecular mais baixo

Algumas de suas ligações são hidrolizáveis por NaOH e NaHS

Oxidável por Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

## 2.5 SEPARAÇÃO DA CELULOSE

### 2.5.1 Processo de polpação

Sendo a madeira a matéria- prima principal na obtenção de celulose, portanto, sua formação é composta de fibras em múltiplas camadas ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante. Portanto para se fazer essa separação dessas fibras é necessário dispendir certa quantidade de energia.

Diante disso pode-se definir o processo de polpação como sendo o processo de separação das fibras da madeira utilizando energia química e/ ou mecânica. Os diversos processos de polpação podem ser classificados de acordo com seus rendimentos em polpa ou pH utilizado.

### 2.5.2 Polpação de Alto Rendimento e semi-Química

Até pouco tempo no Brasil os processos de alto rendimento restringiam-se ao mecânico e quimtermomecânico de pedra, cujas pastas destinam-se quase que exclusivamente a confecção de papel imprensa.

Como principais processos de obtenção de pastas mecânicas são:

- Pasta mecânica de pasta
- Pasta mecânica de desfibrador pressurizado de pedra
- Pasta quimimecânica de pedra
- Pasta mecânica de desfibrador de disco
- Pasta quimimecânica de desfibrador de disco

O processo de fabricação de pastas semiquímicas se dá em dois estágios. No primeiro os cavacos são tratados quimicamente de modo a remover parcialmente as hemiceluloses e a lignina. Já no segundo estágio os cavacos ligeiramente amolecidos são submetidos a um tratamento mecânico para a separação das fibras.

Os principais processos semiquímicos são:

- **Soda a frio:** Desfibramento sob pressão atmosférica de cavacos tratados com licor de hidróxido de sódio apresentando rendimento em torno de 60 à 85%
- **Sulfito Neutro:** nos cavacos são aquecidos com vapor a pressão atmosférica, sulfito e carbonato de cálcio a um pH entre 8 e 9 e cozidos em fase vapor a temperatura entre 160 e 180°C por 15 a 60 minutos e apresenta rendimento entre 65 e 85%.

- **Soda a quente:** Resíduos agrícolas são aquecidos com vapor à pressão atmosférica impregnados com hidróxido de sódio de 8 á 10% e cozidos em fase vapor a temperaturas entre 160 e 180°C por 15 minutos ou mais, apresentando rendimento entre 54 e 60%

### 2.5.3 Polpação Química:

Os principais processos de polpação química são:

- Polpação química alcalina
- Processo Kraft ou sulfato
- Polpação química com sulfitos Processo sulfito com base cálcio
- Processo sulfito com base sódio
- Processo sulfito com base magnésio
- Processo sulfito multiestágio

## 2.6 PROCESSO KRAFT OU SULFATO

### 2.6.1 Introdução

Dentro da história, o cozimento alcalino iniciou em 1854, através do processo soda. Em 1884, foi patenteado o processo Kraft que nada mais é do que a modificação do processo soda, utilizado comercialmente pela primeira vez em 1885 na Suécia, tomando impulso a partir de 1930 predominando no mercado até hoje. A palavra “Kraft” é de origem sueca e alemã que significa “força” (resistência). (Douglas Reeve, 1996 apud CRQ, 2009).

O então processo Kraft, consiste em atuar sobre a madeira na forma de cavacos com a combinação de dois reagentes químicos, hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), obtendo como resultado a dissolução da lignina e a liberação das fibras. Essas fibras liberadas constituem a “celulose” marrom ou massa marrom.

Esse processo pode ser exemplificado simplesmente através da equação abaixo:

Madeira (fibras + ligninas) + reagentes químicos = “celulose” + lignina solúvel
---

Usando a terminologia da indústria atual seria:

Madeira + licor branco (NaOH + Na <sub>2</sub> S) = “celulose” + licor preto
--

Na Figura 2.3 esta demonstrado o processo Kraft de uma forma completa, iniciando pelo cavaco de madeira, cozimento nos digestores, lavagem da polpa onde é extraído o licor negro e enviado para ao processamento na evaporação, seu processamento na caldeira de recuperação como combustível, recuperação dos produtos químicos na forma de fundido (Smelt), caustificação onde se obtém novamente o licor de cozimento (Hidróxido de sódio e Sulfeto de sadio).

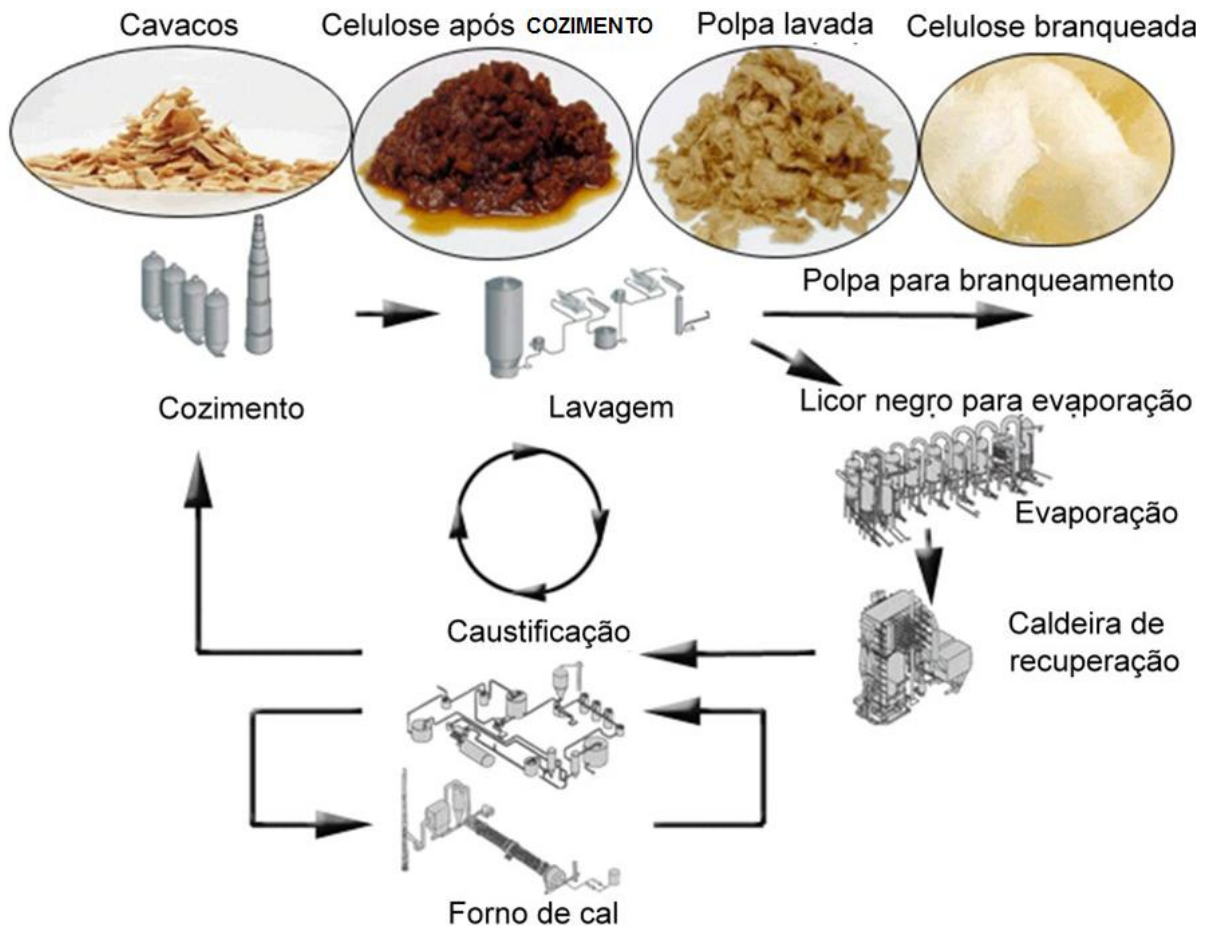


Figura 2.3 - Fluxograma completo do processo Kraft.

Fonte: Morkfienski,2005

No processo de obtenção de celulose se obtém um subproduto que denominamos como “licor negro” ou “licor preto” que no qual contém a parte da madeira dissolvida (lignina), combinada com os reagentes químicos utilizados no início do processo de cozimento. Por razões ambientais e econômicas é absolutamente necessário seu reaproveitamento no processo que é denominado como “recuperação de produtos químicos”.

A grande importância do licor negro nesse processo é seu uso como fonte de energia (combustível) em caldeiras de recuperação, que funcionam como um reator, e na sua combustão, gera calor para geração de vapor e assim recuperando em forma de cinza fundida



chamado de smelt, que contém principalmente o carbonato de sódio e sulfeto de sódio sendo estes os produtos químicos utilizados no processo de cozimento da madeira.

O processo Kraft tem como principal vantagem a recuperação dos produtos químicos adicionados a ele. Por outro lado, as desvantagens desse processo são:

- Alto custo de implantação.
- Odor dos gases oriundos do processo.
- Baixa alvura após cozimento relacionado a outros processos como sulfito, por exemplo.
- Baixo rendimento de 40 a 50%
- Alto custo no branqueamento.

Após a lavagem da massa marrom, ocorrem as etapas de pré-branqueamento e branqueamento, onde se faz uso de insumos como oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro para que se possa obter finalmente, a celulose branqueada.

### **2.6.2 Cozimento**

Licor branco é a solução contendo produtos químicos ativos de cozimento como o hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S).

### **2.6.3 Digestores**

Digestores são reatores onde são cozidos os cavacos de madeira para a obtenção da polpa de celulose, e são divididos em digestores contínuos e descontínuos, sendo que os descontínuos podem ter aquecimento direto ou indireto.

### **2.6.4 Digestores descontínuos**

Os digestores descontínuos o cozimento é feito por bateladas, sendo dividido nas seguintes etapas:

- A alimentação com cavacos é pela parte superior do digestor
- Alimentação com licor
- Aquecimento
- Alívio de gases
- Descarga em blow-tank

O sistema de aquecimento pode ser dividido em direto e indireto:

No sistema direto a utilização do vapor é aplicado no fundo do digestor conforme mostrado na Figura 2.4

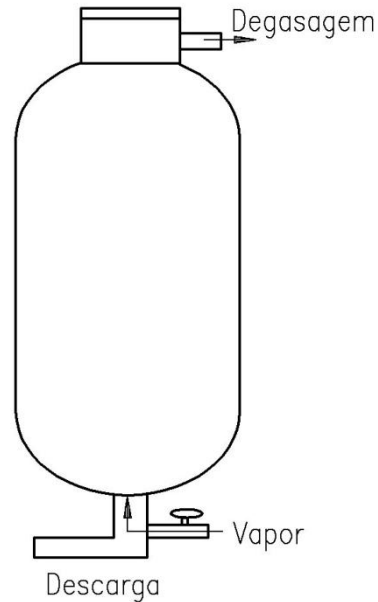


Figura 2.4 - Digestor descontínuo de aquecimento direto.  
Fonte: Morkfienski, 2005.

O indireto consiste na retirada do licor do digestor aquecendo-o em um trocador de calor e devolvendo-o ao digestor conforme demonstrado na Figura 2.5:

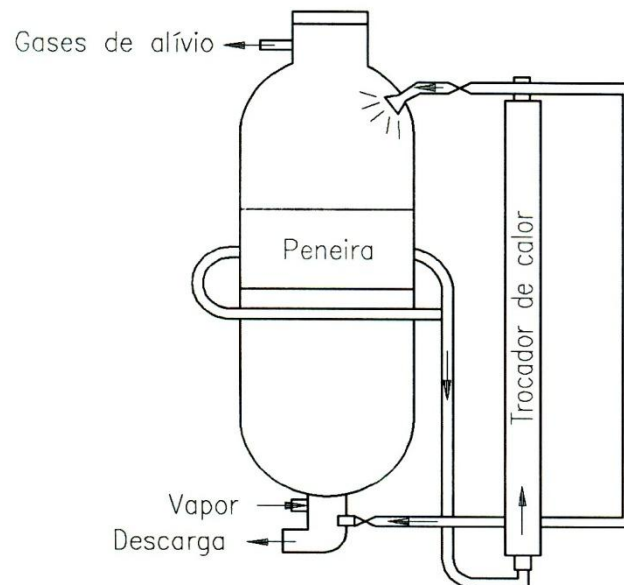


Figura 2.5 - Digestor descontínuo de aquecimento indireto  
Fonte: Morkfienski, 2005

A homogeneização pode ocorrer com ou sem circulação forçada. Com a circulação forçada o licor é retirado por sucção, normalmente pelo ponto médio do digestor, e devolvido ao sistema pelo ponto superior e inferior do digestor. Quando o aquecimento é indireto, o licor passa através do trocador de calor durante a circulação demonstrado na Figura 2.6.

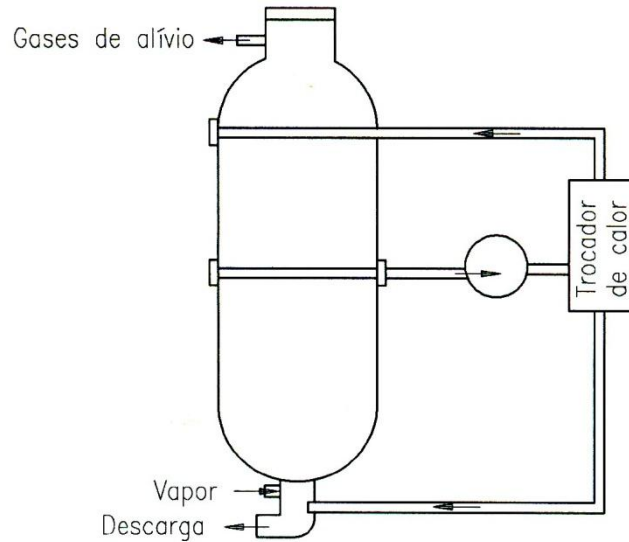


Figura 2.6 - Digestor descontínuo com circulação forçada  
Fonte: Morkfienski, 2005

No digestor sem a circulação forçada, a circulação do licor ocorre somente por convecção natural. A circulação forçada apresenta como grande vantagem a uniformidade, o que confere qualidade ao produto demonstrado na Figura 2.7.

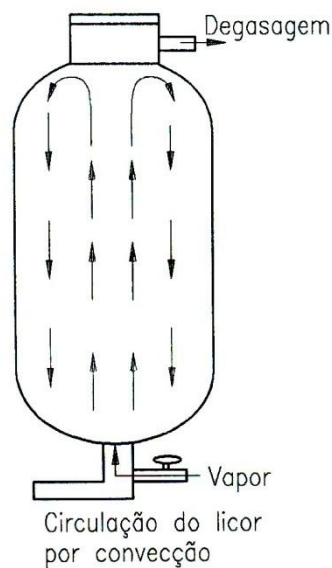


Figura 2.7 - Digestor descontínuo sem circulação forçada.  
Fonte: Morkfienski, 2005.

### 2.6.5 Digestores Contínuos

Nos digestores contínuos, os cavacos são introduzidos ininterruptamente através de válvulas especiais, sendo os produtos descarregados simultaneamente e na mesma proporção. Os digestores cilíndricos verticais são os mais predominantes no mercado.

Dentro do processo de cozimento em digestores contínuos, há muitas etapas no qual não serão aqui detalhadas nesse trabalho, devido ao foco principal ser a obtenção do licor negro para processo.

Após o cozimento no digestor, o licor negro é extraído com a temperatura aproximada de 160 a 170°C passando pelos ciclones de expansão demonstrado na Figura 2.8, nessa expansão se obtém vapor para várias aplicações no processo como: vaso de impregnação com vapor, silo com vaporização, geração de água aquecida, etc.

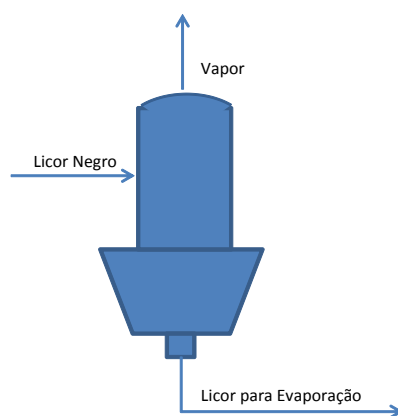


Figura 2.8 - Ciclone de expansão  
Fonte: Morkfienski, 2005.

Após o ciclone, o licor negro vai para a evaporação já com aproximadamente 16% de sólidos e temperatura inferior a 100°C.

### 2.6.6 Variáveis do Processo

As variáveis de processo associadas à madeira como: tipo, espécie, idade, uniformidade e dimensões do cavaco são determinantes no custo e qualidade da pasta (Alkaline Pulping- volume 5 CPPA-Technical Section, Montreal, 1989). Sendo a fibra oriunda da madeira, além de proporcionar características desejadas ao papel, é facilmente renovável e sua exploração é economicamente viável (Philipp, 1988)

A idade da madeira é determinada através da curva de crescimento da árvore

estabelecendo a idade ideal para corte de uma determinada espécie.

A uniformidade é fundamental para se obter uma estabilidade no processo mantendo assim uma densidade básica a característica das fibras e as características da madeira.

As dimensões do cavaco têm uma influência importante no processo, sendo assim, os cavacos de tamanho maiores possuem mais dificuldade de impregnação, portanto, menos favoráveis ao cozimento. Cavacos menores cozinham muito rapidamente promovendo a degradação da celulose.

As principais desvantagens de dimensões não apropriadas dos cavacos são:

- Polpação não uniforme
- Aumento do teor de rejeitos
- Diminuição do rendimento depurado
- Pasta de baixa qualidade
- Aumento do custo de produção

A madeira é descascada e picada em equipamentos denominados picadores, que após picada é separada através de peneiras, onde é selecionado em tamanho ideal para o processo. A casca e os finos rejeitados no peneiramento são utilizados como energia (combustível) na caldeira de biomassa.

### 2.6.7 Processo de cozimento no digestor

O processo de cozimento no digestor é dividido em cinco fases que são:

- Impregnação
- Aquecimento
- Cozimento
- Lavagem
- Resfriamento

**A impregnação:** Destina-se a impregnar os cavacos com licor a temperatura que varia entre 120 a 130°C aproximadamente, sendo um estágio de grande importância para a uniformidade do cozimento, qualidade e redução de rejeito.

**Aquecimento:** Nesta zona a temperatura é aumentada pelo sistema de circulação forçada do licor através do trocador de calor até atingir a temperatura de cozimento.

**Cozimento:** Nesta etapa, a temperatura de cozimento é de aproximadamente 165 a 175°C, onde permanece um tempo suficiente para que se completem as reações de deslignificação.

**Lavagem:** Inicia com a remoção do licor negro concentrado através do licor diluído de lavagem (aproximadamente a 135°C) introduzida pela base como água de resfriamento. O licor negro é extraído através de peneiras e enviado para a recuperação e o vapor liberado é utilizado na impregnação dos cavacos.

**Resfriamento:** Ocorre no fundo do digestor onde é injetado licor diluído (água/licor) de resfriamento ou lavagem, originado das etapas posteriores do processo com temperatura entre 60 a 80°C.

Os cavacos já cozidos, resfriados e diluídos são descarregados uniformemente do digestor.

O processo pode ser mais bem visualizado em suas fases conforme Figura 2.9.

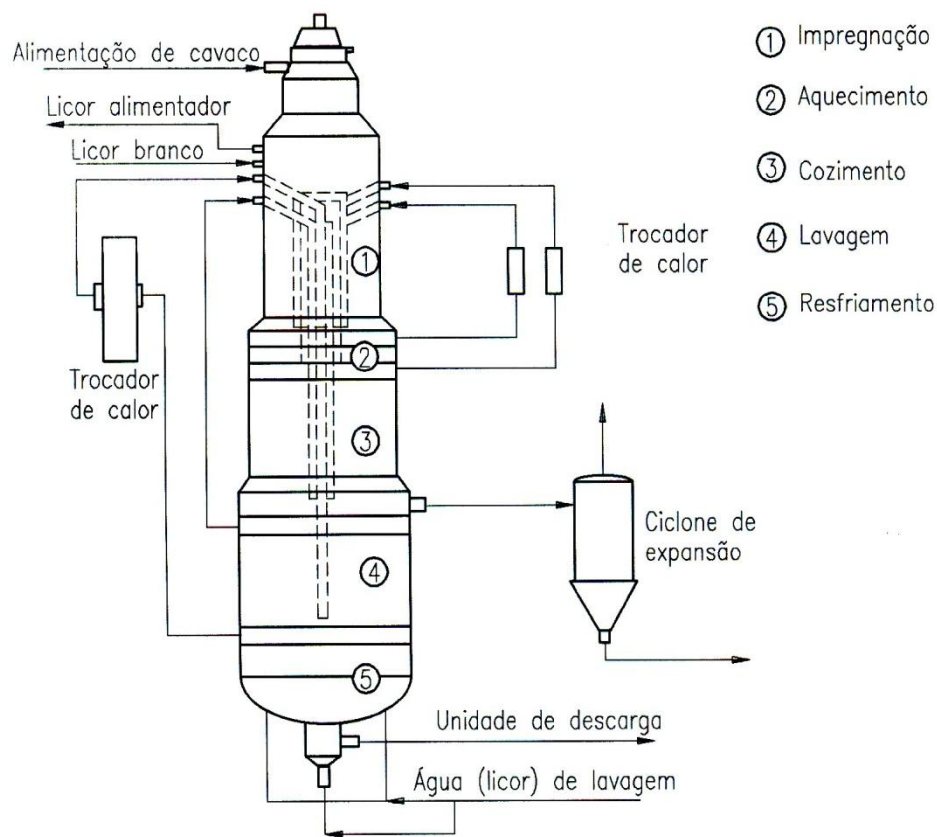


Figura 2.9 - Etapas de cozimento  
Fonte: Morkfienski, 2005.

## 2.7 PROCESSAMENTO DA PASTA CELULÓSICA

### 2.7.1 Lavagem e depuração

A massa proveniente da polpação é lançada no tanque de descarga e consiste

basicamente em uma suspensão de fibras no licor de cozimento. Nesta suspensão, há uma concentração de substância seca da madeira utilizada, e o restante se encontra dissolvido no licor.

A operação de lavagem da massa consiste em fazer a separação do líquido das fibras com os seguintes objetivos:

- Remover o licor residual que poderia contaminar a pasta nas etapas subsequentes do processo
- Recuperar o máximo de reagentes químicos com uma diluição mínima
- Recuperar os constituintes da madeira dissolvidos no licor para utilizá-los como combustível.

No processo de lavagem a água adicionada deve ser o mínimo possível, uma vez que o filtrado final deve ser evaporado e queimado na caldeira de recuperação para a recuperação dos sais de sódio. Portanto se houver excesso de água acarretará em maior consumo de energia para evaporar e por outro lado, se não tiver uma lavagem eficiente haverá uma excessiva perda de licor negro impregnado na celulose afetando o balanço térmico e químico do setor de recuperação, além de exigir maior consumo de químicos no alvejamento.

Atualmente as técnicas de lavagem são baseadas na necessidade do fechamento do circuito para minimizar encargos e problemas com o tratamento de efluentes.

### **2.7.2 Branqueamento**

O branqueamento pode ser definido como um tratamento físico químico que tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica a ele submetida. Algumas propriedades relacionadas com esse processo são: alvura, limpeza e pureza química.

O branqueamento da pasta química, em que a maior parte da lignina foi removida no processo de lavagem, deve ser removido derivados da lignina ainda remanescentes da pasta. Após essa deslignificação suplementar, denominada também de pré-branqueamento, são aplicados reagentes que modificam quimicamente as substâncias coloridas, descolorando-as.

Na Figura 2.10 é mostrado um fluxograma completo do processo de obtenção de celulose e papel

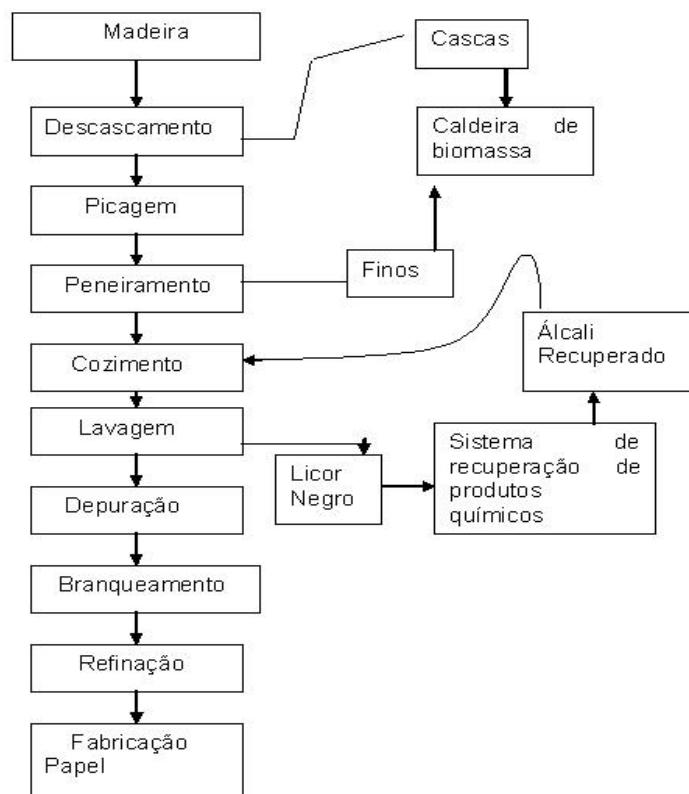


Figura 2.10 - Fluxograma geral do processo de obtenção de celulose e papel.

## 2.8 ANÁLISE AMBIENTAL DO LICOR NEGRO E SUA IMPORTANCIA NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE.

Nesta análise serão mostrados os principais pontos de controle no processamento do licor negro em fábricas de celulose, impactos e importância na viabilidade econômica do setor.

O seguimento de Celulose e Papel por muitos anos foi notabilizado pelo impacto ambiental advindo de seus processos de fabricação.

Um exemplo do potencial de impacto com licor negro ocorreu em 29 de Março de 2003 com o rompimento de uma das barragens de contenção de rejeitos da indústria de Papel Cataguazes, vindo a contaminar o Córrego Cágado, no Estado de Minas Gerais.

Segundo laudo da FEEMA-(Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente/RJ), foram derramados 1,4 milhões de m<sup>3</sup> de efluente industrial identificado como “lignina”, subproduto proveniente do processo de lixiviação, ou seja, do tritamento e cozimento da madeira com soda caustica, sendo sua característica predominante um produto altamente alcalino e rico em matéria orgânica.

As empresas de celulose ao longo dos anos foram mudando sua postura em relação ao



meio ambiente por consequência de pressões das comunidades, legislação e principalmente por viabilidade econômica quando se trata de reaproveitamento do Licor Negro.

### 2.8.1 Licor Negro do Processo Kraft

A composição química do licor negro é de particular interesse devido aos adversos impactos ambientais que podem causar no controle biológico nas estações de tratamento de efluentes e o potencial impacto em caso de derrames na vida aquática e nas emissões no processo de combustão como TRS (Teor de Enxofre Reduzido) e poluentes atmosféricos.

Segundo a EPA (1997) Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, que mantém um banco de dados através da (ERNS) Emergency Response Notification System no período de Janeiro de 1988 a Março de 1993, não consta relatos de impactos ambientais causados por tanques Spill (tanques de recuperação).

Atualmente as grandes empresas do setor de celulose atualmente são monitoradas e fiscalizadas por órgão ambientais. Diante desse controle são adotados diques de contenção para os tanques de armazenamento dos produtos que são utilizados no processo de fabricação como o licor verde, licor branco dentre outros o “Licor Negro”, sendo o principal produto processado nas fábricas de celulose no qual é fonte desse estudo.

Como controles de derrames são monitorados todas as principais canaletas de fluxo de efluentes do processo. Esses controles são feitos através da condutividade que quando indica valores acima do permitido, acionam os mecanismos para que as comportas se fechem e aquele efluente da canaleta seja recuperado para os tanques spill sem que essa contaminação chegue ao ETE (Estação de Tratamento de Efluentes). Esse conteúdo recuperado no spill é reprocessado sem perdas para o processo.

A Tabela 2.10 mostra as principais causas de acidentes com derrames de licor de cozimento.

Tabela 2.10 - Principais causas de acidentes com derrames de licor de cozimento

Principais causas	%
Falhas Mecânicas	45%
Erro Humano	20%
Trasbordo de Tanque	16%
Deliberação	4%
Desconhecimento	13%

Fonte: ERNS apud EPA, (1997).

O processo de recuperação química é fundamental nas fábricas modernas de celulose, pois permite o aproveitamento dos produtos químicos utilizados no cozimento da madeira, onde viabiliza o custo e ao mesmo tempo sustentabilizando ambientalmente o processo.

O Licor Negro é um subproduto oriundo do cozimento da madeira para gerar a polpa de celulose, contendo parte orgânica (lignina) e inorgânica Sulfato de Sódio utilizado no cozimento.

O licor Negro é processado e preparado para ser queimado como combustível nas caldeiras de recuperação que funcionam como um reator químico para a recuperação dos inorgânicos e em sua combustão gera vapor superaquecido para o processo que é utilizado na geração de energia elétrica.

Atualmente as caldeiras de recuperação estão sendo fabricadas para operar com pressões mais altas  $85 \text{ kg/cm}^2$  e capacidade de recuperação de sólidos secos também maiores. Sendo o preço do vapor gerado pelas caldeiras de recuperação química baixo, proporciona-se uma viabilidade econômica cada vez maior para as empresas de grande porte, tornando-as auto-suficientes em energia elétrica, e com um custo no produto final (celulose) altamente competitivo.

Na Figura 2.11 é mostrada a evolução da matriz energética das indústrias de Papel e Celulose de 1970 a 2008. Em 2008 devido ao grande investimento no setor e disponibilidade de novas tecnologias, 66% da matriz energética é composta pelo Licor Negro.

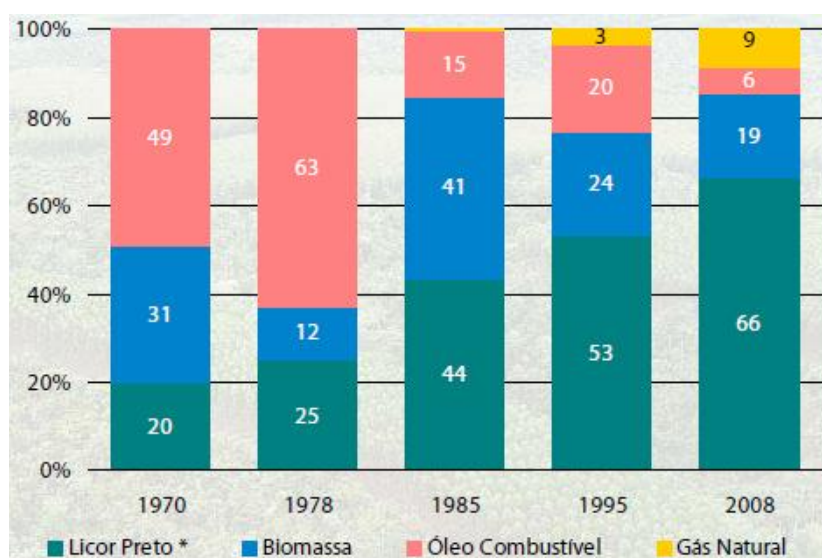


Figura 2.11 - Evolução da Matriz Energética  
Fonte: BRACELPA (2009).

### **2.8.2 Sistema de controle de derrames e planejamento em paradas programadas.**

Com a competitividade do setor e as exigências de sustentabilidade ambiental, é de vital importância que se tenha um controle eficiente no planejamento operacional para que se possa parar uma fábrica de papel e celulose sem perdas na produção e muito menos com acidentes ambientais.

Numa fábrica de celulose, todo o processo é integrado, pois cada planta depende da outra para seu desempenho, sendo que o produto de uma, serve como matéria-prima ou energia para outra. Sendo assim, numa parada, deve-se planejar eficientemente as seqüências de parada de cada planta, afim de que os estoques dos produtos consumidos e gerados possam ser armazenados de forma a não transbordar e nem faltar para o reinício da fábrica.

Neste processo de parada, é o momento mais suscetível para acidentes ambientais. O controle durante as drenagens dos tanques que serão liberados para manutenção deve ser feito com acompanhamento intensivo para a neutralização de pH e cor caso haja alteração no padrão máximo de aceitação, sendo oriundo dos enxágües dos tanques, digestores e caldeiras já esvaziados pelo controle de planejamento operacional já comentado acima.

Nas empresas onde o ETE (estação de tratamento de efluentes) é aeróbico, tem-se uma lagoa específica para a contenção do efluente contaminado, sendo normalmente chamada de “lagoa de emergência”. Essa lagoa é geralmente de grande dimensão e tem o objetivo de proteger o meio ambiente caso haja um descontrole de qualidade na entrada da ETE onde o efluente contaminado armazenado é tratado quimicamente até que esteja dentro das condições de qualidade permitidas no tratamento. É importante ressaltar que a lagoa de emergência numa fabrica de celulose e papel é extremamente importante para a segurança ambiental.

### **2.8.3 Sistema de tratamento de efluentes na Suzano Papel e Celulose**

A ETE na Suzano de Papel e Celulose é aeróbico e tem a capacidade de tratar 5.000 m<sup>3</sup> por hora.

O tratamento é composto por dois tratamentos sendo tratamento primário e secundário.

O tratamento primário é responsável pela remoção dos sólidos contido no efluente através de decantação, engrossamento e prensagem.

A Figura 2.12 mostra um decantador onde é feito a sedimentação para a remoção dos sólidos.



Figura 2.12 - Decantador.  
Fonte: Suzano, (2006).

O tratamento secundário é composto pelas lagoas de homogeneização, aeração e polimento onde recebe todo o tratamento biológico necessário.

Na Figura 2.13 é mostrado o conjunto de lagoas do tratamento secundário.



Figura 2.13 - Conjunto de lagoas do tratamento secundário.  
Fonte: Suzano, (2006).

Na Figura 2.14 é mostrada a lagoa de emergência instalada na entrada do tratamento biológico e para onde o efluente é desviado todas as vezes que alguma variável está em desacordo com o tratamento, (pH, Cor ou Sólidos). Essas variáveis impactam diretamente no DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) que é a principal variável controlada na saída do tratamento de efluentes. Esta lagoa tem a capacidade para conter até 8,0 horas na vazão máxima da fábrica, isto é, tempo suficiente para solução do problema que tenha provocado o

desvio.



Figura 2.14 - Lagoa de Emergência.  
Fonte: Suzano, (2006).

## **Capítulo 3**

# **PROCESSO DE FORMAÇÃO E PROCESSAMENTO DO LICOR NEGRO E SUA COMBUSTÃO NAS CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO.**

## **3.1 PROCESSO DE FORMAÇÃO DO LICOR NEGRO**

Neste Capítulo é mostrada a formação, as características e a importância do licor negro em fábricas de papel e celulose.

### **3.1.1 Lignina**

A lignina é um dos principais constituintes da madeira. Sua função biológica é proteger da oxidação e da ação de microorganismos.

As ligninas estão presentes em muitas espécies que variam de 15 a 36% de acordo com a espécie vegetal e não possuem a mesma estrutura química em todas elas. Portanto a lignina não deve ser considerada como uma substância química definida, mas sim, como uma classe de materiais correlatos constituída de carbono, hidrogênio e oxigênio o que faz dela uma importante fonte desses elementos.

Nos diversos usos que se faz da madeira não é necessário a separação dos seus componentes básicos (celulose, polioses e lignina), com exceção das indústrias de papel onde é necessária a retirada da lignina.

Muitas toneladas de madeiras são processadas a cada ano para a fabricação de celulose e papel, sendo que, a maior parte da lignina obtida é perdida ou queimada. Apenas uma pequena parte dessa é transformada em produtos químicos úteis de importância comercial em

diversos campos de aplicação como dispersantes, umectantes, colas, adesivos, sequestrantes e outros (Crawford,1981).

A pasta celulósica obtida pela deslignificação da madeira é a maior fonte de lignina disponível. Essas pastas celulósicas possuem cor característica da lignina variando de amarelo claro a marrom escuro dependendo do processo de extração. Essa cor é de difícil remoção através dos tratamentos convencionais, e torna a água antiestética para o consumo além de diminuir sua atividade fotossintética. Além disso, o papel é valorizado comercialmente pela sua alvura, então, na etapa de branqueamento, a pasta sofre ataques químicos e lavagens para branquear a pasta. Atualmente, devido à grande preocupação ambiental e a forma com que esse efluente é tratado, os processos de oxidação baseados em reagentes seguros ao ambiente como o peróxido de hidrogênio, oxigênio e ozônio, são de grande importância para o aprimoramento dos processos de destruição oxidativa dos resíduos da lignina. As pesquisas nesta área têm visado o desenvolvimento de técnicas para combinar a melhoria da qualidade do produto com a diminuição da carga poluidora.

### **3.1.2 Processo de Formação**

Aproximadamente 12,7 Milhões de toneladas de celulose Kraft são produzidas anualmente no Brasil. Esta polpa resulta no cozimento prolongado de cavacos de madeira com sulfeto de sódio e hidróxido de sódio, à 160°C, portanto, contém restos de lignina e outros produtos de reação que lhe dão uma tonalidade amarronzada. Por isso ela não pode ser utilizada de imediato na produção de papeis mais nobres, ou seja, de maior alvura. Para tanto, ela precisa passar por tratamentos químicos de branqueamento que paulatinamente vão degradando a lignina residual e outros produtos.

Até a década passada os agentes alvejantes eram constituídos fundamentalmente por cloro, hipoclorito e dióxido de cloro, nos quais são muito eficientes, mas que infelizmente, produzem efluentes com elevada carga de compostos orgânicos clorados reconhecidamente tóxicos. Em verdade a substituição total ou parcial do cloro e do hipoclorito por dióxido de cloro reduz significativamente a geração dos organoclorados, mas mesmo assim, a concentração desses produtos permanece ainda elevada nas águas residuais das indústrias de celulose. Devido a esse impacto ao meio ambiente, a tendência mundial é substituir o cloro e derivados por compostos ecologicamente mais aceitáveis.

Atualmente a introdução de novos alvejantes como oxigênio, peróxido de hidrogênio, ozônio e outros já são utilizados, produzindo celulose branqueada baseadas na eliminação de

cloro elementar (elementar chlorine free-ECF), ou na eliminação total de cloro e derivados (totally chlorine free-TCF), (Nascimento et al,1998).

Na produção da pasta de celulose pelo processo Kraft, o cozimento da madeira é efetuado num reator chamado digestor a temperaturas de aproximadamente de 180°C. O cozimento é feito na presença de hidróxido de Sódio e Sulfeto de Sódio.

### 3.1.3 Polpação

Polpação é o processo de redução da madeira a uma massa fibrosa, sendo assim é o meio pelo qual são rompidas ligações existentes dentro da estrutura da madeira para separar as fibras.

Dentro do processo de polpação, são demonstrados dois tipos principais que são:

- Processo Mecânico (PAR- Pasta de Alto Rendimento)
- Processo Químico (Polpa de Baixo Rendimento)

#### **Polpação Mecânica**

Usa energia mecânica com pouco ou nenhum agente químico. No processo mecânico são utilizados dois processos:

- **Raspagem:** A tora é forçada contra a superfície rochosa abrasiva em movimento (stone groundwood process-SGW)
- **Refino:** Cavacos alimentados entre dois discos metálico sendo um deles rotativo (refiner machanical pulp-RMP).

#### **Vantagens**

No processo mecânico a maioria dos constituintes da madeira são retidos, portanto, proporcionando um alto rendimento que varia de 85 a 95%.

#### **Desvantagens**

- Alto consumo específico de energia
- A resistência da folha de papel é fraca.

#### **Polpação Química**

Usa-se agentes químicos e calor para dissolver a lignina da madeira e liberar o material fibroso.

Os principais processos de polpação química são:

- Kraft- NaOH + Na<sub>2</sub>S com pH entre 11 e 14 (mais usado)



- Soda- NaOH com pH entre 11 e 14
- Sulfito-  $\text{SO}_3$  pH entre 1 e 3 (não mais utilizado)

O processo Kraft é um processo dominante no Brasil e no mundo devido à eficiente tecnologia de recuperação de produtos químicos usados na polpação.

Seu rendimento é relativamente baixo na faixa entre 40 a 50%.

#### **Vantagens**

- Grande flexibilidade quanto a madeira
- Ciclos de cozimentos mais curtos
- Polpa de alta resistência
- Eficiente sistema de recuperação de produtos químicos

#### **Desvantagens**

- Alto custo de investimento
- Inevitável poluição odorífica
- Baixo rendimento e baixa alvura
- Alto custo de branqueamento

Neste trabalho é enfatizado especificamente do processo Kraft que esta diretamente ligado aos objetivos fundamentais desse trabalho.

A Figura 3.1 mostra o ambiente de polpação dentro do digestor

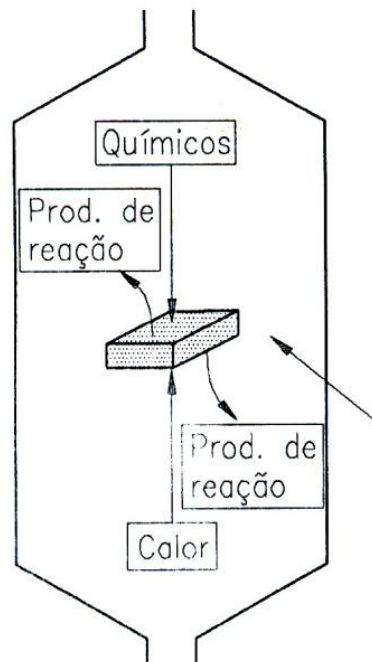


Figura 3.1 - Ambiente de polpação no digestor  
Fonte: Morkfienski, (2005).

Os principais termos técnicos e indicadores utilizados na polpação Kraft são:

- **Rendimento:** Peso da polpa seca por peso de madeira seca
- **Número Kappa da polpa:** Mostra o grau de deslignificação da madeira
- **Viscosidade:** Mostra o grau de degradação dos carboidratos originais da madeira (medida indiretamente pela viscosidade da polpa).
- **Licor Branco:** Licor de cozimento
- **Licor Preto Fraco:** Licor separado da polpa marrom

#### **Constituição do licor de cozimento (licor branco)**

Os componentes principais do licor de cozimento são: a Soda ou Hidróxido de Sódio (NaOH) + Sulfeto de Sódio (Na<sub>2</sub>S), esses são os agentes ativos e responsáveis pela deslignificação.

Os componentes minoritários são: (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e (CaCO<sub>3</sub>), compostos inertes remanescentes das reações na caldeira e caustificação.

#### **Caracterização do licor de cozimento (licor branco)**

- **Álcali Ativo:** NaOH + Na<sub>2</sub>S (Agentes Ativos)
- **Álcali Efetivo:** NaOH + ½ (Na<sub>2</sub>S)
- **Álcali Total Titulável :** NaOH + Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- **Álcali Total :** NaOH + Na<sub>2</sub>S

As reações que ocorrem durante a polpação tanto em cozimentos contínuos ou descontínuos são divididos em três fases:

- **Fase inicial:** Aquecimento até 120-140°C com degradação/remoção de grupos acetilas de partes de hemiceluloses com pouca deslignificação.
- **Fase principal:** A temperatura de cozimento maior que 140°C com reação mais seletiva para degradação das ligações dos grupos fenil-propanol da lignina, tendo assim dissolução e remoção para o licor.
- **Fase terminal:** Essa fase deve ser mais curta para evitar a degradação descontrolada dos carboidratos acarretando a perda de rendimento e da qualidade (viscosidade).

O processo final da polpação é obter uma polpa marrom no Kappa e viscosidade desejada e lignina e carboidratos dissolvidos incorporados no licor de cozimento formando, portanto o “licor Preto”.

## Depuração

A polpa marrom produzida no digestor contém constituintes indesejáveis que podem comprometer a qualidade do produto final ou causar danos aos equipamentos, logo devem ser separados mecanicamente em sistema de depuração e/ ou limpeza da polpa compatível com o tipo de produto final produzido.

Os constituintes indesejáveis com a polpa marrom são:

**Constituintes fibrosos:** cavacos não cozidos, feixe de fibra (fiber bundles), palitos (shives) e nós.

**Constituintes não fibrosos** podem ser descritos como:

- Não metálicos: Pedras, areia, abrasivos, vidros, plásticos etc...
- Metálicos: Porcas, parafusos, grampos, pedaço de chapas etc...

Esse processo é feito através de equipamentos chamados de depuradores ou peneiras. Os tipos mais utilizados de depuradores são os atmosféricos e/ ou pressurizados.

Os depuradores atmosféricos e/ ou pressurizados dotados de chapa perfurada com furos redondos ou ranhuras fazem a separação das partículas por tamanho e forma mostrado na Figura 3.2.

Os depuradores centrífugos do tipo cone fazem a separação das partículas por peso específico como: areia, partículas metálicas etc..

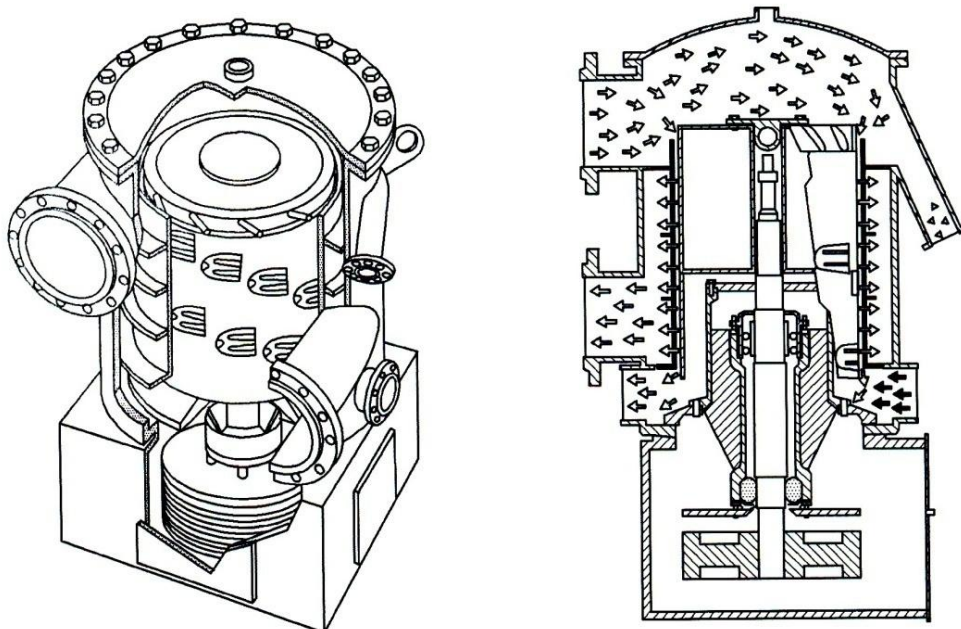


Figura 3.2 - Depurador tipo pressurizado

Fonte: Morkfienski, (2005).

### Lavagem da polpa marrom

É a operação onde uma mistura heterogênea de um fluido (licor) e partículas de sólidos (fibras ou polpa) são separadas por meio filtrante que permite a passagem do fluido mas retém as partículas sólidas. Envolve, então, o fluxo de um fluido através de um meio poroso (Rogers,1996 apud Mokfienski, 2005).

O objetivo da lavagem da polpa marrom após o cozimento é remover a máxima quantidade de materiais orgânicos dissolvidos da madeira e materiais inorgânicos solúveis do licor de cozimento misturados com a polpa ao final do cozimento, utilizando a mínima quantidade de água limpa ou recirculada de processo, para assim facilitar o processo de branqueamento e reduzir o custo de reposição de químicos que são perdidos no processo.

O procedimento básico da lavagem da polpa se consiste nas seguintes etapas:

- Diluição da polpa até a consistência de alimentação de 1,0 – 10% usando licor relativamente mais limpo.
- Extração do licor sujo da polpa por vácuo ou pressão aplicada na manta.
- Deslocamento do licor sujo através da manta de polpa e substituindo-o com licor mais limpo.
- Extração do licor sujo à medida que a consistência da polpa vai aumentando em direção ao ponto de descarga do equipamento de lavagem de 10 – 40%.

Na Figura 3.3 é demonstrado um digestor com lavador interno.

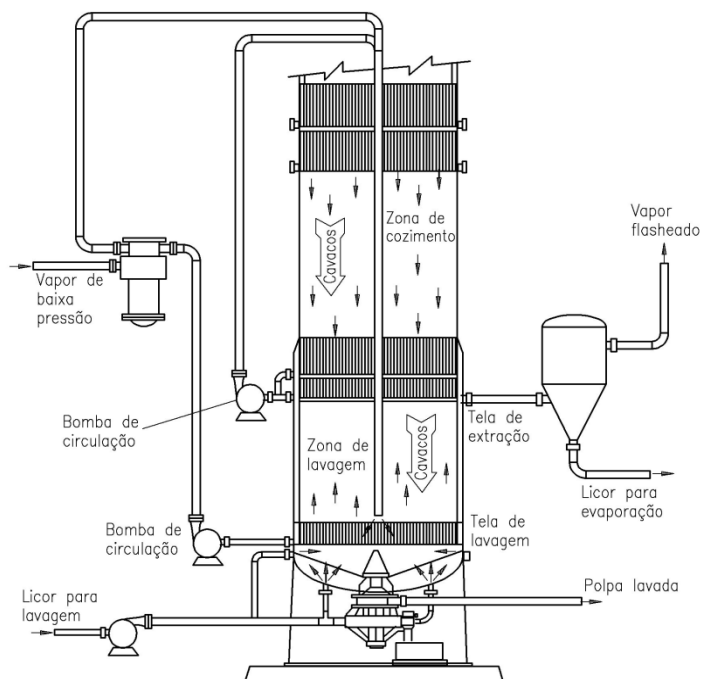


Figura 3.3 Lavagem interna no digestor (Hi-Heat)  
Fonte: Morkfienski, (2005).

### Tipos de Lavadores

- Filtro cilíndrico rotativo a vácuo (c/ perna barométrica)
- Filtros cilíndricos rotativos pressurizados
- CB-Washer e DD- Washer
- Filtro de mesa plana ou Fourdrinier
- Prensas de rolo duplo e filtro prensa
- Difusores atmosféricos e pressurizados
- Lavador interno em digestor contínuo (Hi-heat)

Nas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6 são demonstrados alguns tipos de lavadores de polpa marrom.

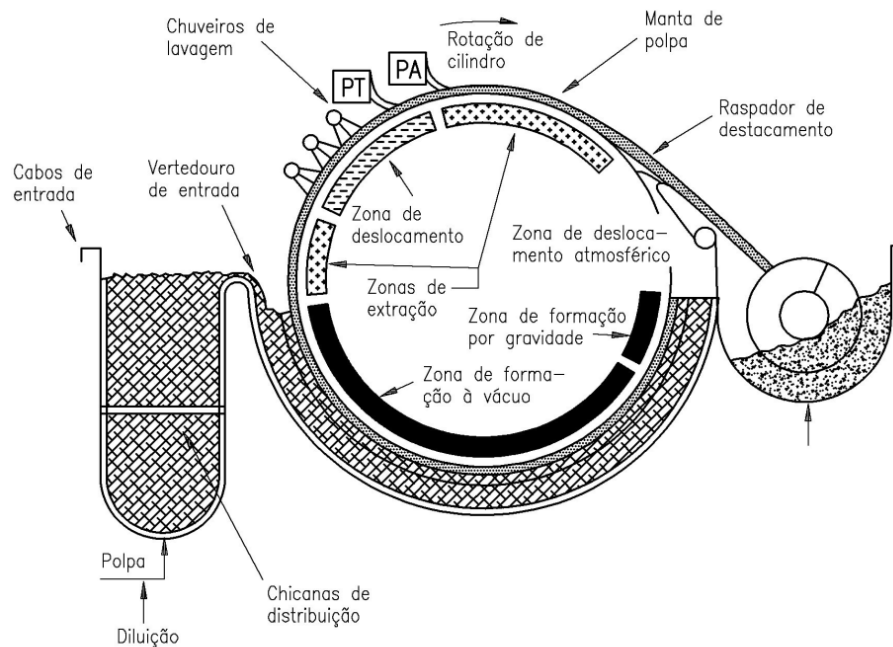


Figura 3.4 - Filtro a vácuo

Fonte: Morkfienski, (2005).

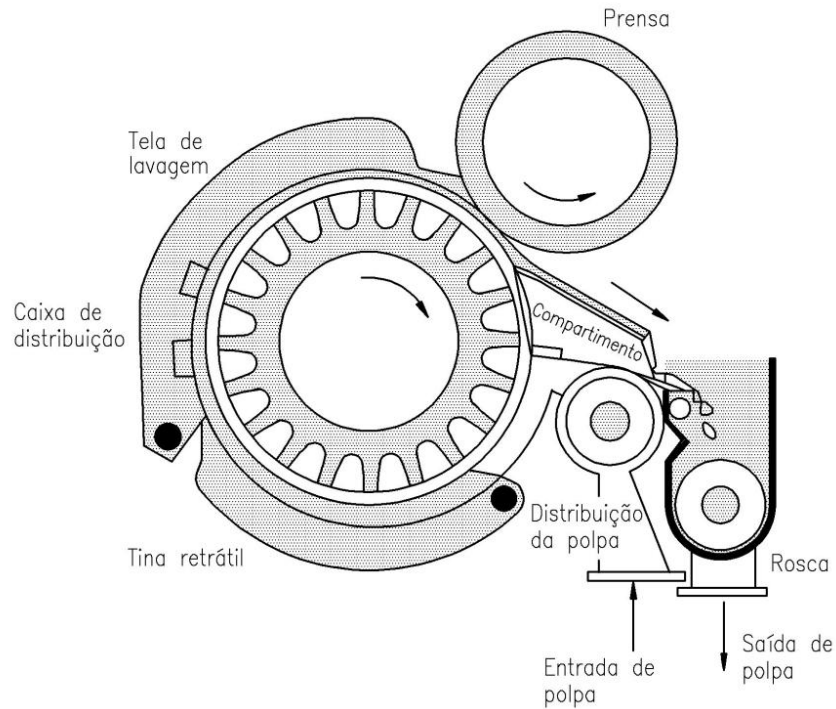


Figura 3.5 - Prensa de lavagem (Kvaerner)  
Fonte: Morkfienski, (2005).

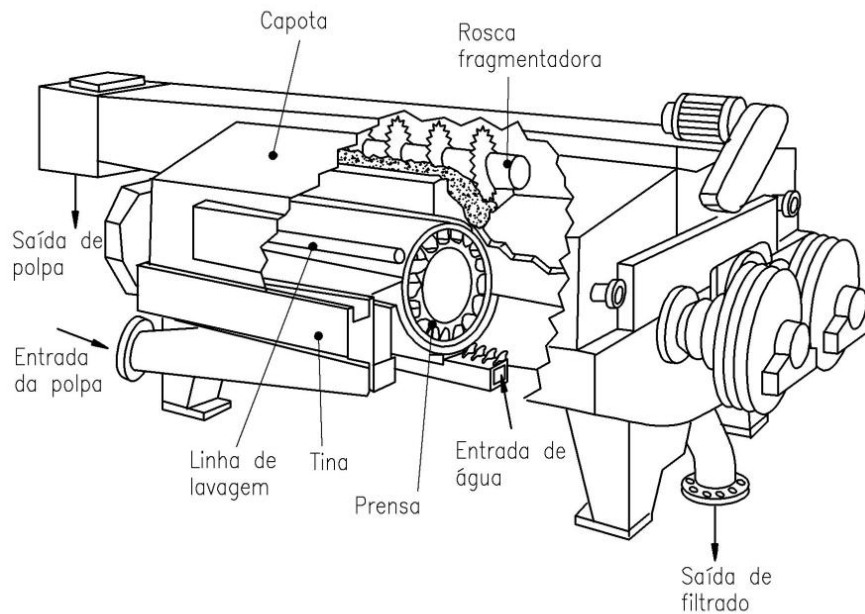


Figura 3.6 - Prensa de rolo duplo  
Fonte: Morkfienski, (2005).

### Variáveis operacionais da lavagem da polpa marrom

Para a obtenção da melhor qualidade na lavagem é necessário o controle das variáveis de processo de acordo com as seguintes características quanto:

#### A polpa:

- O processo de polpação

- Espécie de madeira
- Número Kappa da polpa (grau de deslignificação)
- Drenabilidade

#### **A qualidade da água de lavagem:**

- Temperatura
- pH
- Distribuição
- Modo de aplicação
- Teor de sólidos

#### **Formação da manta:**

- Vazão de alimentação
- Consistência de alimentação
- Velocidade de rotação
- Consistência da bacia (tina)
- Distribuição da massa sobre o filtro
- Espessura da manta
- Carga específica (t<sub>sa</sub>/m<sup>2</sup>xdia)

#### **Outras variáveis importantes são:**

- Fator de diluição
- Ar presente na massa
- Malha da tela
- Incrustação na tela
- Tipo de equipamento
- Números de equipamentos
- Tempo de retenção entre estágios de lavagem

#### **Principais Problemas Operacionais**

- Sobrecarga do equipamento
- Drenabilidade da polpa
- Ar na massa

- Distribuição da polpa no lavador
- Temperatura da água
- Falta de pressão (ou perda de vácuo)
- Remoção da polpa lavada (raspa)
- Transbordo de polpa na bacia (sensor de nível)
- Entupimento da superfície filtrante.

Até o ano de 1990 a grande preocupação das indústrias era de minimizar as perdas do processo na forma de compostos químicos expressos como Sulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e, portanto, se utilizava sistemas mais simples com uma série de 3 a 4 filtros lavadores cilíndricos rotativos à vácuo, com perna barométrica. Hoje, além do fator econômico, a grande preocupação é com a proteção ao meio ambiente, sendo atualmente utilizado sistema de pré-branqueamento com oxigênio e novos equipamentos de lavagem da polpa, a fim de minimizar o arraste de DQO (Demanda Química de Oxigênio) para o processo final de branqueamento.

A Figura 3.7, mostra um sistema de filtros cilíndricos em série, sem estágio de pré-branqueamento com oxigênio (planta típica até a década de 80)

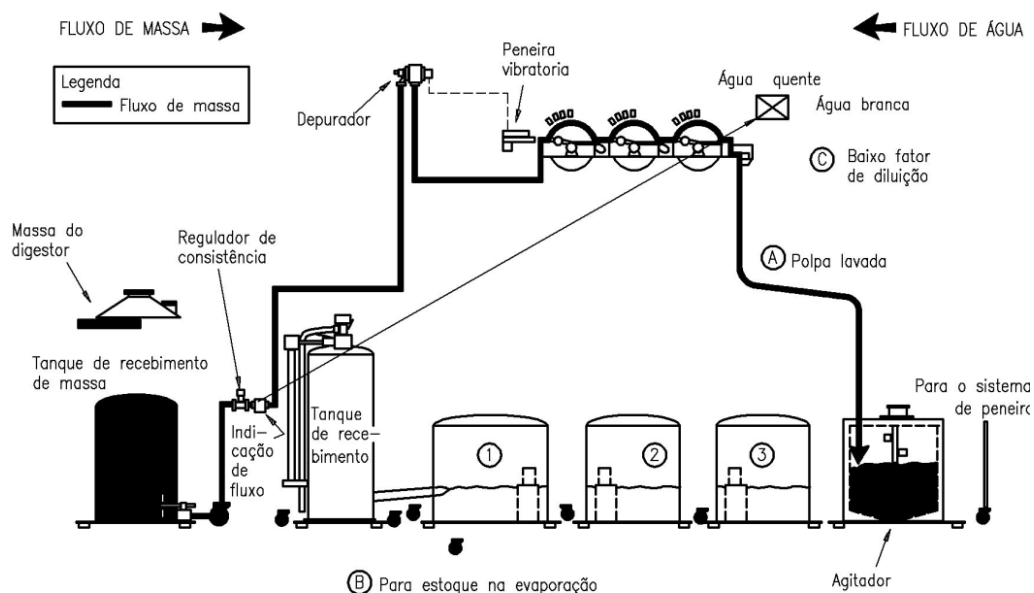


Figura 3.7 - Sistema de filtros cilíndricos em série sem pré-branqueamento.  
Fonte: Morkfienski, (2005).

Já a Figura 3.8, mostra uma planta com estágio de pré-branqueamento com oxigênio que resulta em duas plantas de lavagem de polpa marrom uma pré e outra pós-branqueamento com oxigênio.



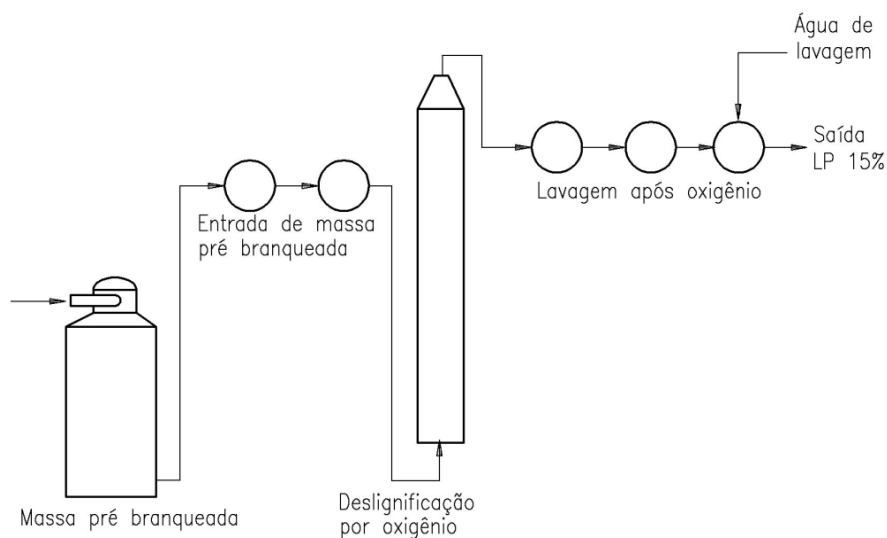


Figura 3.8 - Sistema com estágio de pré-branqueamento com oxigênio.  
Fonte: Morkfienski, (2005).

Pode-se dizer que a grande ênfase do processo de lavagem da polpa é conseguir a maior remoção de sólidos dissolvidos na polpa com o menor consumo de água. O menor consumo de água na lavagem significa uma menor diluição do licor negro descarregado com a polpa, e assim, portanto, gerando menor custo de evaporação.

### 3.1.4 Processamento do licor negro

#### Evaporação

O objetivo da evaporação é concentrar o licor negro vindo do processo de lavagem da polpa até um teor de sólidos totais que, quando injetado na fornalha da caldeira de recuperação, entre e continue em processo de combustão por força da matéria orgânica nele contida.

O processo básico de operação de uma evaporação é a transferência de calor sensível para o licor negro circulante elevando sua temperatura até o ponto de ebulição nas condições de temperatura e pressão, seguido de transferência de calor latente do vapor para o licor até sua ebulição, assim passando da fase líquida para a fase vapor.

A transferência de calor para o licor é conseguida pela condensação de vapor em trocador de calor com casco (corpo) e superfície de um feixe tubular dentro do qual circula o licor.

Mecanismo: filme de licor ascendente, filme de licor descendente e circulação forçada de licor.

O fluxo de calor (taxa de evaporação) do meio de aquecimento (vapor vivo ou vapor expandido), através da parede metálica para o licor negro.

### **Evaporação em múltiplo-efeito**

O sistema de evaporação mais usado em fábricas de celulose é o de múltiplo-efeito devido à grande economia de vapor.

No sistema de evaporação de múltiplo-efeito com 3 estágios, o vapor gerado no 1º estágio, é o meio de aquecimento do 2º estágio, e o vapor do 2º estágio é o meio de aquecimento do 3º estágio, logo o consumo de vapor vivo será 1/3 do consumo de uma planta de evaporação de apenas 1 estágio (Gullichsen, 1999 apud Morkfienski, 2005).

As propriedades gerais do licor negro importantes na evaporação são:

- A composição química do licor negro
- Sólidos totais, orgânicos e inorgânicos.
- Densidade
- Viscosidade
- Elevação do ponto de ebulição
- Poder calorífico
- Calor específico
- Tensão superficial
- Condutividade térmica

Na Tabela 3.1 é descrita a composição do licor negro de eucalipto contendo concentração de 16% de sólidos totais.

Tabela 3.1 - Características do licor negro de eucalipto 16% sólido.

CARACTERISTICAS	UNIDADE	VALORES
Temperatura	°C	80,00
Massa Específica	g/cm <sup>3</sup>	1,06
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (como NaOH)	g/L	37,40
NaOH (como NaOH)	g/L	4,00
Na <sub>2</sub> S (como NaOH)	g/L	7,40
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (como NaOH)	g/L	1,60
Outros compostos de Na	g/L	12,30
Na total (como NaOH)	g/L	63,50

Fonte: (D'Almeida, 1989).

Na Tabela 3.2 mostra os resultados da análise elementar e teores de cinza e enxofre dos sólidos do licor negro de eucalipto em %.

Tabela 3.2 - Teores de enxofre e cinzas

ELEMENTO	VALORES
Carbono	34,0
Hidrogênio	3,6
Nitrogênio	0,7
Enxofre	3,4
Oxigênio	4,3
Cinza	44,0
Poder calorífico inferior dos sólidos totais (Kcal/Kg)	2.900,0

Fonte: (D'Almeida, 1989).

A Tabela 3.3 mostra a composição orgânica do licor negro de eucalipto.

Tabela 3.3 - Composição Química do Licor Negro

COMPOSTOS ORGÂNICOS	VALORES (%)
Ligninas Alcalinas	30-45
Hidroxi-ácidos	25-35
Extrativos	3,0
Ácido Acético	5,0
Ácido Fórmico	3,0
Metanol	1,0

Fonte: (D'Almeida,1988).

A importância das características químicas do licor negro na planta de evaporação é fundamental no desempenho da planta, e de um modo geral abrangendo todo o processo, trazendo influências no processo de combustão na caldeira de recuperação.

**Algumas dessas influências na evaporação são:**

- Incrustação com Burkita (sal de carbonato e sulfato de sódio)
- Formação e/ou remoção de sabões
- Perda de compostos voláteis

**Influências na caldeira de recuperação:**

- Distribuição de tamanho de partículas do spray na fornalha
- A combustão das partículas

- Estabilidade do leito de fundido no fundo da fornalha
- Perfil de temperatura na fornalha
- Arraste de material particulado.

As plantas de evaporação compostas por múltiplos efeitos seguem uma relação de economia de vapor definida por toneladas de água evaporada por tonelada de vapor vivo utilizado (ton. água/ton. vapor). Essa economia de vapor segue uma proporção relacionada com o nº de estágios que ela compõe conforme Tabela 3.4 (Gullichsen,1999 apud Morfienski, 2005)

Tabela 3.4 - Relação de Economia de vapor por nº de Estágios

4 estágios	3,6 a 3,7
5 estágios	4,1 a 4,3
6 estágios	4,9 a 5,3
7 estágios	5,9 a 6,2

Fonte: Morfienski, 2005.

A seqüência de fluxo de vapor numa planta de múltiplos efeitos é sempre do 1º para o último. O fluxo de licor negro em evaporador de filme descendente é contra corrente na direção do 1º efeito.

A Figura 3.9 mostra as entradas e saídas de licor, vapor vivo e condensados:

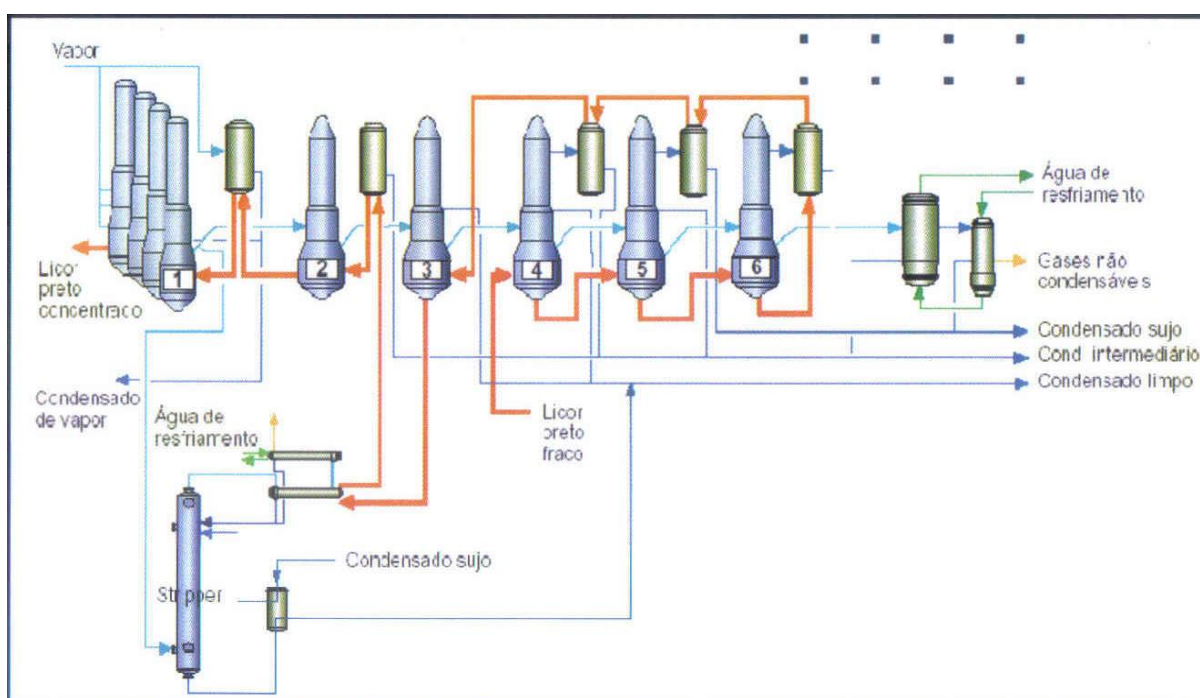


Figura 3.9 - Fluxograma das entradas e saídas de licor, vapor vivo e condensados.  
Fonte: Kvaerner, 1997.

Na Figura 3.10 é demonstrado em detalhes um evaporador de filme descendente de tubos.

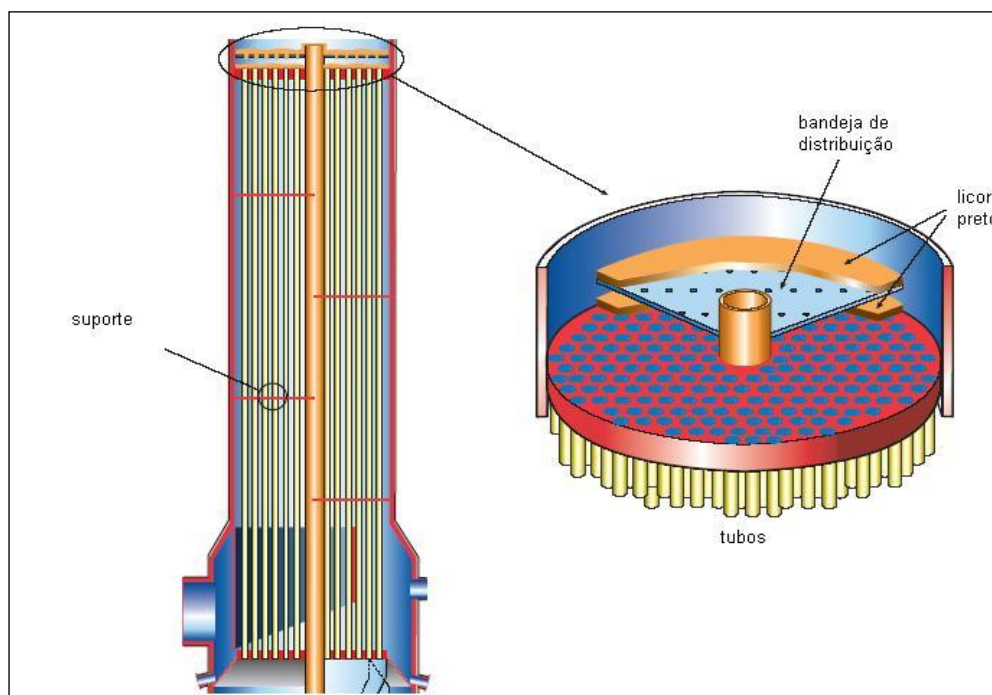


Figura 3.10 - Evaporador de filme descendente de tubos.  
Fonte: Morkfienski, (2005).

Na Figura 3.11 é mostrado um típico evaporador de placas de filme descendente (falling film)

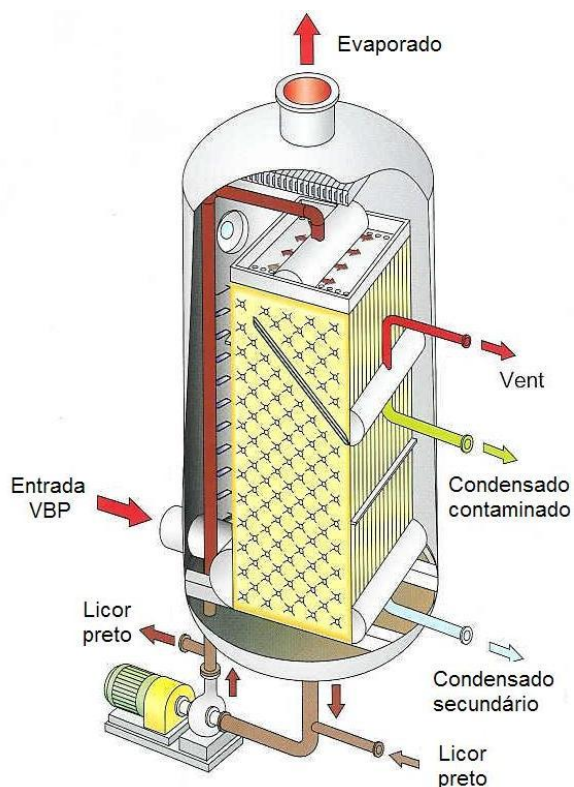


Figura 3.11 - Evaporador de placas de filme descendente.  
Fonte: Morkfienski, (2005).

### **Caldeira de Recuperação**

A caldeira de recuperação é uma parte do processo de celulose Kraft onde os compostos químicos do licor branco ou licor de cozimento, são recuperados do licor negro contido em sua composição. Dentro desse processo, a lignina da madeira contida no licor negro nesta fase é queimada gerando calor, sendo usado no processo e geração de energia elétrica.

A invenção da caldeira de recuperação por G.H.Tomlinson foi por volta de 1930 sendo um marco no avanço do processo Kraft, (Sjöström, 1993).

A caldeira de recuperação é ao mesmo tempo um reator químico e um gerador de vapor. Como reator químico, tem a função de produzir fundidos com máxima eficiência de redução de sulfato de sódio original contido no licor negro queimado, a sulfeto de sódio. Como gerador de vapor, tem a função de produzir vapor para o processo, decorrente do calor liberado na combustão da fração orgânica do licor negro. Essa caldeira utiliza como combustível a matéria orgânica que corresponde aproximadamente a 2/3 da composição do licor negro.

Sendo assim, o principal objetivo da caldeira de recuperação química é recuperar os reagentes usados no cozimento da madeira para fabricação da pasta de celulose, utilizando a energia térmica liberada na combustão dos componentes orgânicos, gerando vapor superaquecido no qual é usado para gerar energia elétrica em turbinas a vapor e em diversas aplicações no processo (Schreiber, 2001 apud Silva, 2002)

A combustão na fornalha de uma caldeira de recuperação precisa ser controlada cuidadosamente. A alta concentração de enxofre no licor negro requer uma condição otimizada no processo de oxidação, a fim de evitar a formação de dióxido de enxofre e emissões de gases de enxofre reduzido. Além disso, para uma combustão limpa ambientalmente, a redução do enxofre inorgânico deve ser alcançada dentro do leito da fornalha.

Portanto a característica singular de uma caldeira de recuperação é a necessidade de se manter uma atmosfera redutora em certa parte da fornalha a fim de recuperar S em  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Quanto à combustão, uma vez em forma de gases os voláteis formados durante a desidratação, pirólise e gaseificação, reagem rapidamente com o oxigênio para formar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Essas reações são extremamente exotérmicas.

A desidratação é o primeiro processo pelo qual passa o licor negro ao ser introduzido na fornalha sendo um dos estágios que controla a velocidade do processo como um todo, pois a temperatura do licor permanece constante até que toda a água tenha sido removida. O calor

deve ser transferido para o licor de forma a suprir a evaporação da água e o vapor formado deve ser removido.

A transferência de calor se faz basicamente por radiação e convecção pelos gases quentes para a superfície exposta do licor.

O transporte do vapor, por sua vez, depende da porosidade do sólido que está sendo secado, e se seu fluxo é impedido geram-se pressões internas no elemento no qual pode explodir.

Os fatores que influenciam na desidratação do licor dependem diretamente da técnica utilizada para efetuar a introdução do licor na fornalha. Após a desidratação do licor a temperatura aumenta mais e então ocorre a pirólise. As reações de pirólise são reações de degradações irreversíveis causadas por efeitos térmicos isolados, que produzem combustíveis voláteis de compostos orgânicos complexos. Não sendo reações de oxidação, portanto não necessitam de oxigênio, mas podem ser acompanhadas de reações paralelas de oxidação se o oxigênio estiver presente.

A pirólise ocorre principalmente quando as partículas de licor estão suspensas, mas se a pirólise não for completada antes que o material chegue ao fundo, ela ocorre do mesmo jeito na camada de licor. A pirólise é importante porque ela afeta a produção de combustíveis voláteis e é preponderante no desempenho dos gases sulfurosos. Geralmente as reações de pirólise são endotérmicas, mas quando os gases liberados pela pirólise são ao mesmo tempo queimados, existe no final desprendimento de calor. O desprendimento de sódio e enxofre com liga orgânica como parte do processo de pirólise, sódios de ligas orgânicas e enxofre são desprendidos das moléculas orgânicas, sendo o sódio na forma de NaOH que reage com  $\text{CO}_2$  para formar  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e sendo o enxofre na forma de  $\text{H}_2\text{S}$ . A maioria dos  $\text{H}_2\text{S}$  é confinado nas partículas para ser convertido em  $\text{Na}_2\text{S}$ . Essas reações e seus mecanismos são objetos ainda de estudos profundos para melhorias no processo.

Na Figura 3.12 mostra a reação de redução em uma fornalha.

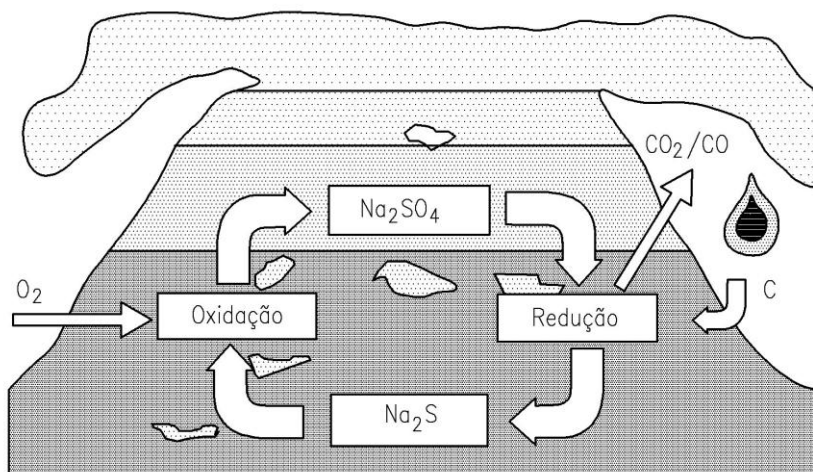


Figura 3.12 - Oxidação e redução do enxofre numa fornalha.

A gaseificação é o processo que ocorre durante a queima da camada, o carbono em excesso ao requerido na combustão é gaseificado formando combustíveis como  $CO$ ,  $H_2$  e  $CO_2$  (Schreider, 2001 apud Silva, 2002).

### Primeiras caldeiras de recuperação

A caldeira de Recuperação foi criada primeiro como um tipo de equipamento de recuperação onde todo o processo ocorria dentro de um simples vaso de pressão. A secagem, combustão e as subseqüentes reações do licor negro, tudo ocorria dentro de uma fornalha resfriada. Esta foi a principal idéia do trabalho de Tomlinson.

Com o passar dos tempos a combustão foi melhorada através da pulverização do licor negro em pequenas gotas, controlando o processo pela pulverização direcionada Sjostrom, (1993).

Babcock & Wilcox foi fundada em 1867 ganhando fama cedo com caldeiras de tubos de água. A companhia construiu e colocou em operação a primeira caldeira de recuperação de licor negro no mundo em 1929 (Stultz et al., 1992).

Caldeiras de recuperação foram licenciadas e produzidas na Escandinávia e Japão. Essas caldeiras foram construídas por fabricantes locais com desenhos e instruções de licenciados. Uma dessas unidades Escandinava Tomlinson empregou uma fornalha com 8,0 metros de altura que tinha 2,8 x 4,1m de fornalha no qual foi expandida para 4,0 x 4,1m até a entrada do superaquecedor.

Esta unidade era parada a produção todo final de semana. No começo os



economizadores tinham que ser lavados com água duas vezes por dia, mas depois da instalação do soprador, portanto, mais tarde em 1940, os economizadores puderam ser limpos em paradas regulares semanais.

A construção utilizada teve muito sucesso. Uma das primeiras caldeiras Escandinavas de 160 t/dia operou até quase 50 anos mais tarde (Kent and Sandquist, 1987).

### **Desenvolvimento da tecnologia de caldeira de recuperação**

O uso das caldeiras de recuperação estendeu-se rápido funcionando como recuperação dos produtos químicos utilizados no processo de polpação Kraft, num avanço econômico na polpação sulfato (Kent and Sandquist, 1987).

As primeiras caldeiras de recuperação tinham a superfície do evaporador horizontal, seguida pelo superaquecedor e mais superfícies de evaporação. Essas tecnologias em caldeiras de recuperação apareceram a aproximadamente 30 anos atrás. Essa tendência tem continuado até hoje, portanto uma parada na linha de produção custará muito dinheiro e por isso a tecnologia adotada nas caldeiras de recuperação são conservativas.

As primeiras caldeiras de recuperação tinham sérios problemas com incrustação (Deeley, 1967).

O espaço do tubo era largo o suficiente para caldeiras a carvão, mas tinha que ser ainda mais largo para caldeiras de recuperação. Sopradores mecânicos foram rapidamente adaptados para o controle de perdas químicas e custo mais baixo. Precipitadores eletrostático também foram adaptados abaixando as perdas de pó pelos gases de saída da caldeira, contribuindo na questão ambiental e econômica para o processo.

Nas caldeiras de recuperação de 1940, tinham coletores quadrados. Os níveis de ar nas caldeiras de recuperação logo foram padronizados para dois níveis: Um nível de ar primário no nível do monte e um secundário no nível acima dos maçaricos de licor. Nos primeiros dez de anos, a forração da fornalha era de tijolos refratários. O fluxo do smelt nas paredes causava substituições excessivas, e tão logo se eliminou o uso desses tijolos.

### **Melhorias dos sistemas de ar**

Para alcançar uma operação sólida e baixas emissões, o sistema de ar da caldeira de recuperação precisava ser projetado corretamente. O sistema de ar das caldeiras de recuperação tem sido desenvolvido de uma forma contínua assim como sua existência, (Vakkilainen, 1996).

A primeira geração de sistema de ar de 1940 e 1950 consistiu em dois níveis de

arranjo de ar primário para manter a zona de redução e o ar secundário acima dos queimadores de licor negro para a oxidação final (Llinares, et al., 1989).

A capacidade da caldeira era de 100 a 300 tds/dia e a concentração do licor negro de 45 a 55%. Frequentemente para sustentar a combustão precisava queimar combustível auxiliar, sendo a proporção de ar primário de 60 a 70% do total de ar e o restante era ar secundário. Em todos os níveis, as aberturas eram pequenas e as velocidades de projeto eram de 40 a 45 m/s. Ambos os níveis de ar, eram operados com 150°C. Os maçaricos de licor negro eram oscilantes, tendo como principal problema alto arraste entupimento e baixa redução.

A segunda geração de sistema de ar atingiu redução alta. Em 1954 foi alterada a posição o ar secundário de aproximadamente 1m acima do maçarico de licor para aproximadamente 2 m abaixo (Llinares et al., 1989).

A taxa de ar e a temperatura não sofreram alterações, mas para aumentar a velocidade do ar secundário para 50 m/s foi alterada a proporção da mistura. Foi mudado também o ar secundário da parede frontal e traseira com a queima tangencial ao mesmo tempo. No sistema de ar tangencial, o ar nos bocais fica no canto da fornalha com o objetivo de criar uma turbulência quase total na extensão da fornalha. Em grandes unidades a turbulência causou instabilidades nas laterais esquerda e direita da fornalha.

A terceira geração de sistema de ar foi o terceiro nível de ar. Na Europa, o uso do terceiro nível de alimentação de ar com o primário e secundário acima dos maçaricos de licor iniciou por volta de 1980.

O Licor negro com sólidos mais altos, cerca de 65 a 70% passaram a ser usados. Fornalha baixa e mais quente e com a redução melhorada foram relatadas. Com o terceiro nível de ar e teor mais alto de sólidos, as emissões puderam ser mais bem controladas.

A quarta geração do sistema de ar são os sistemas de ar multinível e vertical. Como o teor de sólido seco do licor negro na caldeira de recuperação tem aumentado alcançando baixas emissões de enxofre, sendo agora como nova meta NOx mais baixo e menos arraste.

### **Sistema multinível de ar**

O sistema de ar de três níveis foi melhorado significativamente, mas mesmo assim, foi requerido melhores resultados. O uso do modelo CFD (Computational Fluid Dynamics), ofereceu um novo desenvolvimento no sistema de ar nas caldeiras. O primeiro a desenvolver um novo sistema foi a Kvaerner (Tampella), em 1990, com sistema de ar secundário multinível em Kemi, Finlândia, no qual mais tarde foi adaptado para uma série de caldeiras de

recuperação maiores.

### **Sólidos seco do licor negro**

A queima do licor negro consiste de uma mistura de compostos orgânicos, inorgânicos e água. Tipicamente, a quantidade de água é expressa como taxa de massa do licor negro seco por unidade do licor negro antes da secagem. Esta taxa é chamada de sólidos do licor negro. Se os sólidos secos do licor negro é abaixo de 20%, ou a água contida no licor negro esta acima de 80%, o valor do aquecimento líquido do licor negro é negativo. Isto significa que todo o calor da combustão dos componentes orgânicos do licor negro é consumido evaporando a água contida nele. O sólido seco mais alto com menos água contida no licor negro terá maior temperatura adiabática na combustão.

Quando analisamos os sólidos seco virgem do licor negro, notamos que na média tem aumentado. Isto é verdade, especialmente para caldeiras maiores e mais recentes.

### **Alta temperatura e pressão na caldeira de recuperação**

O desenvolvimento da caldeira de recuperação e principalmente pressão de vapor e temperatura foi rápido. Por volta de 1955, nem mesmo após seus vinte anos de criação, as temperaturas e pressão mais altas foram 10,0MPa e 480°C. Essas pressões e temperaturas foram mantidas dentro desses limites devido principalmente a questão de segurança (McCarthy, 1968).

### **Segurança**

O principal perigo na operação de uma caldeira de recuperação é a explosão por contato da água com o smelt. Isto pode acontecer se uma pequena quantidade de água for misturada com os sólidos em alta temperatura. A explosão smelt água é puramente um fenômeno físico.

Na explosão smelt água até mesmo poucos litros de água quando misturados, ou melhor, em contato com o smelt no monte, pode violentamente tornar-se vapor em poucos décimos de segundo.

## **Capítulo 4**

# **PROCESSAMENTO DO LICOR NEGRO NA SUZANO PAPEL E CELULOSE**

### **4.1 INTRODUÇÃO**

Este capítulo se inicia com um breve histórico da Suzano Papel e Celulose e juntamente uma descrição do processamento do licor negro assim como o detalhamento dos equipamentos utilizados nesse processo.

### **4.2 HISTÓRICO**

A Suzano Papel e Celulose iniciou suas atividades em 1924, quando Leon Feffer, fundador da empresa começou suas operações no negócio de papel através da revenda de papéis nacionais e importados utilizados para a fabricações de cartões de visitas, blocos para anotações e papel de carta.

Com a aquisição da primeira máquina de papel na década de 30, foi iniciada a fabricação própria de papel.

Na década de 50 a Companhia foi a primeira produtora em nível mundial a utilizar a celulose de eucalipto em escala industrial e em meados da década de 60 a primeira a produzir papel de imprimir e escrever utilizando 100% de celulose de eucalipto.

Em 2001, como consequência da aquisição do controle total da Bahia Sul, a atividade principal de papel e celulose foi estrategicamente fortalecida. A partir desse momento, a Companhia ampliou seu conjunto de ativos integrados produzindo uma ampla gama de produtos de papel e celulose para os mercados domésticos e internacionais, e passou a ter significativas

perspectivas de crescimento. Também abriu caminho para reduções de custo substanciais e outras sinergias com a consolidação das operações originais da Suzano com as da Bahia Sul realizada em Junho de 2004, concluindo assim uma etapa importante do seu processo de reestruturação organizacional.

Em 2005 a Suzano iniciou um projeto de expansão de sua linha localizada em Mucuri (BA), chamada o de projeto Mucuri para construção de uma segunda linha de produção de celulose de 1 milhão de toneladas com expectativa de conclusão em 2008. Porém, com a antecipação de 35 dias para a conclusão de sua implantação, em agosto de 2007, o projeto Mucuri iniciou sua operação, aumentando a capacidade final de produtos da Suzano Papel e Celulose, passando da produção de 1,35 milhões de tonelada para mais de 2,8 milhões de toneladas por ano de celulose e papel.

Em março de 2005 ocorreu a aquisição da Ripasa S.A. Celulose e Papel de forma compartilhada com a VCP (Votorantin Celulose e Papel), companhia do grupo Votorantim. Durante o ano de 2006 foi finalizado o processo de reestruturação societária da Ripasa, com a total migração dos seus acionistas para as bases acionárias da Suzano e VCP. Desta forma a Ripasa foi transformada em unidade de produção, sendo sua capacidade integralmente absorvida pela Suzano Papel e Celulose e VCP. Em 2007 o conselho administrativo aprovou a compra da Ripasa pelas companhias, ficando autorizado o COMPACEL- Consorcio Paulista de Papel e Celulose (modelo de consórcio para a administração da unidade Americana que seguirá contando com um regime de governança transparente e bem estruturado).

A aquisição da Ripasa nas operações da Suzano representou a ampliação do mix de produtos e o fortalecimento das posições de liderança nos seguimentos em que atua e, além disso, a companhia ganhou o reforço da marca Ripax, o papel cutsize da Ripasa, que passou a ser comercializado exclusivamente pela Suzano.

### **Operações integradas verticalmente e baixo custo de produção**

Em razão das operações serem verticalmente integradas e de localização privilegiada, o custo caixa de produção esta entre os mais baixos do mundo.

Os custos mais baixos se devem especificamente aos seguintes fatores:

- a) Baixo custo de matéria- prima- O eucalipto da Companhia cresce em apenas 7 anos sendo esse período considerado menor que as concorrentes internacionais e a demanda é atendida principalmente pelas florestas próprias.
- b) Baixo custo de energia- Em maio de 2007, foi inaugurada a terceira e última turbina da segunda linha da Usina Hidrelétrica Amador Aguiar, antigo Complexo Hidrelétrico Capim

Branco, do qual a Suzano Papel e Celulose detêm 17,9% da participação, gerando energia elétrica que, somando a energia elétrica produzida em Mucuri e Suzano, completa integralmente o consumo de todas as unidades (exceto a unidade de Americana). Além disso, a energia gerada em Mucuri através, principalmente da queima do licor negro e da biomassa, posiciona essa unidade como auto-suficiente em energia elétrica.

- c) Baixos custos de transporte- Devido à proximidade dos plantios em relação às fábricas com destaque para a unidade Mucuri, bem como a unidade Suzano e Rio Verde conta com a proximidade de São Paulo que é centro do maior mercado consumidor do Brasil, e, ainda ao fácil acesso a portos de Santos, Vitória que são fundamentais para o escoamento das exportações.
- d) Baixos custos operacionais- Fruto das constantes atualizações tecnológicas e operações eficientes.

Atualmente a Companhia possui cinco unidades industriais. Em Mucuri no sul da Bahia onde esta sediada a maior unidade integrada de papel e celulose. Três fábricas sendo (Suzano, Rio Verde e Embu) estão sediadas no interior de São Paulo. A Ripasa cujo capital a Suzano participa com 50%, possui uma unidade integrada de papel de celulose no estado de São Paulo, localizada em Americana.

A Tabela 4.1 descreve as capacidades nominais de produção por linha e/ou máquina de cada fábrica.

Tabela 4.1 - Capacidades nominais de cada fábrica

2008	CELULOSE		PAPEL		
	Celulose Integrada	Celulose de Mercado	Não Revestidos	Revestidos	Papel cartão
Mucuri	200	1.410	250	-	-
Suzano	400	100	270	90	190
Americana (50%)	175	140	140	50	-
Rio Verde	-	-	50	-	-
Embu	-	-	-	-	50
<b>Total</b>	<b>775</b>	<b>1.650</b>	<b>710</b>	<b>140</b>	<b>240</b>

Fonte: Suzano Papel e Celulose, (2009).

## 4.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

A abordagem desse capítulo é descrever o processo de utilização do licor negro na Suzano Papel e Celulose assim como todos os parâmetros técnicos e de controle do processo.

### 4.3.1 Caldeira de recuperação química CBC III

A caldeira de recuperação é ao mesmo tempo um reator químico e um gerador de vapor. Como reator químico, tem a função de produzir fundidos com máxima eficiência de redução do sulfato de sódio original contido no licor preto queimado, a sulfeto de sódio. A composição dos fundidos são:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$ .

Como gerador de vapor, tem a função de produzir vapor para processo aproveitando o calor liberado na combustão da fração orgânica do licor preto. Esta caldeira utiliza como combustível a matéria orgânica que corresponde aproximadamente 2/3 da composição do licor preto.

O objetivo da recuperação química é recuperar os reagentes usados no cozimento da madeira ou outras matérias-primas utilizadas na produção de celulose, e recuperação da energia liberada na combustão dos componentes orgânicos dissolvidos. Basicamente o objetivo da caldeira é recuperar Na e o S do licor dos digestores, buscando a recomposição do licor de cozimento e a recuperação dos valores energéticos do licor em forma de vapor (Schreiber, 2001).

A característica singular da operação da caldeira de recuperação é a necessidade de se manter uma atmosfera redutora em certa parte da fornalha a fim de recuperar S como  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Quanto à combustão, uma vez em forma de gases os voláteis formados durante a desidratação, pirólise e gaseificação reagem rapidamente com oxigênio para formar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Essas reações são extremamente exotérmicas.

Desidratação é o primeiro processo pelo qual passa o licor preto ao ser introduzido na fornalha, e é um dos estágios que controla a velocidade do processo como um todo, pois a temperatura do licor permanece constante até que toda água tenha sido removida.

O calor deve ser transferido para o licor de forma a suprir a evaporação da água e o vapor formado deve ser removido.

A transferência de calor se faz basicamente por radiação e convecção pelos gases quentes para a superfície exposta do licor. O transporte do vapor, por sua vez, depende da porosidade do sólido que está sendo secado, e se seu fluxo é impedido geram-se pressões internas no elemento e este pode explodir.

Os fatores que influenciam na desidratação, dependem da técnica utilizada para efetuar a introdução do licor na fornalha.

Após a desidratação, a temperatura aumenta mais e ocorre a pirólise.

Reações de pirólise são reações de degradações irreversíveis causadas por efeitos térmicos isolados, que produzem combustíveis voláteis de compostos orgânicos complexos.

Não são reações de oxidação, portanto não necessitam de oxigênio, mas podem ser acompanhados por reações paralelas de oxidação se o oxigênio estiver presente.

Pirólise ocorre principalmente quando as partículas de licor estão suspensas, mas se a pirólise não for completada antes que o material chegue ao fundo, ela ocorre do mesmo jeito na camada do licor. Pirólise é importante porque ela afeta a produção de combustíveis voláteis e é um fator preponderante no desempenho de gases sulfurosos. Geralmente as reações de pirólise são endotérmicas, mas quando os gases produzidos pela pirólise são ao mesmo tempo queimados, existe no final desprendimento de calor.

Como parte do processo de pirólise, sódio de ligas orgânicas e enxofre são desprendidos das moléculas orgânicas. O sódio é desprendido na forma de NaOH que reage com  $\text{CO}_2$  para forma  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . O enxofre de liga orgânica é desprendido como  $\text{H}_2\text{S}$ . A maioria dos  $\text{H}_2\text{S}$  é confinado nas partículas para ser convertido em  $\text{Na}_2\text{S}$ . Essas reações e seus mecanismos são objetos, ainda hoje, de profundos estudos.

Gaseificação é o processo que ocorre durante a queima da camada, o carbono em excesso ao requerido na redução é gaseificado formando combustíveis como CO e  $\text{H}_2$  e também  $\text{CO}_2$  (Schreiber, 2001).

Este trabalho apresenta um estudo, sobre a caldeira de recuperação química que utiliza licor negro com concentrações de 72% de sólidos secos.

O processo de combustão em uma caldeira de recuperação é composto por três níveis de ar que são fundamentais para a combustão perfeita e assim uma melhor geração de vapor e como um reator químico, uma melhor redução de sulfato para sulfeto de sódio conforme descrito acima.

### **Distribuição do sistema de ar em caldeira de recuperação**

Conforme apresentado anteriormente, a caldeira de recuperação tem a função de recuperar produtos químicos e queimar o material orgânico. Estas duas funções são controladas pela combustão do ar, que ocorre em três zonas de distribuição de ar na fornalha, chamadas de:

- Primário
- Secundário
- Terciário



## A) Primário

A combustão na zona de ar primário, ocorre numa atmosfera redutora (uma quantidade de ar menor que a quantidade necessária para uma combustão completa é fornecida para esta região). Isto cria um ambiente deficiente em oxigênio, favorecendo a redução do Sulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a Sulfeto de Sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).

Grande quantidade de ar primário pode causar má formação da camada, alta temperatura da camada, baixa redução e aumento de arrastamento.

Problemas ocasionados em função do ar de combustão:

- **Má Formação da Camada** - A camada pontiaguda pode ser resultado da alta velocidade do ar primário causada pelo excesso de fluxo.
- **Aumento da Temperatura da Camada** - Como consequência do excesso de fluxo ocorre maior combustão devido a maior quantidade de oxigênio. Esta combustão acarretará o aumento da temperatura da camada.
- **Queda de Redução** - Em decorrência da maior quantidade de oxigênio e maior área de contato (camada pontiaguda) ocorre o decréscimo da reação de redução.
- **Aumento do Arrastamento** - Também como consequência de maior velocidade do ar primário, aumento da área de contato da camada e temperatura mais alta há o aumento de quantidade de partículas arrastadas. Baixa quantidade de ar primário pode causar baixa temperatura da camada, aumento de emissão de TRS, bloqueio das entradas de ar primário e bica de fundido.
- **Baixa Temperatura** - Com a deficiência de oxigênio diminui a combustão do material orgânico e conseqüentemente a temperatura da camada. Material orgânico pode deixar a fornalha juntamente com o fundido.
- **Aumento de emissão de TRS (Teor de Redução de Enxofre)** - A baixa temperatura da camada contribui para a emissão de TRS, pois aliado a baixa quantidade de oxigênio dificulta a oxidação do TRS.
- **Bloqueio de Ar Primário** - Baixa velocidade de ar primário aliado a baixa taxa de combustão (temperatura de camada baixa) permite a queda das camadas nas paredes da fornalha, bloqueando a entrada de ar.
- **Bloqueio da Bica de Fundido** - A solidificação do fundido pode ocorrer localizadamente dentro da fornalha e estes pedaços solidificados podem bloquear a bica de fundido.

## **B) Secundário**

A função do ar secundário é queimar os compostos gasosos liberados pela camada e controlar sua altura.

A camada está bem formada quando seu topo está na elevação das partes do ar secundário. O calor proveniente da camada ajuda a secar o licor pulverizado pelos bicos.

Fluxo alto do ar secundário pode causar excessivo arrastamento, baixa eficiência térmica e alta velocidade através do superaquecedor e outras áreas de convecção.

O baixo fluxo de ar secundário permite a formação de pico na camada, aumentando a área da superfície e conseqüentemente à geração de TRS.

Com o fluxo de ar secundário menor, a geração de calor também decresce, ocasionando perda de eficiência na secagem do licor pulverizado dos bicos.

## **C) Terciário**

Tem como função completar o processo de combustão e oxidar alguns gases combustíveis remanescentes, incluindo o TRS.

Adequação da mistura do ar terciário com o fluxo de gás, para garantir a oxidação do TRS e outros combustíveis.

O excesso de ar terciário proporciona uma boa combustão dos materiais orgânicos e oxidação do TRS, porém favorece a oxidação do  $\text{SO}_2$  para  $\text{SO}_3$  contribuindo para formação de incrustação.

Na Figura 4.1 apresenta-se a posição das entradas de ar dentro da fornalha de uma caldeira de recuperação.

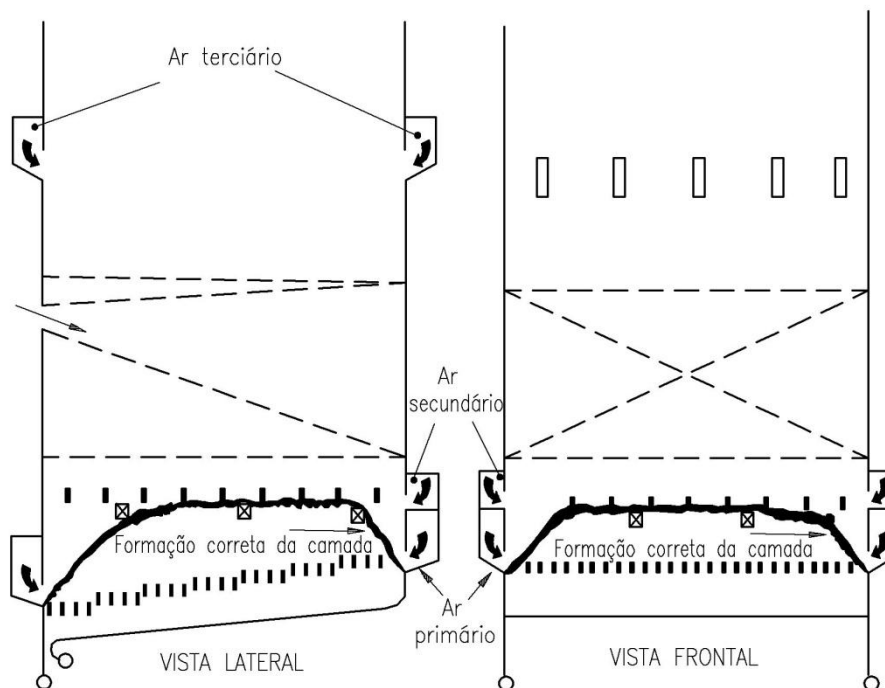


Figura 4.1 - Distribuição de ar na fornalha.

Fonte: Suzano, (2009).

A caldeira CBCIII queima em média 1400 tss de sólidos secos de licor negro, para uma produção de vapor de 190 t/h. O sistema de ar de combustão é feito por três ventiladores, de tiragem, forçado e induzido. A fornalha é revestida de tubos, ligados ao sistema de geração de vapor, formando paredes resfriadas. O ambiente na parte inferior da fornalha é redutor, promovendo a redução do sulfato a sulfeto de sódio. A cinza da combustão, representada pela substância inorgânica da lixívia, é composta de diversos sais de sódio com ponto de fusão ao redor de 150°C. Assim a cinza é retirada da fornalha através de bicas resfriadas e dissolvida em lixívia branca fraca, proveniente da caustificação, formando lixívia verde.

### Sistema de captação de particulados:

#### Formação de particulados:

São três os tipos de particulados formados na queima de licor em uma caldeira de recuperação:

- Particulado residual do jato de licor na queda para fornalha tipicamente com 0,1 mm.
- Particulado fragmentado do jato de licor na queda para fornalha entre 1 a 100  $\mu\text{m}$  e os fumos de combustão entre 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ . Destes somente os fumos são pequenos o suficiente

para não serem captados pelo precipitador e são emitidos pela chaminé.

As cargas de particulado na saída do economizador são tipicamente em torno de 30 a 60 g/m<sup>3</sup>, variando principalmente com a temperatura da baixa fornalha. Estes particulados são produzidos pela vaporização do material inorgânico na fornalha e recondensação na região do superaquecedor. A grande maioria do particulado são maiores que 2 µm, e são os resíduos e fragmentos da queima do licor.

Para impedir a emissão desta carga de pó pesado à atmosfera utiliza-se caldeira de recuperação o Precipitador Eletrostático.

### Princípio de funcionamento de um Precipitador Eletrostático

Uma alta tensão aplicada nos Eletrodos de Emissão (E.E.) através de um Transformador Retificador gera inicialmente um campo elétrico de alta intensidade em torno dos E.E, a descarga corona resultante, ioniza as moléculas dos gases presentes entre os Eletrodos de Captação (E.C.) e os E.E.

As moléculas ionizadas em movimento colidem com as partículas de pó presentes nos gases de combustão, eletrizando-as em sua maioria negativamente. As partículas ionizadas negativamente são atraídas aos E.C. e as carregadas positivamente são atraídas aos E.E. Devido às forças elétricas resultante do campo elétrico gerado pelo diferencial de tensão aplicado entre E.E e E.C. As partículas captadas nos eletrodos são removidas por via seca.

Esse sistema é representado na Figura 4.2.

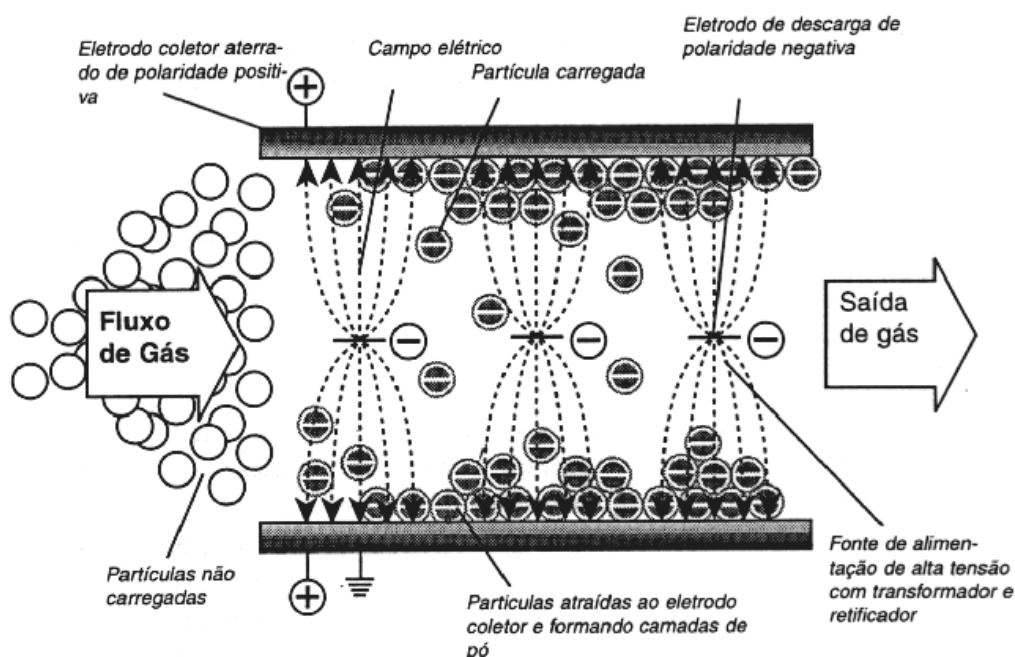


Figura 4.2 - Sistema de captura das partículas.

Fonte: Suzano (2009).

### **Precipitador Eletrostático tipo seco:**

As partículas contidas nos gases e retiradas nos eletrodos de captação são removidas através de um sistema de batimento mecânico (martelos articulados por meio de abraçadeiras e escalonados em eixos em movimentos rotativos), acionados externamente à carcaça do P.E por meio de moto redutores.

### **Bocais de entrada e saída:**

Na parede frontal e traseira da carcaça do P.E estão instalados os bocais de entrada e saída dos gases. A distribuição uniforme do fluxo de gás na secção transversal interna ao P.E é garantida por 1 estágio de placas distribuidoras de fluxo instaladas no bocal de entrada conforme mostrado na Figura 4.3.

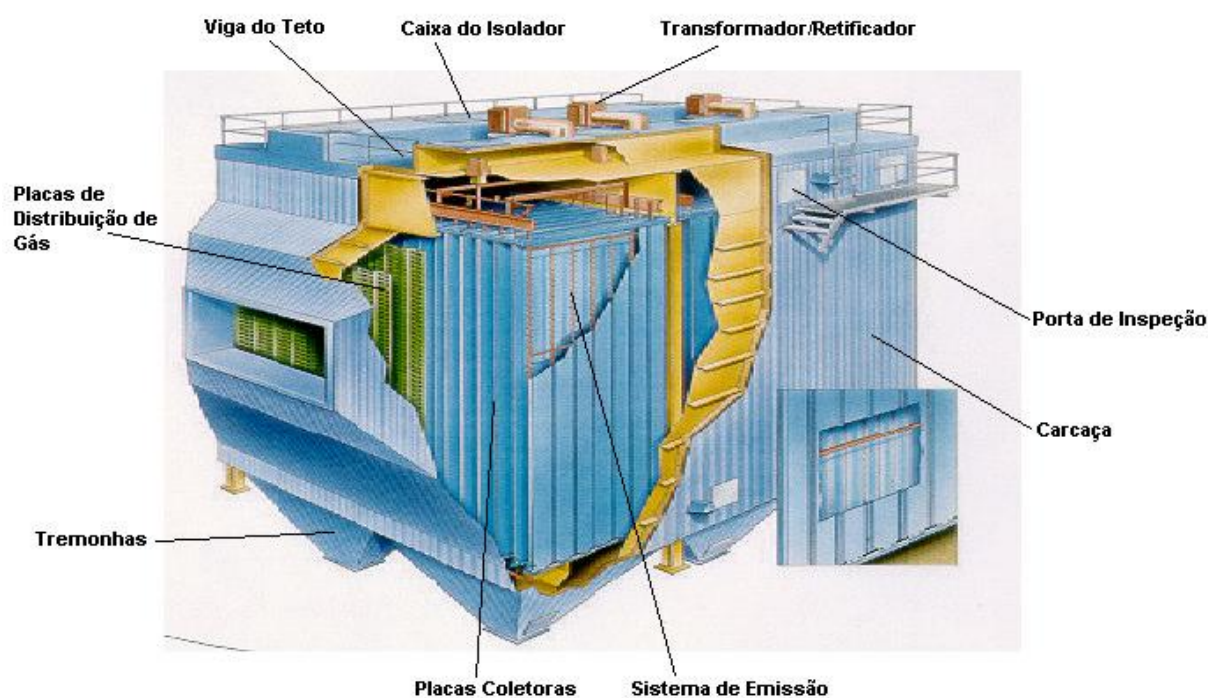


Figura 4.3 - Partes do Precipitador Eletrostático.

Fonte: Suzano, (2009).

### **Conjunto de eletrodos de Emissão (E.E)**

O sistema de eletrodos constitui a parte ativa do sistema, ionizando as partículas pelo efeito corona. São fixados em quadros rígidos tubulares, dispostos longitudinalmente ao fluxo de gás, que são suportados transversalmente ao fluxo pelas estruturas suportes dos quadros e os isoladores suporte. A alta performance do precipitador é consequência do perfeito espaçamento entre os

quadros dos eletrodos e as placas garantida pela rigidez dimensional dos quadros e estruturas.

**Sistema de batimento dos eletrodos:**

A operação do sistema de batimento dos eletrodos é semelhante ao sistema de batimento das placas diferindo no menor tamanho dos martelos.

**Sistema de Placas coletoras:**

O sistema de captação consiste em placas justapostas e dispostas vertical e longitudinalmente ao fluxo em passos regulares. Em sua extremidade superior as placas são fixadas por duas peças articuladas e presas em vigas apoiadas longitudinalmente ao fluxo nas partes inferiores de duas vigas do teto adjacentes.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são mostrados um conjunto de eletrodos e um sistema de placas.

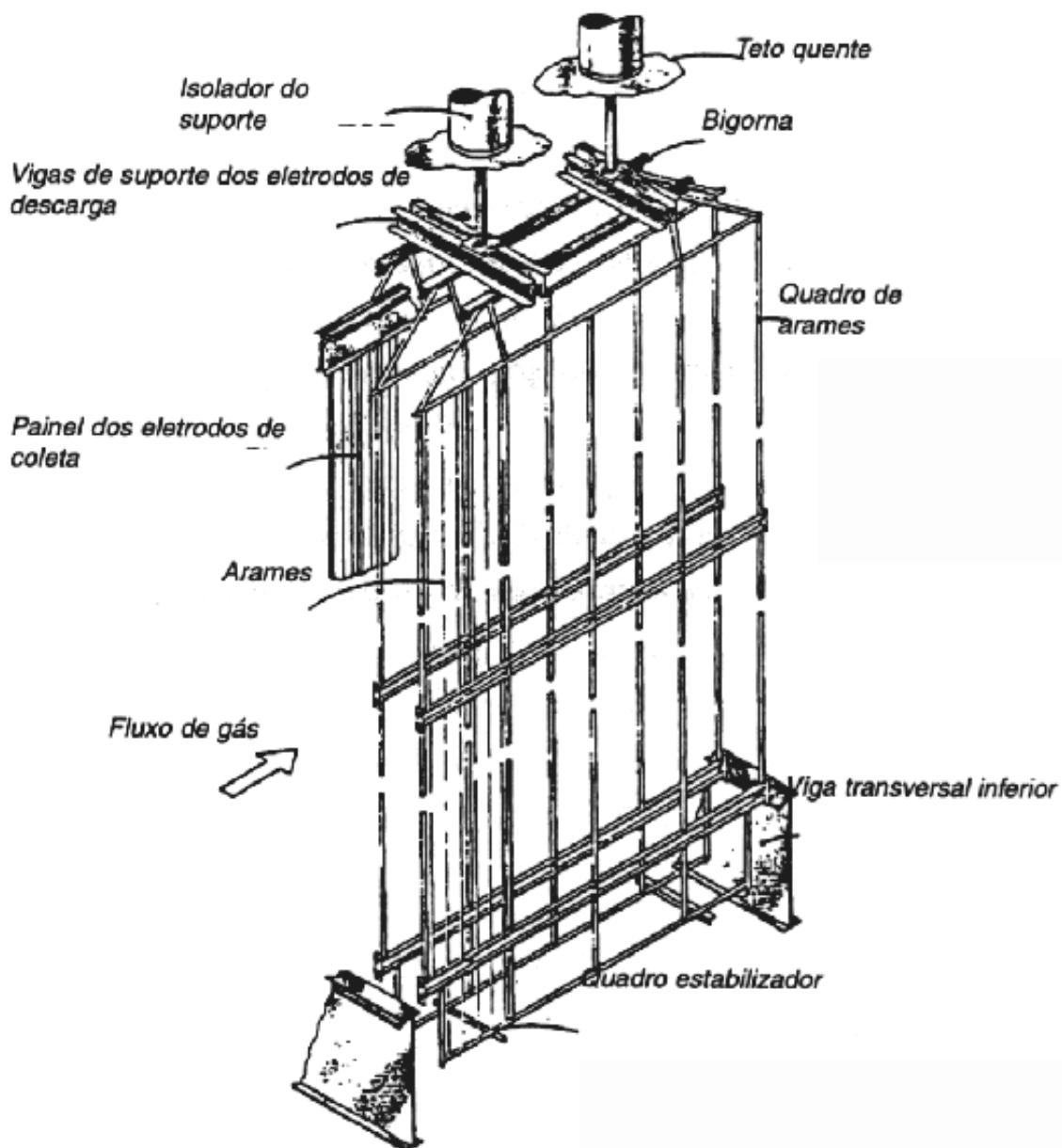


Figura 4.4 - Conjunto de eletrodos.  
Fonte Suzano, (2009).

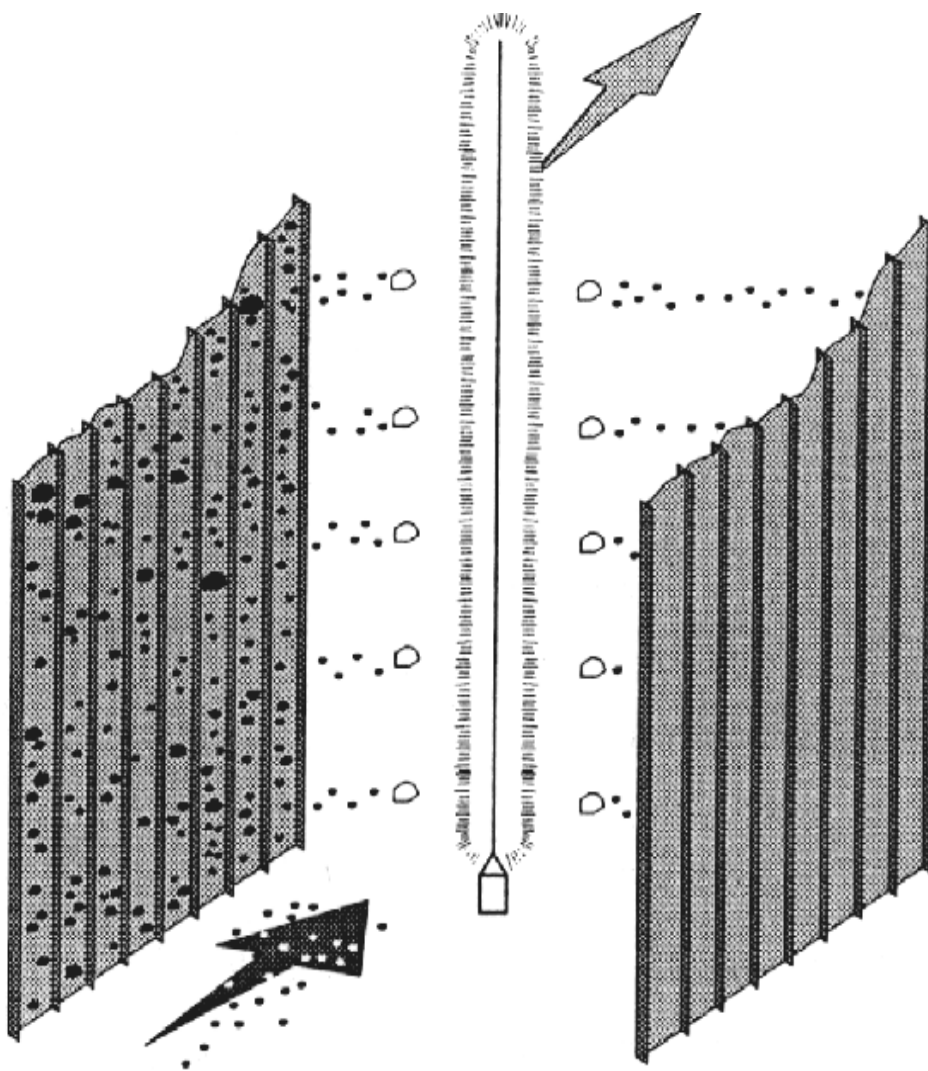


Figura 4.5 - Sistema de Placas.  
Fonte: Suzano, (2009).

#### **Sistema de batimento das placas:**

Sistema é operado através do sistema de martelos articulados por meio de braços e fixados escalonadamente em passo regular em eixos rotativos, acionados externamente à carcaça por meio de moto redutores.

O eixo dos martelos estão transversalmente dispostos ao sentido de fluxo, fixados por mancais a seco e presos a estruturas das passarelas internas na região da extremidade inferior das placas conforme demonstrado na Figura 4.6.

#### **Sistema de Aquecimento dos isoladores suporte e batimento:**

O sistema de aquecimento dos isoladores tem como finalidade evitar a condensação de umidade em suas superfícies, que podem provocar fugas de corrente elétrica e danificação dos mesmos. Os isoladores suporte e de batimento são aquecidos por meio de resistência elétrica



tubular. Nos isoladores suporte são fixados em suas bases ao redor de “bacias refletoras” mostrado na Figura 4.7. Este sistema deve permanecer em operação durante a operação do precipitador e desenergizado somente em paradas longas.

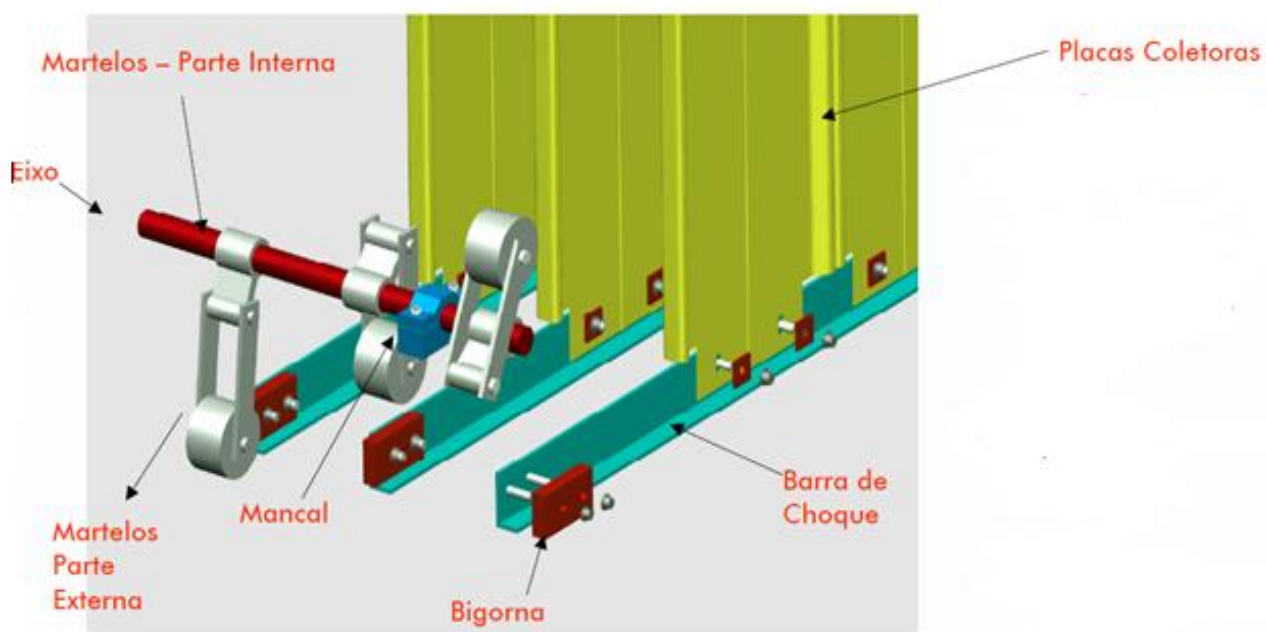


Figura 4.6 - Sistema de batimento para limpeza das Placas.  
Fonte: Suzano, (2009).

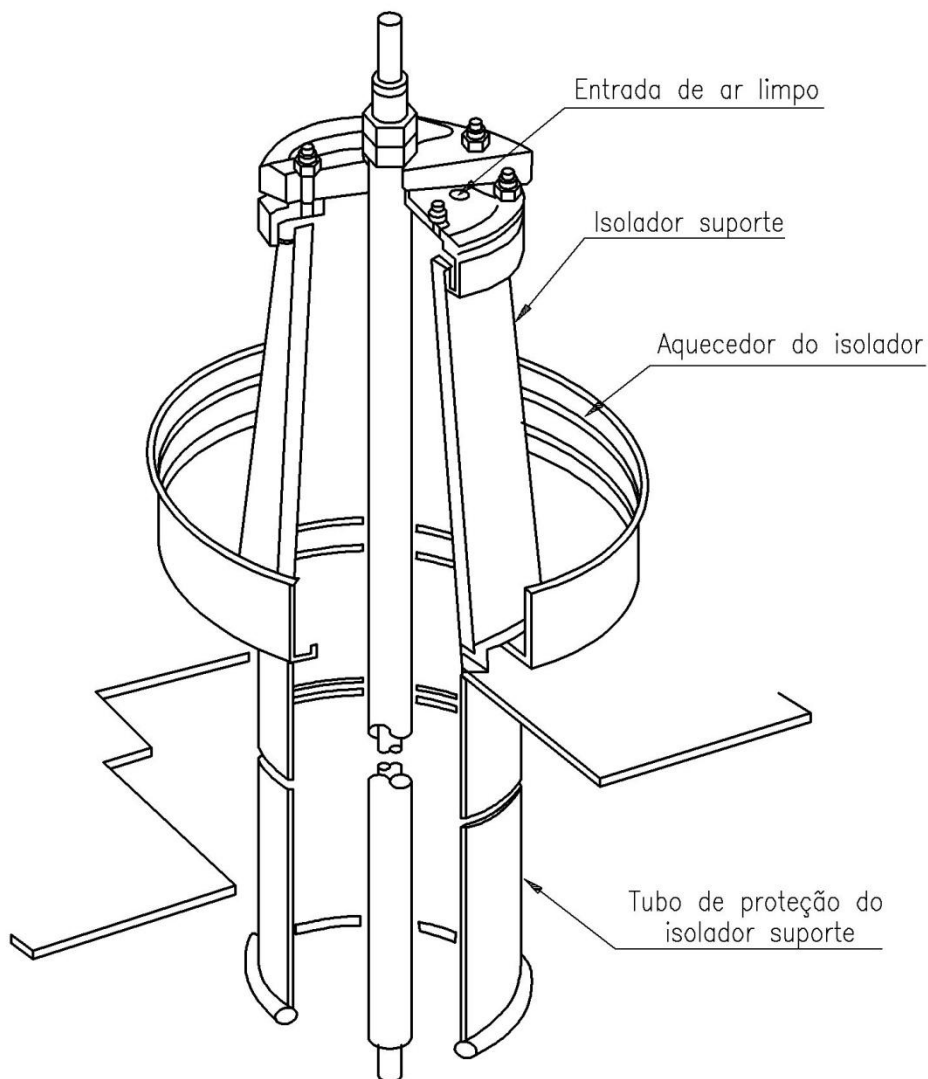


Figura 4.7 - Sistema de Aquecimento dos Isoladores.  
 Fonte: Suzano, (2009)

### **Precipitadores da caldeira CBCIII:**

A CBCIII é composta por 3 precipitadores eletrostáticos sendo denominados P5, P6 e P7. Na saída da caldeira após o economizador os gases de saída são encaminhados por dois dutos, um deles alimenta os precipitadores P5 e P6 e o outro alimenta o precipitador P7, cada qual com seu ventilador de tiragem induzida, controlando a pressão da fornalha. A Figura 4.8 apresenta um esquema simplificado do ar e gás da caldeira desta caldeira.

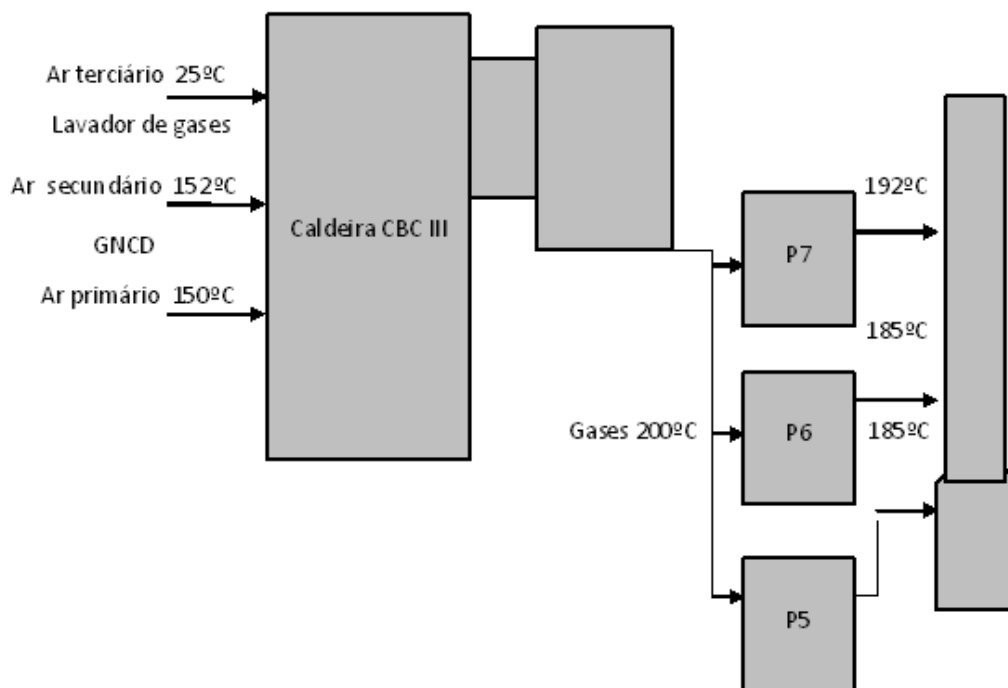


Figura 4.8 - Sistema simplificado de ar e gás

Cada precipitador contém seu raspador de fundo e seu redler (arrastadeira de cinzas) principal sendo que após coleta das cinzas, as válvulas rotativas destinam o material captado para outro redler e especificamente para o P5 e P6 existe um único redler geral, diferente do P7 que tem um redler coletor final estritamente para seu uso. Todas as cinzas coletadas nos precipitadores são enviadas ao transportador denominado Redler 074 que envia todo o volume ao Tanque de mistura da caldeira, onde também recebem as cinzas provenientes da coleta no banco de geração e economizador.

O licor preto proveniente da evaporação de licor negro chamada de evaporação 700 ton, com um teor de sólidos de aproximadamente de 72%, é armazenado nos tanques de estocagem e bombeado para o “tanque de mistura I”, onde é misturado com cinzas captadas pelos precipitadores eletrostáticos. A calha recebe a cinza retirada pela sopragem. O tanque de mistura I alimenta os maçaricos de queima, injetando-se licor preto no fundo da fornalha. A Figura 4.9 apresenta um esquema do sistema de alimentação do licor preto.

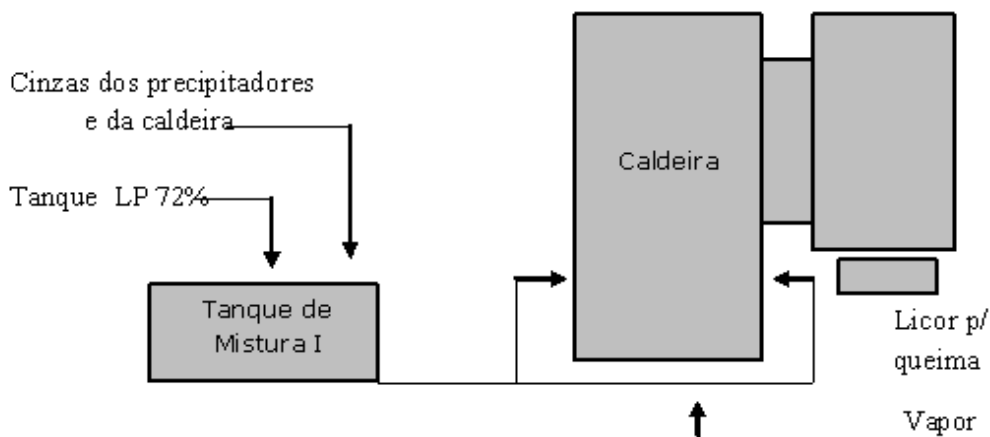


Figura 4.9 - Esquema de alimentação do Licor preto da caldeira CBC III

#### 4.3.2 Caldeira de recuperação química Gotaverken

Esta caldeira apresenta as mesmas características construtivas à caldeira do item anterior. A produção de vapor está em torno de 90 t/h e queima aproximadamente 900 tss toneladas de sólidos secos de licor preto.

O licor preto proveniente da evaporação de licor negro chamada de evaporação 900 ton com um teor de sólidos de aproximadamente de 72%, é armazenado nos tanques ‘A’ e ‘B’ de estocagem, onde é misturado com as cinzas captadas pelos precipitadores eletrostático misturado no “Tanque II” de mistura para, melhor homogeneização. Esse licor Preto contendo cinzas diluídas é enviado para outro tanque de mistura, “Tanque I” que recebe cinzas da caldeira e vai para os maçaricos de queima na caldeira. Na Figura 4.10 mostra o sistema de processamento do licor negro de uma forma simplificado.

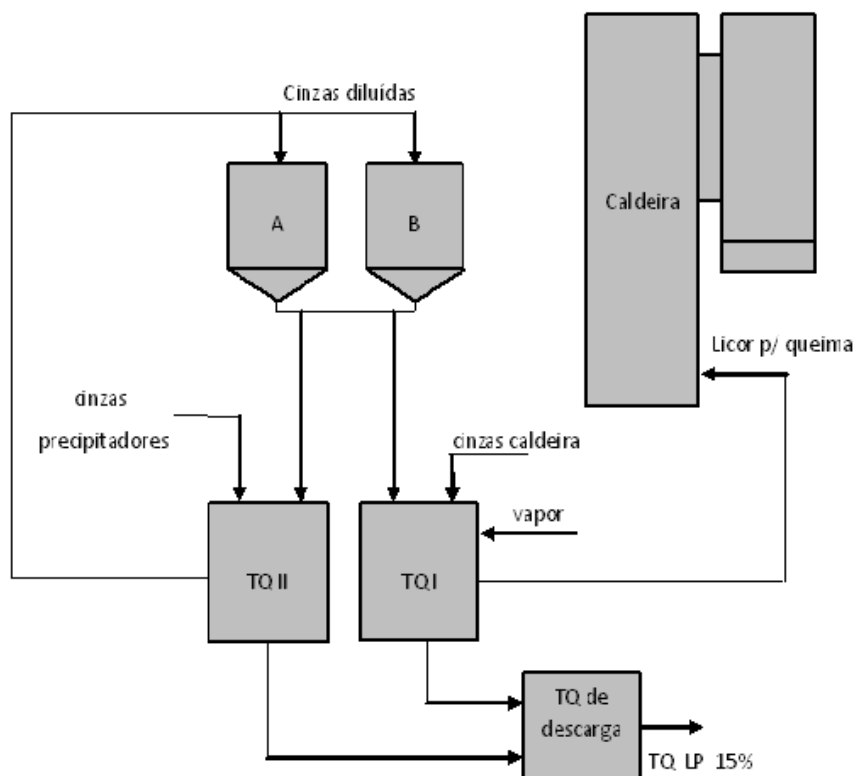


Figura 4.10 - Esquema de processamento de licor negro na GTV.

O sistema de ar e gás desta caldeira é o mesmo sistema da caldeira CBCIII, disposta com 3 precipitadores eletrostáticos sendo denominados P1, P2 e P10. Na saída da caldeira após o economizador, os gases de saída são encaminhados por dois dutos, um deles alimenta os precipitadores P1 e P2 e o outro alimenta o precipitador P10, cada qual com seu ventilador de tiragem induzida, controlando a pressão da fornalha.

Todos os precipitadores contêm seu raspador de fundo e seu redler principal, sendo que após coleta das cinzas, as válvulas rotativas destinam o material captado para outro redler e especificamente para o P1 e P2 existe um único redler geral, diferente do P10 que tem um redler coletor final estritamente para seu uso. Na Figura 4.11 é demonstrado o sistema de ar e gás dessa caldeira.

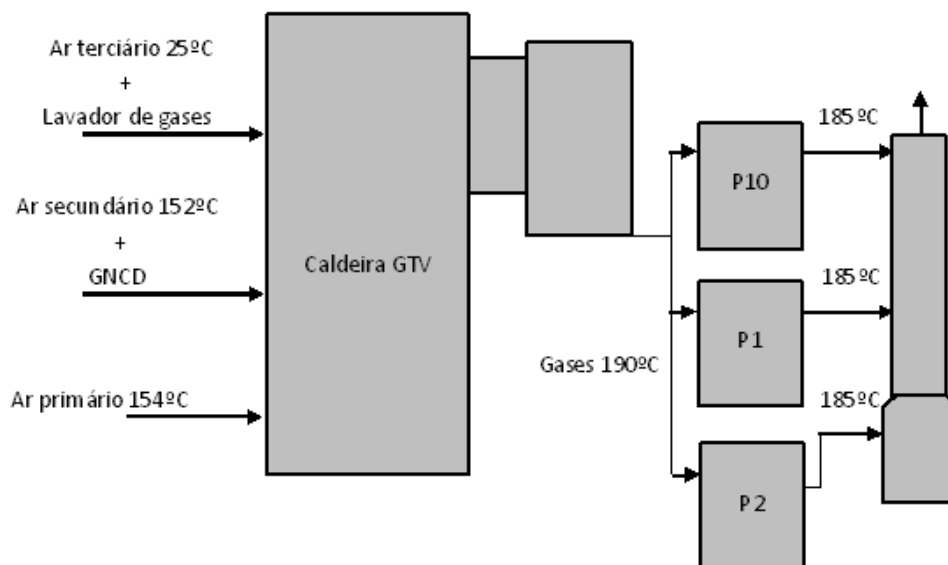


Figura 4.11 - Esquema de ar e gás simplificado da caldeira de recuperação Gotaverken

### Evaporação 700

A evaporação tem como objetivo evaporar água contida na composição do licor negro de forma a concentrar esse licor até um teor de sólidos suficiente para a combustão na caldeira de recuperação.

A evaporação 700 é uma evaporação de múltiplos efeitos com a capacidade de produção de 270m<sup>3</sup>/hora de licor a 72% de sólidos.

O Licor negro recebido da central de Lavagem com 15% de sólidos é bombeado para os tanques de recebimento chamados de tanques de LP 15%, onde é bombeado para a evaporação sendo processado e saindo com um uma concentração de sólidos de 72% pronto para a queima na caldeira.

### Evaporação 900

A evaporação 900 é uma evaporação de múltiplos efeitos com a capacidade de produção de 350m<sup>3</sup>/hora de licor a 72% de sólidos.

O Licor negro recebido da central de Lavagem com 15% de sólidos é bombeado para os tanques de recebimento chamados de tanques de LP 15%, onde é bombeado para a evaporação sendo processado e saindo com um uma concentração de sólidos de 72% prontos para a queima na caldeira.

## **Capítulo 5**

### **ANÁLISE EXERGÉTICA**

#### **5.1 INTRODUÇÃO**

O objetivo principal do estudo da exergia, ou melhor, da análise exergética é utilizar o método dos princípios de conservação de massa e energia, juntamente com a Segunda Lei da Termodinâmica, sendo possível a identificação de rejeitos e perdas em termos de sua localização, tipo e valores reais, proporcionando assim, o uso mais eficiente da energia.

#### **5.2 RELAÇÃO ENTRE ENERGIA E EXERGIA**

Quando se fala de análise energética, esta baseia-se no Primeiro Princípio da Termodinâmica que tem como objetivo prover a informação necessária para redução das perdas de calor e assim melhorar a recuperação de calor. Uma das limitações desse método é a falta de informação disponível sobre a degradação de energia que ocorre no processo, assim também, como a quantidade e a qualidade dessa energia contida nos fluxos que saem do processo como produto (Dincer e Cengel, 2001 apud Silvia Rojas, 2007).

A análise exergética, segundo Dinger e Cengel (2001), supera as limitações de Primeira Lei (da análise energética), podendo então num processo energético, quantificar e apontar a degradação de energia e calcular a magnitude real das perdas de exergia.

A exergia pode ser usada como medida da qualidade e quantidade de energia a qual envolve a primeira e segunda lei da termodinâmica, por isso uma análise exergetica é útil para identificar, localizar e quantificar as eficiências termodinâmicas de um sistema térmico (Torres e Valero, 2001 apud Sotomonte, 2009).

Segundo Kotas (1985) a exergia é o máximo trabalho no qual se pode obter de uma

dada forma de energia, usando parâmetros ambientais como estado de referência.

### 5.3 ASPECTOS DA EXERGIA

A exergia é uma medida do desvio do estado de um sistema quando comparado ao do ambiente. Conseqüentemente é um atributo do conjunto sistema e meio ambiente. No entanto, uma vez que se especifique o ambiente, pode se atribuir um valor para a exergia em termos de valores de propriedade do sistema, então a exergia pode ser considerada uma propriedade do sistema (Moran e Shapiro, 2002).

Segundo Moran e Shapiro (2002) sendo a exergia uma propriedade extensiva é em algumas vezes conveniente trabalhar em unidade de massa ou em base molar utilizando a equação (5.1).

$$b = (u - u_0) + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0) + \frac{V^2}{2} + gz \quad (5.1)$$

Sendo:

$u$  = energia interna

$v$  = volume

$s$  = entropia

$P_0$  e  $T_0$  são determinados pelo estado do ambiente

Energia cinética  $gz$  = Energia potencial gravitacional

### 5.4 EXERGIA DE FLUXO

A exergia de fluxo se dá por uma transferência de exergia e trabalho de fluxo ao longo das fronteiras de um volume de controle através do fluxo de massa que é dado pela equação:

(5.2)

$$b = h - h_0 - T_0(s - s_0) + \frac{V^2}{2} + gz \quad (5.2)$$

Sendo:

$h_0$  e  $s_0$  são entalpia e entropia específica em condições de equilíbrio com o meio.



Segundo (Kotas, 1985), não havendo efeitos das energias cinética ( $\frac{v^2}{2}$ ) e potencial ( $gz$ ), elas são desprezadas.

Associada ao trabalho de fluxo temos conforme equação: (5.3)

$$B = m \cdot [(h - h_0) - T_0(s - s_0)] \quad (5.3)$$

Segundo (Kotas, 1985) os gases podem ser calculados pela equação: (5.4)

$$B_g = N m_g \cdot b^0 M_g + (T_g - T_0) \cdot \sum_k N g_k \cdot C_p^b g_k \quad (5.4)$$

Sendo o primeiro termo correspondente a parcela da exergia química e o segundo termo a exergia física.

Onde:

$B_g$  = exergia dos gases (kJ/s);

$N_{mg}$  = número de moles da mistura dos gases;

$b^0 M_g$  = exergia química da mistura

$T_g$  = temperatura dos gases em K;

$T_0$  = temperatura do estado de referência em K;

$C_p^b g_k$  = leva em conta a variação da entalpia e entropia num dado intervalo de

temperatura.

Sendo o primeiro termo correspondente a parcela da exergia química e o segundo termo a exergia física.

A exergia química da mistura é dada pela equação: (5.5)

$$b_{M_g}^0 = \sum_k (y_{g_k} \cdot b_{g_k}^0) + R \cdot T_0 \cdot \sum_k (y_{g_k} \cdot \ln y_{g_k}) \quad (5.5)$$

A exergia química padrão é dada segundo Szargut, (1988) pela equação: (5.6)

$$b_{g_k}^0 = \Delta G^0 + \sum_{el} n_{el} \cdot b_{el}^0 \quad (5.6)$$

No caso dos sólidos a exergia da mistura é dada pela equação: (5.7)

$$B_s = n_{m_s} \cdot b_{M_s}^o + \sum n_k \cdot [(h - h_o) - T_o(s - s_o)]_k \quad (5.7)$$

Os valores dos calores específicos dos compostos dos gases e sólidos nos cálculos das exergias, foram obtidos a partir dos dados reportados por Carvalho et al.(1977) e Perry and Chilton (1982). Já os dados relativos à exergia química padrão, foram obtidos por Szargut et al (1988).

## 5.5 EFICIÊNCIA RACIONAL

Segundo Gallo (1998) e Kotas (1985), a eficiência exergetica é a relação entre a variação da exergia desejada e a exergia necessária ao processo.

$$\Psi = \frac{\text{(Variação da exergia desejada)}}{\text{(Consumo de exergia necessária)}} \quad (5.8)$$

## 5.6 ANÁLISE EXERGÉTICA DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO CBCIII.

Toda a análise Exergetica da caldeira de recuperação CBCIII foi baseada nos fluxos no volume de controle como:

- Vapor
- Condensado
- Gases de Combustão
- Licor Preto
- Smelt.

Dentre esses os mais complexos estão relacionados com o licor Preto, gases de combustão e smelt, que são compostos que contém substancias orgânicas e inorgânicas decorrentes das reações químicas.

Na Tabela 5.1 é mostrada a composição do licor preto.

Tabela 5.1 - Composição química do licor preto

Composição química do combustível		Composição química do Smelt
Orgânicos (% PESO)	Inorgânicos (% PESO)	Smelt (% PESO)
C – 33,8	Cl – 2,71	Na <sub>2</sub> S - 9,37
H <sub>2</sub> – 3,4	K- 2,62	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1,9
S – 2,9	Na – 19,1	NaCO <sub>3</sub> - 30
O <sub>2</sub> – 36		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 2,12
		NaCl – 1,0

Fonte: IPT/SENAI, (2000); Suzano, (2008)

A composição química do licor preto foi adotada das análises do licor preto processado na Suzano e o Smelt do IPT (2000).

## 5.7 CÁLCULO DA EXERGIA DO LICOR PRETO

O Licor Preto um combustível líquido com uma concentração de 72% de sólidos, sendo utilizado como base de cálculo o composto em sólidos secos e portando adotada Equação (5.7) para sólidos.

$$B_s = n_{m_s} \cdot b_{M_s}^o + \sum n_k \cdot [(h - h_o) - T_o(s - s_o)]_k \quad (5.7)$$

A variação da entalpia e entropia dos compostos químicos em função da temperatura foi calculada segundo as equações (5.9) e (5.10)

$$(h - h_o) = 4,186 \cdot [(A \cdot T_s + B) \cdot (1 \cdot 10^{-3} \cdot T_s)] + T_s \cdot (C \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T_s} + D) \quad (5.9)$$

$$(s - s_o) = 4,186 \cdot \left[ \left( A \cdot \ln \left( \frac{T_s}{T_o} \right) + 2 \cdot B \cdot 1 \cdot 10^{-3} \right) \cdot (T_s - T_o) \right] + \frac{C}{2} \cdot 1 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{T_s^2} - \frac{1}{T_o^2} \right) \quad (5.10)$$

As constantes utilizadas na Equação (5.7) foram levantadas por Carvalho et al (1977) e a exergia química padrão por (Szargut, 1988), conforme Tabela (5.2)

Tabela 5.2 - Coeficientes e exergia química padrão ( $b^0$ )

Compostos	A	B	C	D	$b^0$ kJ/Kmol
C	4,03	0,57	2,04	-1936	410.820
S	5,26	-0,05	-0,36	-1443	598.850
H <sub>2</sub>	6,52	0,30	-0,12	-1938	238.490
O <sub>2</sub>	7,16	0,50	-0,24	-1404	3.970
Na	6,83	-1,08	--	-1107	343.380
Cl	5,53	-0,08	0,23	-1719	163.940
K	4,97	--	--	-1482	371.520
H <sub>2</sub> O	7,30	1,23	--	-2286	3.120

Fonte: Carvalho et al. (1997), Perry and Chilton (1982), Szargut at al. (1988)

A Tabela 5.3 mostra os coeficientes utilizados para os cálculos da entalpia e entropia e exergia química padrão do fundido Smelt.

Tabela 5.3 - Coeficientes utilizados no cálculo da entropia e entalpia e exergia química padrão ( $b^0$ ) do Smelt.

Compostos	A	B	C	D	$b^0$ kJ/Kmol
Na <sub>2</sub> S	19,81	0,82	---	-5979	921.400
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47,18	---	---	-10190	21.400
Na <sub>2</sub> Cl	16	---	---	260	14.300
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	45	---	---	-13.100	41.500
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29,9	---	---	----	85.100

Fonte: Carvalho et al. (1997), Perry and Chilton (1982), Szargut at al. (1988)

Para calcular a entalpia e entropia, foram utilizados valores de  $c_p$  a partir da integral de ( $c_p = A + B \cdot T - C \cdot T^2$ ), demonstrado nas equações (5.9) e (5.10).

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T C_p(T) dT \quad (5.9)$$

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (5.10)$$

A Tabela 5.4 mostra os coeficientes utilizados para os cálculos da entalpia e entropia e exergia química padrão dos gases de combustão.

Tabela 5.4 - Coeficientes utilizados para os cálculos da entalpia e entropia e exergia química padrão ( $b^0$ ) dos gases de combustão.

Compostos	A	B	C	D	$b^0$ kJ/Kmol
CO	10,57	1,05	2,06	-3936	19.870
SO <sub>2</sub>	11,04	0,94	1,84	-3992	313.400
H <sub>2</sub> O	7,30	1,23	--	-2286	9.500
N <sub>2</sub>	6,83	0,45	0,12	-2117	720

Fonte: Carvalho et al. (1997), Perry and Chilton (1982), Szargut et al. (1988)

Na Tabela 5.5 mostra as exergias calculadas da caldeira CBCIII.

Tabela 5.5 - Exergias calculadas da caldeira CBCIII

Exergias	B (kW)
Exergia Vapor	60.963,3483
Exergia Condensado	3.585,8572
Exergia do Licor Preto	317.011,6898
Energia Elétrica	2.440
Exergia dos Gases Combustão	19.726,2477
Exergia do Smelt	7.896,9175
Exergia do produto da Combustão	27.623,1652

## 5.8 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA

Para calcular a eficiência Exergética da caldeira foi utilizada a Equação (5.8) decorrente das exergias dos fluxos calculados.

Como variação da exergia desejada foi adotada a exergia do vapor mais fundidos (smelt).

Como a variação de exergia necessário foram adotadas as exergias dos fluxos: condensado, energia elétrica, e do licor preto demonstrado na equação (5.11) no Apêndice 1.

$$\Psi_{CBCIII} = \frac{\text{Exergia do Vapor} + \text{Exergia do Smelt}}{\text{Exergia do LP} + \text{Exergia do Condensado} + \text{EE}} \quad (5.11)$$

$$\Psi_{\text{CBCIII}} = \frac{60.963,3483 + 7.896,9175}{317.011,6898 + 2.440 + 3.585,8572} \quad \Psi_{\text{CBCIII}} = 21,3\%$$

Na Figura 5.1 estão demonstrados os fluxos que atravessam o volume de controle.

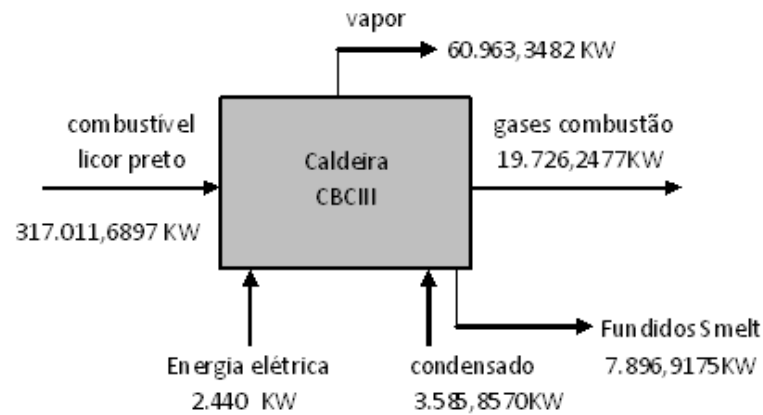


Figura 5.1- Exergia dos fluxos da caldeira CBC III

Eficiência Exergética CBCIII	$\psi = 21,3\%$
------------------------------	-----------------

## 5.9 ANALISE EXERGÉTICA DA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO GOTAVERKEN.

Toda a análise Exergética da caldeira de recuperação GTV foi baseada nos fluxos no volume de controle como:

- Vapor
- Condensado
- Gases de Combustão
- Licor Preto
- Smelt.

Dentre esses os mais complexos estão relacionados com o licor Preto, gases de combustão e smelt, que são compostos que contém substâncias orgânicas e inorgânicas decorrentes das reações químicas.

Na Tabela 5.6 é mostrada a composição do licor preto

Tabela 5.6 - Composição química do licor preto da caldeira Gotaverken

Composição química do combustível		Composição química do Smelt
Orgânicos (% PESO)	Inorgânicos (% PESO)	Smelt (% PESO)
C – 33,8	Cl – 2,71	Na <sub>2</sub> S - 9,37
H <sub>2</sub> – 3,4	K- 2,62	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1,9
S – 2,9	Na – 19,1	NaCO <sub>3</sub> - 30
O <sub>2</sub> – 36		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 2,12
		NaCl – 1,0

Fonte: IPT/SENAI, (2000) Suzano, (2008)

A composição química do licor preto foi adotada das análises do licor preto processado na Suzano e o Smelt do IPT (2000).

## 5.10 CÁLCULO DA EXERGIA DO LICOR PRETO

O Licor Preto é um combustível líquido com uma concentração de 72% de sólidos, sendo utilizado como base de cálculo o composto em sólidos secos e portando, adotada Equação (5.7) para sólidos.

As constantes utilizadas na equação (5.7) foram levantadas por Carvalho et al (1977) e a exergia química padrão por (Szargut, 1988), conforme Tabela (5.7)

Tabela 5.7 - Coeficientes e exergia química padrão ( $b^0$ )

Compostos	A	B	C	D	$b^0$ kJ/Kmol
C	4,03	0,57	2,04	-1936	410.820
S	5,26	-0,05	-0,36	-1443	598.850
H <sub>2</sub>	6,52	0,30	-0,12	-1938	238.490
O <sub>2</sub>	7,16	0,50	-0,24	-1404	3.970
Na	6,83	-1,08	--	-1107	343.380
Cl	5,53	-0,08	0,23	-1719	163.940
K	4,97	--	--	-1482	371.520
H <sub>2</sub> O	7,30	1,23	--	-2286	3.120

Fonte: Carvalho et al. (1997), Perry and Chilton (1982), Szargut et al. (1988)

Na Tabela 5.8 mostra os coeficientes utilizados para os cálculos da entalpia e entropia e exergia química padrão do fundido Smelt.

Tabela 5.8 - Coeficientes utilizados no cálculo da entropia e entalpia e exergia química padrão ( $b^0$ ) do Smelt

Compostos	A	B	C	D	$b^0$ kJ/Kmol
Na <sub>2</sub> S	19,81	0,82	---	-5979	921.400
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47,18	---	---	-10190	21.400
Na <sub>2</sub> Cl	16	---	---	260	14.300
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	45	---	---	-13.100	41.500
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29,9	---	---	----	85.100

Fonte: Carvalho et al. (1997), Perry and Chilton (1982), Szargut et al. (1988)

Para calcular a entalpia e entropia, foi utilizados valores de  $c_p$  a partir da integral de ( $c_p = A + B \cdot T - C \cdot T^2$ ), conforme equações (5.9) e (5.10)

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T C_p(T) dT \quad (5.9)$$

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (5.10)$$

Na Tabela 5.9 mostra os coeficientes utilizados para os cálculos da entalpia e entropia e exergia química padrão dos gases de combustão.

Tabela 5.9 - Coeficientes utilizados para os cálculos da entalpia e entropia e exergia química padrão ( $b^0$ ) dos gases de combustão.

Compostos	A	B	C	D	$b^0$ kJ/Kmol
CO	10,57	1,05	2,06	-3936	19.870
SO <sub>2</sub>	11,04	0,94	1,84	-3992	313.400
H <sub>2</sub> O	7,30	1,23	--	-2286	9.500
N <sub>2</sub>	6,83	0,45	0,12	-2117	720

Fonte: Carvalho et al. (1997), Perry and Chilton (1982), Szargut et al. (1988)

Na Tabela 5.10 mostra as exergias calculadas da caldeira Gotaverken demonstrado no Apêndice 2.



Tabela 5.10 - Exergias calculadas da caldeira Gotaverken

Exergias	B (KW)
Exergia Vapor	33.868,5268
Exergia Condensado	2.049,0611
Exergia do Licor Preto	203.793,2291
Energia Elétrica	2.440
Exergia dos Gases Combustão	12.784,1724
Exergia do Smelt	5.738,4569
Exergia do produto da Combustão	18.522,6294

## 5.11 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA

Para calcular a eficiência Exergética da caldeira foi utilizada a equação (5.8) decorrente das exergias dos fluxos calculados.

Como variação da exergia desejada, foram adotadas as exergias do vapor mais fundido (smelt).

Como a variação de exergia necessário foram adotados a exergia do condensado, energia elétrica, e do licor preto demonstrado no Apêndice 2.

Na Figura 5.2 estão demonstrados os fluxos que atravessam o volume de controle.

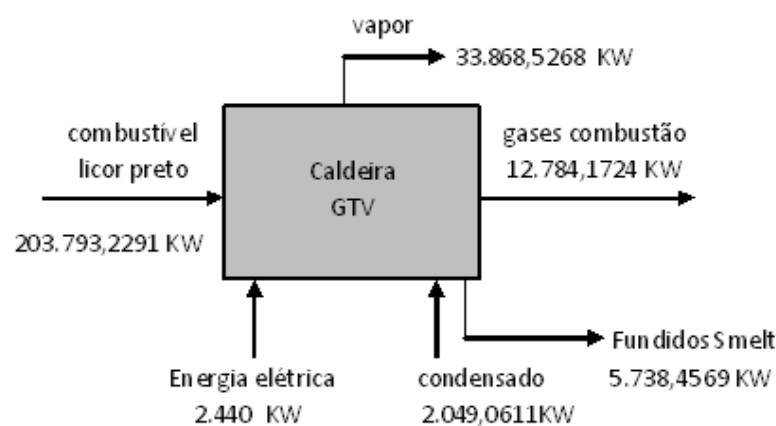


Figura 5.2 - Exergia dos fluxos da caldeira Gotaverken

$$\psi_{GTV} = \frac{\text{Exergia do Vapor} + \text{Exergia do Smelt}}{\text{Exergia do LP+EE} + \text{Exergia do Condensado}}$$

$$\psi_{\text{GTV}} = \frac{33.868,5268 + 5.538,4569}{203.793,2291 + 2.440 + 2.049,0611} \quad \psi_{\text{GTV}} = 19\%$$

Eficiência Exergética GTV	$\psi = 19\%$
---------------------------	---------------

## 5.12 CÁLCULO DA EVAPORAÇÃO 900

Todos os cálculos da evaporação 700 e evaporação 900, foram utilizados as mesmas equações das caldeiras de recuperação.

Todas as análises Exergética das evaporações foram baseadas nos fluxos no volume de controle como:

- Vapor
- Condensado
- Condensado do evaporado
- Licor Preto
- Energia Elétrica

Nos cálculos da exergia do licor Negro, foi utilizada a mesma composição elementar das caldeiras por ser o mesmo produto utilizado em todo o processo. Como não há reação de combustão no caso da evaporação, foi calculado somente a exergia do licor preto. Na Tabela 5.11 mostra a composição elementar do licor preto utilizado nos cálculos.

Tabela 5.11 - Composição química do licor preto

Composição química do combustível	
<b>Orgânicos</b> (% peso)	<b>Inorgânicos</b> (% peso)
<b>C – 33,8</b>	Cl – 2,71
H <sub>2</sub> – 3,4	K- 2,62
S – 2,9	Na – 19,1
O <sub>2</sub> – 36	

Na Tabela 5.12 mostra os resultados das exergias calculadas na evaporação 900 demonstrado no Apêndice 3.

Tabela 5.12 - Resultados dos cálculos das exergias

Exergias	B (kW)
Exergia Vapor	32.186,7588
Exergia Condensado	1.128,1895
Exergia do Licor Preto a 15%	282.033,0671
Exergia do Licor Preto a 72%	295.572,3506
Exergia do Condensado do Evaporado	572,1465
Energia Elétrica	1.458,8622

Na Figura 5.3 mostra os fluxos que atravessam o volume de controle.

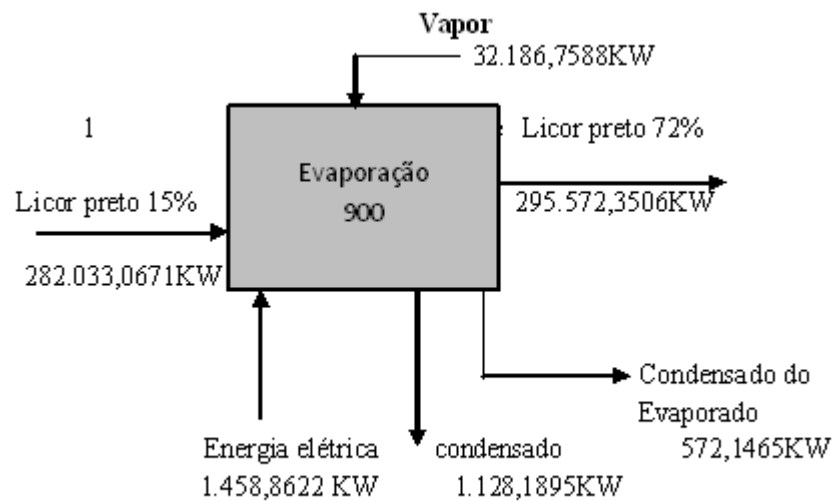


Figura 5.3 - Fluxo de exergia no volume de controle.

$$\psi_{EV.900} = \frac{\text{Exergia do LP 72\%} - \text{Exergia do LP 15\%}}{\text{Exergia do Vapor} - (\text{Exergia condensado} + \text{Exergia condensado evaporado}) + EE}$$

$$\psi_{EV.900} = \frac{295.572,3506 - 282.033,0671}{32.186,7588 - (1.128,1895 + 572,1465) + 1.458,8622} \quad \psi_{EV.900} = 42,4\%$$

Eficiência Exergética da Evaporação 900	$\psi = 42,4\%$
---	-----------------

### 5.13 CÁLCULOS DA EVAPORAÇÃO 700

As duas evaporações são idênticas e, portanto os cálculos foram feitos variando somente as capacidades de produção e as variáveis que foram coletadas de forma pontual em

cada uma delas.

Na Tabela 5.13 mostra os resultados das exergias calculadas na evaporação 700 demonstrado no Apêndice 4.

Tabela 5.13 - Resultados dos cálculos das exergias.

Exergias	B (KW)
Exergia Vapor	29.031,1942
Exergia Condensado	1.017,5827
Exergia do Licor Preto a 15%	223.488,0541
Exergia do Licor Preto a 72%	236.052,6283
Exergia do Condensado do Evaporado	457,7172
Energia Eletrica	1.273,1487

Na Figura 5.4 mostra os fluxos que atravessam o volume de controle.

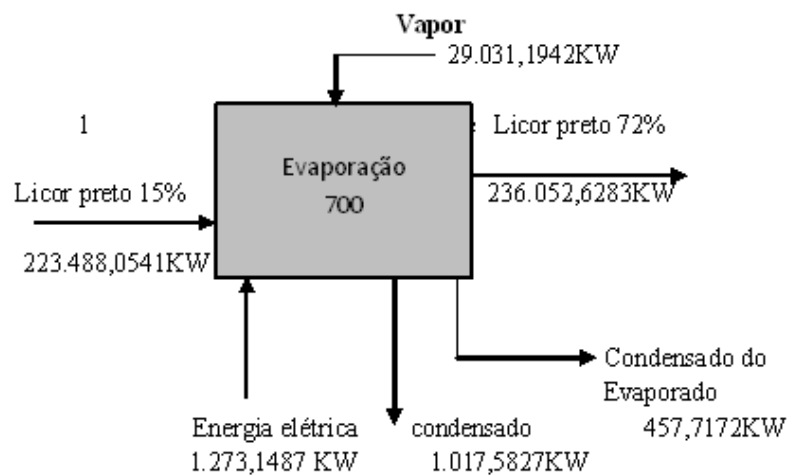


Figura 5.4 - Fluxo de exergia no volume de controle.

$$\psi_{EV.900} = \frac{\text{Exergia do LP 72\%} - \text{Exergia do LP 15\%}}{\text{Exergia do Vapor} - (\text{Exergia condensado} + \text{Exergia condensado evaporado}) + EE}$$

$$\psi_{EV.700} = \frac{236.052,6283 - 223.488,0541}{29.031,1942 - (1.017,5827 + 457,7172) + 1.273,1487} \quad \psi_{EV.700} = 43,6\%$$

Eficiência Exergética da Evaporação 700	$\psi = 43,6\%$
---	-----------------

## Capítulo 6

# CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS

## 6.1 CONCLUSÕES

As oportunidades de otimização no setor energético de uma fábrica de celulose são muitas. Devido à grande demanda no consumo e geração, o sistema termoeletrico é de extrema importância, pois, é o que viabiliza economicamente a produção. O suprimento energético é composto por vários combustíveis como:

- Gás natural
- Óleo combustível
- Biomassa
- Licor Negro

Na Suzano Papel e Celulose composição da matriz energética esta demonstrada conforme Figura 6.1:

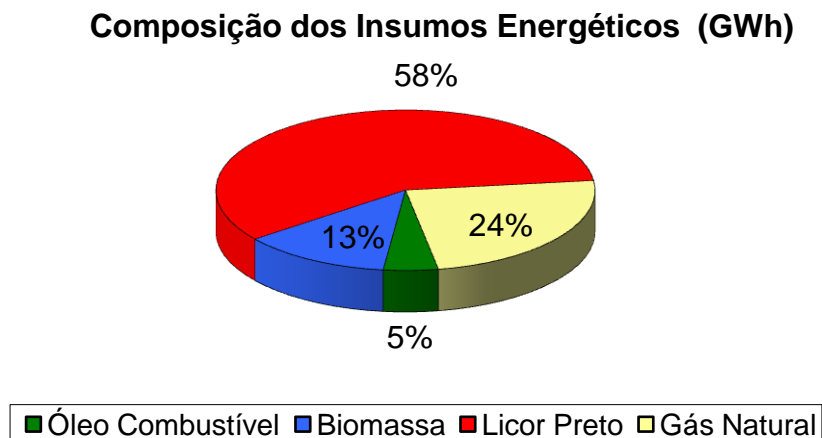


Figura 6.1 – Composição da matriz energética da Suzano Papel e Celulose  
 Fonte: Suzano (2009)

- Licor Negro 58%
- Gás natural 24%
- Biomassa 13%
- Óleo combustível 5%

Sendo o licor negro o combustível de maior representatividade na malha energética, seu processamento tem sido foco de muitos estudos, com aplicações de tecnologias e metodologias objetivando um melhor aproveitamento energético em conjunto com a recuperação dos químicos utilizados no processo. Neste trabalho foi realizado uma análise exergética no conjunto de processamento do licor negro composto por duas caldeiras de recuperação química e duas evaporações de múltiplos efeitos de placas. A caldeira CBCIII com capacidade de produção de 1.400 tss (toneladas de sólidos secos) e de 190 ton/hora de geração de vapor e a Gotaverken, com capacidade para 900 tss e 90 ton/hora de geração de vapor. A evaporação 900 ton tem capacidade de processamento de 350 m<sup>3</sup>/hora de licor negro com 15% de sólido, produzindo aproximadamente 54 m<sup>3</sup>/hora de licor negro a 72% de sólido. A evaporação 700 ton tem a capacidade de processar 270 m<sup>3</sup>/hora licor negro com 15% de sólido, produzindo aproximadamente 40 m<sup>3</sup>/hora de licor negro a 72%.

Utilizando-se dos fluxos exergéticos no volume de controle de cada planta, foram calculadas as eficiências exergéticas para análise, utilizando a teoria de Kotas, (1985), os resultados obtidos foram:

CBCIII-	21,3%
GTV-	19%
Evap. 700-	43,6%
Evap. 900-	42,4%

O resultado das eficiências das caldeiras de recuperação não foi satisfatório. Foi observado que grande parte do fluxo exergético das caldeiras, é destruído na reação de combustão do licor negro por conter um alto teor de umidade, e também pela característica construtiva da caldeira ter como principal função, recuperar os produtos químicos do processo transformando os sais de sódio do licor negro, em carbonato de sódio, sulfeto de sódio e sulfato de sódio.

Os resultados das evaporações já apresentaram um resultado satisfatório, sendo que seu processo de evaporação é feito com reaproveitamento do vapor do evaporado para o trabalho nos efeitos subsequentes.

## **6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como trabalhos futuros são sugeridos:

- Uma análise termoeconômica e exergoeconômica do processo, onde permitirá identificar as irreversibilidades associadas ao custo financeiro do mesmo.
- Fazer uma análise da geração de poluentes que ocorrem na combustão do licor negro em caldeiras de recuperação química.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**ALKALINE PULPING**-*Techical Section, Montreal*, volume 5 CPPA 1989.

**ALKALINE PULPING -VOLUME 5 CPPA, (1989)** - Techical Section, Montreal

**BERTIL, PETTERSON, (1983)**. Korsnäs sodapannor under 40 ar (40 years of recovery boilers at Korsnäs)

**BRACELPA, (2009)**- Associação Brasileira de Celulose e Papel. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/index.html>. Acesso em: 2009

**BRACELPA, (2007)**- Associação Brasileira de Celulose e Papel. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra/index.html>. Acesso em: 2007

**CARVALHO, J.R, at. al.** *Dados Termodinâmicos para Metalúrgica*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, (1977)

**CRAWFORD, L.R, (1981)** “*Lignin Biodegradation and Tranformation*”, University Minnesota. “Russian Journal of Electrochemistry”, v.35, n.3, p.370-372

**CRAWFORD, R.J., DALTONS, V.J., JAIN, A.K.** (1981), TAPPI Journal, Vol.74pp. 159

**DEELEY, E., DEELEY (SEPTEMBER 1967)**, “*The development of chemical recovery boiler*”; Jornal of the Institute of Fuel

**ED.WOLFGANG G.GLASSER, (1989)** “*Lignin-Properties and Materials*”, American Chemical Society.

**E.NORMAN, WESTERBERG (1983)**, Kraft mill recovery units examined

**E.SJÖSTRÖM (1993)**, *Wood Chemistry*; Fundamentals and Application

**ESA, VAKKILAINEN, (1996)**, *Recovery boiler adjustable air; Presentation at Spring BLRBAC*

**EVANDRO A. NASCIMENTO., SERGIO A.L.MORAES (1998)** “Departamento de Química-UFU”, Uberlândia MG

**GALLO, VALDIR.** - *Notas de aulas, Avaliação de Entropia pela 2º lei da Termodinâmica*, UNICAMP, (1998)

**INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO -** *Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica*, Volume 1, 2º Ed, (1988)

**J.H., MCCARTHY** *Recovery plant design and maintenance*. Chapter 5 of chemical recovery in alkaline pulping process, (1968)

**KARL, HOLMLUND., KARY, PARVIAINEN.** *Evaporation of black liquor*. Chapter 12 in Chemical Pulping, Book 6, (2002)



**KENT, SANDQUIST (1987)**, *Operational experience with single drum recovery boilers in North America*. Tappi 1987 Kraft Recovery Operations Seminar, Orlando, FL, January 11

**KENT, SANDQUIST, (1987)**. *Operational experience with drum recovery boilers in North America*.

**KOTAS, T. J. (1985)**, Department of Mechanical Engineering, Queen Mary College, University of London

**LOZANO, M. A., VALERO, A., GALLAR, J. (1989)**, *Teoría del coste exergético I*. Conceptos básicos. Publicación interna. Área de Máquinas e Motores Térmicos. Universidad de Zaragoza. Dpto. de Ingeniería Mecánica. Abril. Universidad de Zaragoza. Dpto. Ingeniería Mecánica. Disponível em: <http://www.teide.cps.unisar.es>. Acesso em: 2008

**MANNOLA, LASSE., RICHARD, BURELLE, (1995)** *Operation experience of recovery boiler*. Pulp and paper Canada

**MORAN, M.L., SHAPIRO, H.N-** *Princípios de Termodinâmica para Engenharia* 4 ed, (2002).

**MORKFIENSKI. A, (2005)**-Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel

**PALMAS, S.R, (2007)**, *Análise Exergética, Termoeconômica e Ambiental de um Sistema de Geração de energia*: Universidade Federal de Brasília

**SILVA. J. (2002)**, *Análise Termoeconômica do Processo de Geração de Vapor e Potência do Segmento de Celulose e Papel*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) 218p

**SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA, (2007)**. Disponível em: <http://www.www.sbs.org.br/>. Acesso em: 2007

**SOTOMONTE. C.A.** *Análise Exergética, Termoeconômica e Ambiental de uma Usina Termoelétrica Supercrítica a Carvão Mineral*: Universidade Federal de Itajubá, (2009)

**SCHREIBER, G & M CONSULTORES LTDA.** *Curso de Segurança Operacional em Caldeiras de Recuperação Química*, (2001)

**S.STULTZ S., J.KITTO, (1992)** *Steam its generation and use*. Babcock & Wilcox

**SZARGUT, J. at al.** *Exergia analyses of Thermal, Chemical and Metallurgical processes*. Hemisphere publishing Corporation. USA, (1988)

**SUZANO PAPEL E CELULOSE**, Disponível em: <http://www.suzano.com.br>: Acesso em (2009)

**U.S.ENVIRONMENTAL PROTETION AGENCY, (1997)**, Technical Support Document for Best Management Practices for Spent Pulping Liquor Management, Spill Prevention, and Control

**V. LLINARES, JR., P.J., CHAPMAN (1989)**, *Station firing, three level air system retrofit experience*

## Apêndice 1

### Cálculo exerético da caldeira CBC3

#### Cálculo da Exergia do vapor

Dados do Vapor

pressão – 50bar	$h1 := 3196.2$	$s1 := 6.6463$
temperatura – 400°C	$h0 := 104.879$	$s0 := 0.3674$
Vazão – $180 \frac{t}{h}$	$t0 := 298.15$	$m1a := \frac{180 \cdot 1000}{3600} *$

Aplicando a equação

$$m1a = 50$$

$$Bv := m1a \cdot [ (h1 - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] *$$

$$Bv = 60963.3483$$

#### Exergia do condensado (água de alimentação)

Dados

pressão – 80bar	$h1c := 551.0$	$s1 := 1.6258$
temperatura – 130°C	$h0 := 104.879$	$s0 = 0.3674$
Vazão – $182 \frac{t}{h}$	$t0 := 298.15$	$m1a := \frac{182 \cdot 1000}{3600} *$

$$m1a = 50.555556$$

$$Bc := m1a \cdot [ (h1c - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] *$$

$$Bc = 3585.857$$

### Balço de massa para o licor negro

Dados	PCI <sub>lp</sub> := 13506,62
Licor negro concentrado à 72%	PCI- 13.506,62
KJ/Kg Consumo de LN	1400
tss/dia	
Tempeatura do LN	125°C

Sendo dado o fluxo de Licor Negro em Toneladas de sólidos secos dia passando então para Kg/s

Tendo os seguintes dados

Vazão de LN	1400 tss/dia
Temperatura	125°C

Tabela 5.1 – Composição química do licor preto

Composição química do combustível		Composição química do Smelt
Orgânicos (% PESO)	Inorgânicos (% PESO)	Smelt (% PESO)
C – 33,8	Cl – 2,71	Na <sub>2</sub> S - 9,37
H <sub>2</sub> – 3,4	K- 2,62	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1,9
S – 2,9	Na – 19,1	NaCO <sub>3</sub> - 30
O <sub>2</sub> – 36		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 2,12
		NaCl – 1,0

$$\text{mlp} := \frac{1400 \cdot 1000}{3600 \cdot 24} * \quad \text{mlp} = 16.203704 \quad \frac{\text{Kg}}{\text{s}}$$

$$\text{ma} := 1400 \cdot 0.28 * \quad \text{ma} = 392 \quad \text{mH2O} := \text{ma} \quad \text{mH2O} = 392$$

$$\text{nlpC} := \frac{\text{mlp} \cdot 0.338}{12} * \quad \text{nlpC} = 0.456404$$

$$\text{nlpS} := \text{mlp} \cdot \frac{0.029}{32} * \quad \text{nlpS} = 0.014685$$

$$\text{nlpH2} := \text{mlp} \cdot \frac{0.034}{2} * \quad \text{nlpH2} = 0.275463$$

$$\text{nlpO2} := \text{mlp} \cdot \frac{0.36}{32} * \quad \text{nlpO2} = 0.182292$$

$$\text{nlpNa} := \text{mlp} \cdot \frac{0.191}{23} * \quad \text{nlpNa} = 0.134561$$

$$\text{nlpCl} := \text{mlp} \cdot \frac{0.0271}{35} * \quad \text{nlpCl} = 0.012546$$

$$\text{nlpK} := \text{mlp} \cdot \frac{0.0262}{39} * \quad \text{nlpK} = 0.010886$$

$$\text{nH2O1} := \frac{\text{mH2O} \cdot (1000)}{3600 \cdot 24 \cdot 18} * \quad \text{nH2O1} = 0.252058$$

Portanto nlp total é dado pela expressão

$$\text{nlp} := \sum_k \frac{\text{nlp}}{\text{Mk}} (\text{Yk})$$

$$\text{nlp}_{\text{total3}} := \text{nlpC} + \text{nlpS} + \text{nlpH2} + \text{nlpO2} + \text{nlpNa} + \text{nlpCl} + \text{nlpK} + \text{nH2O1} *$$

$$\text{nlp}_{\text{total3}} = 1.338894 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}}$$

### Exergia do Licor preto

No caso dos sólidos, a exergia da mistura é dada por

$$b^{\circ}M_s := \sum Y_{sk} \cdot (b^{\circ}sk)$$

$$b^{\circ}M_{sC} := \frac{nlpC \cdot (410820)}{nlptotal3} * \quad b^{\circ}M_{sC} = 140040.953119$$

$$b^{\circ}M_{sS} := \frac{nlpS \cdot (598850)}{nlptotal3} * \quad b^{\circ}M_{sS} = 6568.01444$$

$$b^{\circ}M_{sH2} := \frac{nlpH2 \cdot (238490)}{nlptotal3} * \quad b^{\circ}M_{sH2} = 49066.730513$$

$$b^{\circ}M_{sO2} := \frac{nlpO2 \cdot (3970)}{nlptotal3} * \quad b^{\circ}M_{sO2} = 540519112$$

$$b^{\circ}M_{sNa} := \frac{nlpNa \cdot (343380)}{nlptotal3} * \quad b^{\circ}M_{sNa} = 34510.285561$$

$$b^{\circ}M_{sCl} := \frac{nlpCl \cdot (163940)}{nlptotal3} * \quad b^{\circ}M_{sCl} = 1536.222787$$

$$b^{\circ}M_{sK} := \frac{nlpK \cdot (371520)}{nlptotal3} * \quad b^{\circ}M_{sK} = 3020.556111$$

$$b^{\circ}M_{sH2O1} := \frac{nH2O1 \cdot (3120)}{nlptotal3} * \quad b^{\circ}M_{sH2O1} = 587.36511$$

Portanto  $b^{\circ}M_{stotal}$  será :

$$b^{\circ}M_{stotal} := b^{\circ}M_{sC} + b^{\circ}M_{sS} + b^{\circ}M_{sH2} + b^{\circ}M_{sO2} + b^{\circ}M_{sNa} + b^{\circ}M_{sCl} + b^{\circ}M_{sK} + b^{\circ}M_{sH2O1} *$$

$$b^{\circ}M_{stotal} = 235870.6468 \quad \frac{KJ}{Kmol}$$

## Cálculo da entalpia e entropia

### Temperatura =383K

$$h_c := 223.7387$$

$$s_c := .6538$$

$$h_{tc} := h_c \cdot (4.186) \quad * \quad h_{tc} = 936.570198$$

$$s_{tc} := s_c \cdot (4.186) \quad * \quad s_{tc} = 2.736807$$

### Temperatura entre (298-3000)K

$$h_{H2} := 585.0358$$

$$s_{H2} := 1.7255$$

$$h_{H2} := h_{H2} \cdot (4.186) \quad * \quad h_{H2} = 2448.959859$$

$$s_{H2} := s_{H2} \cdot (4.186) \quad * \quad s_{H2} = 7.222943$$

### Temperatura entre (371-1178)K

$$h_{Na} := 1226.9040$$

$$s_{Na} := 1.9498$$

$$h_{Na} := h_{Na} \cdot (4.186) \quad * \quad h_{Na} = 5135.820144$$

$$s_{Na} := s_{Na} \cdot (4.186) \quad * \quad s_{Na} = 8.161863$$

### Temperatura entre (336.4-1100)K

$$h_k := 421.5098$$

$$s_k := 1.2446$$

$$h_k := h_k \cdot (4.186) \quad * \quad h_k = 1764.440023$$

$$s_k := s_k \cdot (4.186) \quad * \quad s_k = 5.209896$$

### Temperatura entre (298-2400)K

$$h_s := 470.2484$$

$$s_s := 0.3317$$

$$h_{st} := h_s \cdot (4.186) \quad * \quad h_{st} = 1968.459802$$

$$s_{st} := s_s \cdot (4.186) \quad * \quad s_{st} = 1.388496$$

### Temperatura entre (298-3000)K

$$h_{O2} := 1348.9608$$

$$s_{O2} := 1.9302$$

$$h_{O2} := h_{O2} \cdot (4.186) \quad * \quad h_{O2} = 5646.749909$$

$$s_{O2} := s_{O2} \cdot (4.186) \quad * \quad s_{O2} = 8.079817$$

### Temperatura entre (298-5000)K

$$h_{Cl} := 447.3053$$

$$s_{Cl} := 1.3204$$

$$h_{Cl} := h_{Cl} \cdot (4.186) \quad * \quad h_{Cl} = 1872.419986$$

$$s_{Cl} := s_{Cl} \cdot (4.186) \quad * \quad s_{Cl} = 5.527194$$

### Temperatura entre (298-2750)K

$$h_S := 690.3273$$

$$s_S := 2.0368$$

$$h_S := h_S \cdot (4.186) \quad * \quad h_S = 2889.710078$$

$$s_S := s_S \cdot (4.186) \quad * \quad s_S = 8.526045$$

Então

$$\text{BkC} := \text{nlpC} \cdot [(\text{htc}) - 298.15 \cdot (\text{stc})] \quad * \quad \text{BkC} = 55.038368$$

$$\text{BkS} := \text{nlpS} \cdot [(\text{hst}) - 298.15 \cdot (\text{sts})] \quad * \quad \text{BkS} = 22.826922$$

$$\text{BkH2} := \text{nlpH2} \cdot [(\text{hH2}) - 298.15 \cdot (\text{sH2})] \quad * \quad \text{BkH2} = 81.382613$$

$$\text{BkO2} := \text{nlpO2} \cdot [(\text{hO2}) - 298.15 \cdot (\text{sO2})] \quad * \quad \text{BkO2} = 590.215283$$

$$\text{BkNa} := \text{nlpNa} \cdot [(\text{hNa}) - 298.15 \cdot (\text{sNa})] \quad * \quad \text{BkNa} = 363.632883$$

$$\text{BkCl} := \text{nlpCl} \cdot [(\text{hCl}) - 298.15 \cdot (\text{sCl})] \quad * \quad \text{BkCl} = 2.81648$$

$$\text{BkK} := \text{nlpK} \cdot [(\text{hk}) - 298.15 \cdot (\text{sk})] \quad * \quad \text{BkK} = 2.298048$$

$$\text{BkH2O} := \text{nH2O1} \cdot [(\text{hS}) - 298.15 \cdot (\text{sS})] \quad * \quad \text{BkH2O} = 87.632825$$

$$\text{BkT} := \text{BkC} + \text{BkS} + \text{BkH2} + \text{BkO2} + \text{BkNa} + \text{BkCl} + \text{BkK} + \text{BkH2O} \quad *$$

$$\text{BkT} = 1205.843422$$

$$\text{Blp} := \text{nlptotal3} \cdot (\text{b}^\circ\text{Mstotal}) + \text{BkT} \quad *$$

$$\text{Blp} = 317011.6898 \quad \text{KW}$$

## Exergia dos produtos da combustão

Balço de massa para os Fundidos (Smelt)

Temperatura dos fundidos - 800°C

$$nsts := mlp \cdot \frac{(0.0937)}{78} \quad * \quad nsts = 0.019465 \quad \text{Na}_2\text{S}$$

$$nsto := mlp \cdot \frac{(0.019)}{142} \quad * \quad nsto = 0.002168 \quad \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$nstl := mlp \cdot \frac{(0.01)}{58} \quad * \quad nstl = 0.002794 \quad \text{NaCl}$$

$$nstc := mlp \cdot \frac{(0.30)}{106} \quad * \quad nstc = 0.04586 \quad \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Pode se aplicar um balanço de massa para os produtos da combustão, pois sabe-se que toda Na do LN reage formando o Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

$$\text{Na}_2\text{Sr} := nsts \cdot 2 \quad \text{Na}_2\text{Sr} = 0.03893$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{r} := nsto \cdot 2 \quad \text{Na}_2\text{SO}_4\text{r} = 0.004336$$

$$\text{NaCl} := nstl \quad \text{NaCl} = 0.002794$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{r} := nstc \cdot 8.9 \quad * \quad \text{Na}_2\text{CO}_3\text{r} = 0.40815$$

### Total de Na

$$Nt := \text{Na}_2\text{Sr} + \text{Na}_2\text{SO}_4\text{r} + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3\text{r} \quad *$$

$$Nt = 0.45421$$

Do valor total de Na, subtraímos o valor de Na<sub>2</sub>S

$$Ntr := Nt - nsts \quad * \quad Ntr = 0.434745 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}} \quad \text{de Na}_2\text{S}$$



Portanto

$$NtS := (Nt - Ntr) \cdot 0.5 \quad * \quad NtS = 0.00973261 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}} \quad \text{de Na}_2\text{S}$$

### Balço de massa para o "S"

Subtraindo o vapor de Na<sub>2</sub>S, mais o valor de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> da parcela de enxofre (S) que entra na composio do licor negro, obten-se ainda a parcela de (SO<sub>2</sub>) resultante do balço de massa em Kmol/s

$$SO_{2r} := nlpS - (NtS + Na_2SO_{4r}) \quad * \quad SO_{2r} = 0.000616$$

Subtraindo o resultado de SO<sub>2</sub> do resultado do enxofre (S) portanto a parcela de SO<sub>2</sub> que sai no Smelt ser:

$$SO_{2s} := nlpS - (SO_{2r}) \quad * \quad SO_{2s} = 0.014069 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}}$$

### Balço de massa para o CL

Sabemos que o CL reage na fornalha com o NaCl. Ento subtraindo o valor de NaCl do valor de CL que entra no licor negro, se obtm uma parcela de Na.

$$nlpCl = 0.012546 \quad nstl = 0.002794$$

$$Na := nlpCl - nstl \quad * \quad Na = 0.009753$$

Logo essa parcela de (Na) na fornalha reage formando Na<sub>2</sub>S. Ento, para o valor de Na<sub>2</sub>S adiciona-se o valor de Na<sub>2</sub>S obtido anteriormente para se obter o Na<sub>2</sub>S corrigido.

$$Na_1 := Na \cdot 0.5 \quad Na_1 = 0.004876$$

$$Na_2Sc := Na_1 + NtS \quad * \quad Na_2Sc = 0.014609 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}} \quad \text{de Na}_2\text{S}$$

Devido a formao de Na<sub>2</sub>s como resultante do balço de massa para o CL, devemos corrigir o balço de massa para o SO<sub>2</sub>:

$$SO_{2r} = 0.000616 \quad Na_1 = 0.004876$$

$$SO_{2c} := Na_1 - SO_{2r} \quad * \quad SO_{2c} = 0.00426$$

### Balanço de massa para o O<sub>2</sub>

Temos o valor de O<sub>2</sub> no licor negro = 0,1172

$$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{r} = 0.004336$$

$$\text{O}_2\text{S} := \text{Na}_2\text{SO}_4\text{r} \cdot 2 \quad \text{O}_2\text{S} = 0.008672$$

$$\text{O}_2\text{CO}_3 := \text{Na}_2\text{CO}_3\text{r} \cdot (1.5) \quad \text{O}_2\text{CO}_3 = 0.612225$$

### Somando as duas parcelas de O<sub>2</sub> tem-se o O<sub>2</sub> no Smelt

$$\text{O}_2\text{Smelt} := \text{O}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2\text{S} \quad \text{O}_2\text{Smelt} = 0.620897 \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

Para o Carbono:

$$\text{O}_2\text{C} := \text{nlpC} - \text{Na}_2\text{CO}_3\text{r} \quad *$$

$$\text{O}_2\text{C} = 0.048254 \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

$$\text{O}_2\text{H} := \text{nlpH}_2 \cdot 0.5 \quad \text{O}_2\text{H} = 0.137731 \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \quad \text{presente em H}_2\text{O}$$

### Fazendo a soma dos valores para o balanço do O<sub>2</sub>

$$\text{Soma} := (\text{SO}_2\text{c} + \text{O}_2\text{H} + \text{O}_2\text{C}) - (\text{nlpO}_2) \quad \text{Soma} = 0.007955 \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

### O<sub>2</sub> livre nos gases da combustão (6,5)%

% de O<sub>2</sub> livre é de 6,5%

$$\text{nN}_2 := \text{Soma} \cdot (3.76) \quad \text{nN}_2 = 0.02991$$

$$\text{ntotal} := \text{SO}_2\text{c} + \text{nN}_2 + \text{O}_2\text{C} \quad \text{ntotal} = 0.082425$$

Portanto

$$\text{O}_2\text{st} := 0.065(\text{ntotal} + 4.76 \cdot \text{Soma}) \quad \text{O}_2\text{st} = 0.007819$$

Portanto para o N<sub>2</sub> temos

$$\text{N}_2\text{st} := \text{O}_2\text{st} \cdot (3.76) \quad \text{N}_2\text{st} = 0.029399$$

Verificando

$$\% \text{ ar} := \frac{\text{O}_2\text{st}}{\text{O}_2\text{st} + \text{N}_2\text{st} + \text{ntotal}} \quad \% \text{ ar} = 0.065$$

**Portanto fazendo a correção na equação da combustão com 6,5% de O2 livre**

$$\{0,00973261(\text{Na}_2\text{S})+0,004336(\text{Na}_2\text{SO}_4)+0,002794(\text{NaCl})+0,091719(\text{Na}_2\text{CO}_3)+0,048254(\text{CO}_2)+0,00426(\text{SO}_2)+0,527521(\text{H}_2\text{O})+0,007819(\text{O}_2)+0,7534(\text{N}_2)\}$$

**vazão dos fundidos:**

$$Q_{\text{snt}} := (0,00973261 \cdot 78 + 0,002168 \cdot 142 + 0,002794 \cdot 58 + 0,04586 \cdot 106) \cdot \frac{3600}{1000} *$$

$$Q_{\text{snt}} = 21,9 \quad \begin{matrix} \text{t} \\ \text{h} \end{matrix}$$

**Vazão mássica dos gases**

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,252058 \quad \text{O}_{2\text{st}} = 0,007819 \quad \text{N}_2 := 0,6364$$

$$n_{\text{pS}} = 0,014685 \quad n_{\text{pC}} = 0,456404 \quad n_{\text{pH}_2} = 0,275463 \quad \text{N}_{2\text{st}} = 0,029399$$

$$Q_{\text{tg}} := (n_{\text{pS}}) \cdot 64 + (n_{\text{pC}}) \cdot 44 + (n_{\text{pH}_2}) \cdot 18 + (n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 18 + (\text{N}_{2\text{st}}) \cdot 28 + (\text{N}_2 + \text{O}_{2\text{st}}) \cdot 28,97 *$$

$$Q_{\text{tg}} = 50,003156 \quad Q_{\text{tg1}} := Q_{\text{tg}} \cdot \left( \frac{3600}{1000} \right) * \quad Q_{\text{tg1}} = 180,011363 \quad \begin{matrix} \text{t} \\ \text{h} \end{matrix}$$

$$m_{\text{snt}} := \frac{Q_{\text{snt}} \cdot 1000}{3600} * \quad m_{\text{snt}} = 6,090212 \quad \frac{\text{Kg}}{\text{s}}$$

$$n_{\text{sntNa}_2\text{S}} := \frac{m_{\text{snt}} \cdot 0,093}{78} * \quad n_{\text{sntNa}_2\text{S}} = 0,007261$$

$$n_{\text{sntNa}_2\text{CO}_3} := m_{\text{snt}} \cdot \frac{0,30}{106} * \quad n_{\text{sntNa}_2\text{CO}_3} = 0,017236$$

$$n_{\text{sntNa}_2\text{SO}_4} := m_{\text{snt}} \cdot \frac{0,019}{142} * \quad n_{\text{sntNa}_2\text{SO}_4} = 0,000815$$

$$n_{\text{sntNaCl}} := m_{\text{snt}} \cdot \frac{0,01}{58} * \quad n_{\text{sntNaCl}} = 0,00105$$

$$n_{\text{sntK}_2\text{CO}_3} := m_{\text{snt}} \cdot \frac{0,0212}{138} * \quad n_{\text{sntK}_2\text{CO}_3} = 0,000936$$

**Portanto b°Mstotal será :**

$$b^{\circ}M_{\text{stotal}} := b^{\circ}M_{\text{sNa}_2\text{S}} + b^{\circ}M_{\text{sNa}_2\text{CO}_3} + b^{\circ}M_{\text{sNa}_2\text{SO}_4} + b^{\circ}M_{\text{sK}_2\text{CO}_3} + b^{\circ}M_{\text{sNaCl}} *$$

$$b^{\circ}M_{\text{stotal}} = 275402,6744 \quad \begin{matrix} \text{KJ} \\ \text{Kmol} \end{matrix}$$

$$(s - s_0) = 4,186 \cdot \left[ A \cdot \ln\left(\frac{T_s}{T_0}\right) + 2 \cdot B \cdot 10^{-3} \cdot (T_s - T_0) + \frac{C}{2} \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T_s^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \right]$$

Coefficientes utilizados no cálculo da entalpia e entropia dos fundidos (Smelt), e exergia química padrão

Compostos	A	B	C	D	b°[kJ/kmol]
Na <sub>2</sub> S	19,81	0,82	--	-5979	921.400
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47,18	--	--	-10190	21.400
NaCl	16	--	--	260	14.300
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	45	--	--	-13.100	41.500
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29,9	--	--	-	85.100

### Cálculo da entalpia e entropia

#### Temperatura entre (298-1000) K

$$h_{Na_2S} := 17304.8256$$

$$s_{Na_2S} := 27.9073$$

$$ht_{Na_2S} := h_{Na_2S} \cdot (4.186) *$$

$$st_{Na_2S} := s_{Na_2S} \cdot (4.186) *$$

$$ht_{Na_2S} = 72437.999962$$

$$st_{Na_2S} = 116.819958$$

#### Temperatura entre (1157-2000)K

$$h_{Na_2SO_4} := 585.0358$$

$$s_{Na_2SO_4} := 62.5728$$

$$hs_{Na_2SO_4} := h_{Na_2SO_4} \cdot (4.186) *$$

$$st_{Na_2SO_4} := s_{Na_2SO_4} \cdot (4.186) *$$

$$hs_{Na_2SO_4} = 2448.959859$$

$$st_{Na_2SO_4} = 261.929741$$

#### Temperatura entre (1073-1700)K

$$h_{NaCl} := 18947.0735$$

$$s_{NaCl} := 21.2183$$

$$h_{NaCl} := h_{NaCl} \cdot (4.186) *$$

$$s_{NaCl} := s_{NaCl} \cdot (4.186) *$$

$$h_{NaCl} = 79312.449671$$

$$s_{NaCl} = 88.819804$$

#### Temperatura entre (1124-1500)K

$$h_{Na_2CO_3} := 37441.7343$$

$$s_{Na_2CO_3} := 59.6822$$

$$h_{Na_2CO_3} := h_{Na_2CO_3} \cdot (4.186) *$$

$$s_{Na_2CO_3} := s_{Na_2CO_3} \cdot (4.186) *$$

$$h_{Na_2CO_3} = 156731.09978$$

$$s_{Na_2CO_3} = 249.829689$$

**Temperatura entre (298-5000)K**

$$hK_2CO_3 := 24667.4988$$

$$sK_2CO_3 := 39.65$$

$$hK_2CO_3 := hK_2CO_3 \cdot (4.186) \quad * \quad hK_2CO_3 = 103258.149977$$

$$sK_2CO_3 := sK_2CO_3 \cdot (4.186) \quad * \quad sK_2CO_3 = 1659749$$

Então

$$BkNa_2S := nsmtNa_2S \cdot [ (htNa_2S) - 298.15 \cdot (stNa_2S) ] \quad * \quad BkNa_2S = 273.087902$$

$$BkNa_2SO_4 := nsmtNa_2SO_4 \cdot [ (hsNa_2SO_4) - 298.15 \cdot (stNa_2SO_4) ] \quad * \quad BkNa_2SO_4 := BkNa_2SO_4 \cdot -1 \quad *$$

$$BkNa_2SO_4 = 61.642482$$

$$BkNa_2CO_3 := nsmtNa_2CO_3 \cdot [ (hNa_2CO_3) - 298.15 \cdot (sNa_2CO_3) ] \quad * \quad BkNa_2CO_3 = 1417.600933$$

$$BkNaCl := nsmtNaCl \cdot [ (hNaCl) - 298.15 \cdot (sNaCl) ] \quad * \quad BkNaCl = 55.474294$$

$$BkK_2CO_3 := nsmtK_2CO_3 \cdot [ (hK_2CO_3) - 298.15 \cdot (sK_2CO_3) ] \quad * \quad BkK_2CO_3 = 50.309647$$

$$BkT := BkNa_2S + BkNa_2SO_4 + BkNa_2SO_4 + BkNaCl + BkK_2CO_3 \quad *$$

$$BkT = 378.871842$$

$$Bs := msmttotal \cdot (b^\circ Mstotal) + BkT \quad *$$

$$Bs = 7896.9175 \quad KW$$

**Cálculos da exergia dos gases da combustão**

$$\text{Vazão dos gases} = 180 \text{ ton/h}$$

$$ngas := 1.341254 \quad \frac{Kmol}{s} \quad \text{Temperatura} := 473.15 \quad K$$

Equação da exergia dos gases,

$$B_g = (n \cdot b^o)_g + T_g - T_o \cdot \sum_k (n \cdot c_p)_g$$

$$b^o_g = \sum y_g \cdot b^o + R \cdot T_o \cdot \sum y_g \cdot \ln y_g$$

	Cp [kJ/kg.K]	b° [kJ/kg]
CO2	43,82	20.140
SO2	42,88	313.400
H2O	35,13	11.710
N2	29,49	720
O2	30,88	3.970

$$\sum y_{gk} \cdot b^o_{gk}$$

$$y_{gk} = \frac{n}{n_t}$$

$$\sum_k (y_{gk} \cdot \ln y_{gk})$$

$$b^{\circ}CO_2 := 20140$$

$$CpCO_2 := 43.82$$

$$b^{\circ}O_2 := 3970$$

$$CpO_2 := 30.88$$

$$b^{\circ}H_2O := 11710$$

$$CpH_2O := 35.12$$

$$b^{\circ}N_2 := 720$$

$$CpN_2 := 29.49$$

$$b^{\circ}SO_2 := 313400$$

$$CpSO_2 := 42.88$$

$$\text{CpCO21} := \text{CpCO2} \cdot \text{nlpC} \quad * \quad \text{CpCO21} = 19.999637$$

$$\text{CpH2O2} := \text{CpH2O} \cdot \text{nlpH2} \quad * \quad \text{CpH2O2} = 9.674259$$

$$\text{CpO23} := \text{CpO2} \cdot \text{O2st} \quad * \quad \text{CpO23} = 0.241444$$

$$\text{CpN24} := \text{CpN2} \cdot \text{N2st} \quad * \quad \text{CpN24} = 0.866967$$

$$\text{CpSO2} := \text{CpSO2} \cdot \text{nlpS} \quad * \quad \text{CpSO2} = 0.629676$$

$$\text{CpT} := \text{CpCO21} + \text{CpH2O2} + \text{CpO23} + \text{CpN24} + \text{CpSO2} \quad *$$

$$\text{CpT} = 31.411984$$

$$\text{Ygk1CO2} := \frac{\text{nlpC}}{\text{ngas}} \quad * \quad \text{Ygk1CO2} = 0.340282$$

$$\text{Ygk1H2O} := \frac{\text{nlpH2}}{\text{ngas}} \quad * \quad \text{Ygk1H2O} = 0.205377$$

$$\text{Ygk1O2} := \frac{\text{O2st}}{\text{ngas}} \quad * \quad \text{Ygk1O2} = 0.005829$$

$$\text{Ygk1N2} := \frac{\text{N2st}}{\text{ngas}} \quad * \quad \text{Ygk1N2} = 0.021919$$

$$\text{Ygk1SO2} := \frac{\text{nlpS}}{\text{ngas}} \quad * \quad \text{Ygk1SO2} = 0.010948$$

$$\text{Ygk1g} := \ln(\text{Ygk1CO2}) \cdot \text{Ygk1CO2} \quad * \quad \text{Ygk1g} = -0.366817$$

$$\text{Ygk2g} := \ln(\text{Ygk1H2O}) \cdot \text{Ygk1H2O} \quad * \quad \text{Ygk2g} = -0.325093$$

$$\text{Ygk3g} := \ln(\text{Ygk1O2}) \cdot \text{Ygk1O2} \quad * \quad \text{Ygk3g} = -0.029992$$

$$\text{Ygk4g} := \ln(\text{Ygk1N2}) \cdot \text{Ygk1N2} \quad * \quad \text{Ygk4g} = -0.083739$$

$$\text{Ygk5g} := \ln(\text{Ygk1SO2}) \cdot \text{Ygk1SO2} \quad * \quad \text{Ygk5g} = -0.049427$$

$$\text{Ygkt} := \text{Ygk1g} + \text{Ygk2g} + \text{Ygk3g} + \text{Ygk4g} + \text{Ygk5g} \quad *$$

$$\text{Ygkt} = -0.855068$$

$$Y_{gkCO2g} := \frac{nlpC \cdot b^{\circ}CO2}{ngas} * \quad Y_{gkCO2g} = 6853.275386$$

$$Y_{gkH2Og} := \frac{nlpH2 \cdot b^{\circ}H2O}{ngas} * \quad Y_{gkH2Og} = 2404.966767$$

$$Y_{gkO2g} := \frac{O2st \cdot b^{\circ}O2}{ngas} * \quad Y_{gkO2g} = 23.14298$$

$$Y_{gkN2g} := \frac{N2st \cdot b^{\circ}N2}{ngas} * \quad Y_{gkN2g} = 15.78153$$

$$Y_{gkSO2g} := \frac{nlpS \cdot b^{\circ}SO2}{ngas} * \quad Y_{gkSO2g} = 3431.233511$$

$$Y_{gktg} := Y_{gkCO2g} + Y_{gkH2Og} + Y_{gkO2g} + Y_{gkN2g} + Y_{gkSO2g} *$$

$$Y_{gktg} = 12728.400174$$

$$R1 := 8.314 \quad T0 := 298.15$$

$$b^{\circ}Mg := Y_{gktg} + (R1 \cdot T0 \cdot Y_{gkt}) *$$

$$b^{\circ}Mg = 10608.841138$$

$$Bg := [ ngas \cdot b^{\circ}Mg + (473.15 - 298.15) \cdot CpT ] *$$

$$Bg = 19726.247744 \quad KW$$

### Exergia total dos produtos da combustão

$$Bt := Bg + Bs *$$

$$Bt = 27623.165247 \quad KW$$



### Eficiencia Exergética

$$B_v = 60963.34825 \quad \text{Energia} := 2440$$

$$B_c = 3585.857022 \quad B_g = 19726.247744$$

$$B_{lp} = 317011.689793 \quad B_s = 7896.917502$$

$$y := \frac{(B_v + B_s)}{[(B_{lp} + \text{Energia}) + B_c]} \quad * \quad y = 21.3\%$$

### Eficiencia de 1° Lei

$$y_1 := \frac{m_1 a \cdot (h_1 - h_{1c})}{m_{lp} \cdot (PCI_{lp})} \quad * \quad y_1 = 61.1\%$$

### Irreversibilidad

$$I := (B_{lp} + \text{Energia} + B_c) - (B_s + B_v) \quad *$$

$$I = 254177.281062 \quad \text{kW}$$

## Apêndice 2

### Cálculo exergético da caldeira Gotaverken

#### Cálculo da Exergia do vapor

Dados do Vapor

pressão – 50bar	$h1 := 3196.2$	$s1 := 6.6463$
temperatura – 400°C	$h0 := 104.879$	$s0 := 0.3674$
Vazão – 100 $\frac{t}{h}$	$t0 := 298.15$	$m1a := \frac{100 \cdot 1000}{3600} *$
		$m1a = 27.7778$

Aplicando a equação

$$Bv := m1a \cdot [ (h1 - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] *$$

$$Bv = 33868.5268$$

#### Exergia do condensado (água de alimentação)

Dados

pressão – 80bar	$h1c := 551.0$	$s1 := 1.6258$
temperatura – 130°C	$h0 := 104.879$	$s0 = 0.3674$
Vazão – 104 $\frac{t}{h}$	$t0 := 298.15$	$m1a := \frac{104 \cdot 1000}{3600} *$
	$m1a = 28.888889$	

$$Bc := m1a \cdot [ (h1c - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] *$$

$$Bc = 2049.0612$$

### Balço de massa para o licor negro

Dados

$$PCI_{lp} := 13506.62$$

Licor negro concentrado à 72%	PCI- 13.506,62
KJ/Kg Consumo de LN	900 tss/dia
Tempeatura do LN	125°C

Sendo dado o fluxo de Licor Negro em Toneladas de sólidos secos dia passando então para Kg/s

Tendo os seguintes dados

Vazão de LN	900 tss/dia
Temperatura	125°C

Tabela 5.6 – Composição química do licor preto

Composição química do combustível		Composição química do Smelt
Orgânicos	Inorgânicos	Smelt
(% peso)	(% peso)	(% peso)
C – 33,8	Cl – 2,71	Na <sub>2</sub> S - 9,37
H <sub>2</sub> – 3,4	K- 2,62	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 1,9
S – 2,9	Na – 19,1	NaCO <sub>3</sub> - 30
O <sub>2</sub> – 36		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 2,12
		NaCl – 1,0

$$mlp := \frac{900 \cdot 1000}{3600 \cdot 24} * \quad mlp = 10.416667 \frac{Kg}{s}$$

$$ma := 900 \cdot 0.28 * \quad ma = 252$$

$$mH_2O := ma$$

$$mH_2O = 252$$

$$nlpC := \frac{mlp \cdot 0.338}{12} * \quad nlpC = 0.293403$$

$$nlpS := mlp \cdot \frac{0.029}{32} * \quad nlpS = 0.00944$$

$$nlpH2 := mlp \cdot \frac{0.034}{2} * \quad nlpH2 = 0.177083$$

$$nlpO2 := mlp \cdot \frac{0.36}{32} * \quad nlpO2 = 0.117188$$

$$nlpNa := mlp \cdot \frac{0.191}{23} * \quad nlpNa = 0.086504$$

$$nlpCl := mlp \cdot \frac{0.0271}{35} * \quad nlpCl = 0.008065$$

$$nlpK := mlp \cdot \frac{0.0262}{39} * \quad nlpK = 0.006998$$

$$nH2O1 := \frac{mH2O \cdot (1000)}{3600 \cdot 24 \cdot 18} * \quad nH2O1 = 0.162037$$

Portanto nlp total é dado pela expressão

$$nlp := \sum \frac{nlp}{Mk} (Yk)$$

$$nlp_{total} := nlpC + nlpS + nlpH2 + nlpO2 + nlpNa + nlpCl + nlpK + nH2O1 *$$

$$nlp_{total} = 0.860718 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}}$$

### Exergia do Licor Negro

No caso dos sólidos, a exergia da mistura é dada por

$$b^{\circ}Ms := \sum Y_{sk} \cdot (b^{\circ}sk)$$

$$b^{\circ}MsC := \frac{nlpC \cdot (410820)}{nlp_{total}} * \quad b^{\circ}MsC = 140040.953119$$

$$b^{\circ}MsS := \frac{nlpS \cdot (598850)}{nlp_{total}} * \quad b^{\circ}MsS = 6568.01444$$

$$b^{\circ}MsH_2 := \frac{nlpH_2 \cdot (238490)}{nlptotal} \quad * \quad b^{\circ}MsH_2 = 49066.730513$$

$$b^{\circ}MsO_2 := \frac{nlpO_2 \cdot (3970)}{nlptotal} \quad * \quad b^{\circ}MsO_2 = 540.519112$$

$$b^{\circ}MsNa := \frac{nlpNa \cdot (343380)}{nlptotal} \quad * \quad b^{\circ}MsNa = 34510.285561$$

$$b^{\circ}MsCl := \frac{nlpCl \cdot (163940)}{nlptotal} \quad * \quad b^{\circ}MsCl = 1536.222787$$

$$b^{\circ}MsK := \frac{nlpK \cdot (371520)}{nlptotal} \quad * \quad b^{\circ}MsK = 3020.556111$$

$$b^{\circ}MsH_{2O1} := \frac{nH_{2O1} \cdot (3120)}{nlptotal} \quad * \quad b^{\circ}MsH_{2O1} = 587.36511$$

**Portanto  $b^{\circ}Mstotal$  será:**

$$b^{\circ}Mstotal := b^{\circ}MsC + b^{\circ}MsS + b^{\circ}MsH_2 + b^{\circ}MsO_2 + b^{\circ}MsNa + b^{\circ}MsCl + b^{\circ}MsK + b^{\circ}MsH_{2O1} \quad *$$

$$b^{\circ}Mstotal = 235870.646753 \quad \begin{matrix} \text{KJ} \\ \text{Kmol} \end{matrix}$$

### Cálculo da entalpia e entropia

**Temperatura =383K**

$$hc := 223.7387$$

$$sc := .6538$$

$$htc := hc \cdot (4.186) \quad * \quad htc = 936.570198$$

$$stc := sc \cdot (4.186) \quad * \quad stc = 2.736807$$

**Temperatura entre (298-2400)K**

$$hs := 470.2484$$

$$ss := 0.3317$$

$$hst := hs \cdot (4.186) \quad * \quad hst = 1968.459802$$

$$sts := ss \cdot (4.186) \quad * \quad sts = 1.388496$$

**Temperatura entre (298-3000)K**

$$hH_2 := 585.0358$$

$$sH_2 := 1.7255$$

$$hH_2 := hH_2 \cdot (4.186) \quad * \quad hH_2 = 2448.959859$$

$$sH_2 := sH_2 \cdot (4.186) \quad * \quad sH_2 = 7.222943$$

**Temperatura entre (298-3000)K**

$$hO_2 := 1348.9608$$

$$sO_2 := 1.9302$$

$$hO_2 := hO_2 \cdot (4.186) \quad * \quad hO_2 = 5646.749909$$

$$sO_2 := sO_2 \cdot (4.186) \quad * \quad sO_2 = 8.079817$$

**Temperatura entre (371-1178)K**

$$hNa := 1226.9040$$

$$sNa := 1.9498$$

$$hNa := hNa \cdot (4.186) \quad * \quad hNa = 5135.820144$$

$$sNa := sNa \cdot (4.186) \quad * \quad sNa = 8.161863$$

**Temperatura entre (298-5000)K**

$$hCl := 447.3053$$

$$sCl := 1.3204$$

$$hCl := hCl \cdot (4.186) \quad * \quad hCl = 1872.419986$$

$$sCl := sCl \cdot (4.186) \quad * \quad sCl = 5.527194$$

**Temperatura entre (336.4-1100)K**

$$hk := 421.5098$$

$$sk := 1.2446$$

$$hk := hk \cdot (4.186) \quad * \quad hk = 1764.440023$$

$$sk := sk \cdot (4.186) \quad * \quad sk = 5.209896$$

**Temperatura entre (298-2750)K**

$$hS := 690.323$$

$$sS := 2.0368$$

$$hS := hS \cdot (4.186) \quad * \quad hS = 2889.692078$$

$$sS := sS \cdot (4.186) \quad * \quad sS = 8.526045$$

Então

$$BkC := nlpC \cdot [ (htc) - 298.15 \cdot (stc) ] \quad *$$

$$BkC = 35.381808$$

$$BkS := nlpS \cdot [ (hst) - 298.15 \cdot (sts) ] \quad *$$

$$BkS = 14.67445$$

$$BkH2 := nlpH2 \cdot [ (hH2) - 298.15 \cdot (sH2) ] \quad *$$

$$BkH2 = 52.317394$$

$$BkO2 := nlpO2 \cdot [ (hO2) - 298.15 \cdot (sO2) ] \quad *$$

$$BkO2 = 379.424111$$

$$BkNa := nlpNa \cdot [ (hNa) - 298.15 \cdot (sNa) ] \quad *$$

$$BkNa = 233.763996$$

$$BkCl := nlpCl \cdot [ (hCl) - 298.15 \cdot (sCl) ] \quad *$$

$$BkCl = 1.810594$$

$$BkK := nlpK \cdot [ (hk) - 298.15 \cdot (sk) ] \quad *$$

$$BkK = 1.477316$$

$$BkH2O := nH2O1 \cdot [ (hS) - 298.15 \cdot (sS) ] \quad *$$

$$BkH2O = 56.332471$$

$$BkT := BkC + BkS + BkH2 + BkO2 + BkNa + BkCl + BkK + BkH2O \quad *$$

$$BkT = 775.182141$$

$$Blp := nlptotal \cdot (b^\circ Mstotal) + BkT \quad *$$

$$Blp = 203793.2262 \quad KW$$

**Exergia dos produtos da combustão****Balço de massa para os Fundidos (Smelt)**

Temperatura dos fundidos - 800°C

$$\text{nsts} := \text{mlp} \cdot \frac{(0.0937)}{78} \quad * \quad \text{nsts} = 0.012513 \quad \text{Na}_2\text{S}$$

$$\text{nsto} := \text{mlp} \cdot \frac{(0.019)}{142} \quad * \quad \text{nsto} = 0.001394 \quad \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$\text{nstl} := \text{mlp} \cdot \frac{(0.01)}{58} \quad * \quad \text{nstl} = 0.001796 \quad \text{NaCl}$$

$$\text{nstc} := \text{mlp} \cdot \frac{(0.30)}{106} \quad * \quad \text{nstc} = 0.029481 \quad \text{Na}_2\text{CO}_3$$

Pode se aplicar um balanço de massa para os produtos da combustão, pois sabe-se que toda Na do LN reage formando o Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$$\text{Na}_2\text{Sr} := \text{nsts} \cdot 2 \quad \text{Na}_2\text{Sr} = 0.025027$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{r} := \text{nsto} \cdot 2 \quad \text{Na}_2\text{SO}_4\text{r} = 0.002788$$

$$\text{NaCl} := \text{nstl} \quad \text{NaCl} = 0.001796$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{r} := \text{nstc} \cdot 8.9 \quad * \quad \text{Na}_2\text{CO}_3\text{r} = 0.262382$$

### Total de Na

$$\text{Nt} := \text{Na}_2\text{Sr} + \text{Na}_2\text{SO}_4\text{r} + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3\text{r} \quad *$$

$$\text{Nt} = 0.291992$$

Do valor total de Na, subtraímos o valor de Na<sub>2</sub>S

$$\text{Ntr} := \text{Nt} - \text{nsts} \quad * \quad \text{Ntr} = 0.279479 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}} \quad \text{de Na}_2\text{S}$$

Portanto

$$\text{NtS} := (\text{Nt} - \text{Ntr}) \cdot 0.5 \quad * \quad \text{NtS} = 0.00625668 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}} \quad \text{de Na}_2\text{S}$$

### Balanço de massa para o "S"

Subtraindo o vapor de Na<sub>2</sub>S, mais o valor de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> da parcela de enxofre (S) que entra na composição do licor negro, obten-se ainda a parcela de (SO<sub>2</sub>) resultante do balanço de massa em Kmol/s

$$\text{SO}_2\text{r} := \text{nlpS} - (\text{NtS} + \text{Na}_2\text{SO}_4\text{r}) \quad * \quad \text{SO}_2\text{r} = 0.000396$$

Subtraindo o resultado de SO<sub>2</sub> do resultado do enxofre (S) portanto a parcela de SO<sub>2</sub> que sai no Smelt será:

$$\text{SO}_{2s} := \text{nlpS} - (\text{SO}_{2r}) \quad * \quad \text{SO}_{2s} = 0.009044 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}}$$

#### Balço de massa para o Cl

Sabemos que o CL reage na fornalha com o NaCl. Ento subtraindo o valor de NaCl do valor de CL que entra no licor negro, se obtm uma parcela de Na.

$$\text{nlpCl} = 0.008065 \quad \text{nstl} = 0.001796$$

$$\text{Na} := \text{nlpCl} - \text{nstl} \quad * \quad \text{Na} = 0.006269$$

Logo essa parcela de (Na) na fornalha reage formando Na<sub>2</sub>S. Ento, para o valor de Na<sub>2</sub>S adiciona-se o vabr de Na<sub>2</sub>S obtido anteriormente para se obter o Na<sub>2</sub>S corrigido.

$$\text{Na1} := \text{Na} \cdot 0.5 \quad \text{Na1} = 0.003135$$

$$\text{Na2Sc} := \text{Na1} + \text{NtS} \quad * \quad \text{Na2Sc} = 0.009391 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}} \text{ de Na2S}$$

Devido a formaço de Na<sub>2</sub>s como resultante do balço de massa para o CL, devemos corrigir o balço de massa para o SO<sub>2</sub>:

$$\text{SO}_{2r} = 0.000396 \quad \text{Na1} = 0.003135$$

$$\text{SO}_{2c} := \text{Na1} - \text{SO}_{2r} \quad * \quad \text{SO}_{2c} = 0.002739$$

#### Balço de massa para o O<sub>2</sub>

Temos o valor de O<sub>2</sub> no licor negro = 0,1172

$$\text{Na2SO}_{4r} = 0.002788$$

$$\text{O}_{2S} := \text{Na2SO}_{4r} \cdot 2 \quad \text{O}_{2S} = 0.005575$$

$$\text{O}_{2\text{CO}_3} := \text{Na}_2\text{CO}_{3r} \cdot (1.5) \quad * \quad \text{O}_{2\text{CO}_3} = 0.393573$$

Somando as duas parcelas de O<sub>2</sub> tem-se o O<sub>2</sub> no Smelt t

$$\text{O}_{2\text{Smelt}} := \text{O}_{2\text{CO}_3} + \text{O}_{2S} \quad * \quad \text{O}_{2\text{Smelt}} = 0.399148 \quad \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$



Para o Carbono:

$$\begin{aligned} \text{O2C} &:= \text{nlpC} - \text{Na2CO3r} \quad * \quad \text{O2C} = 0.031021 \quad \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \\ \text{O2H} &:= \text{nlpH2} \cdot 0.5 \quad \text{O2H} = 0.088542 \quad \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \quad \text{presente em H2O} \end{aligned}$$

Fazendo a soma dos valores para o balanço do O2

$$\text{Soma} := (\text{SO2c} + \text{O2H} + \text{O2C}) - (\text{nlpO2}) \quad * \quad \text{Soma} = 0.005114 \quad \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

**O2 livre nos gases da combustão (6,5)%**

% de O2 livre é de 6,5%

$$\text{nN2} := \text{Soma} \cdot (3.76) \quad \text{nN2} = 0.019228$$

$$\text{ntotal} := \text{SO2c} + \text{nN2} + \text{O2C} \quad * \quad \text{ntotal} = 0.052987$$

Portanto

$$\text{O2st} := 0.065(\text{ntotal} + 4.76 \cdot \text{Soma}) \quad * \quad \text{O2st} = 0.005026$$

Portanto para o N2 temos

$$\text{N2st} := \text{O2st} \cdot (3.76) \quad \text{N2st} = 0.018899$$

Verificando

$$\% \text{ar} := \frac{\text{O2st}}{\text{O2st} + \text{N2st} + \text{ntotal}} \quad * \quad \% \text{ar} = 0.065$$

**Portanto fazendo a correção na equação da combustão com 6,5% de O2 livre**

$$\{0,009391(\text{Na2S})+0,002788(\text{Na2SO4})+0,001796(\text{NaCL})+0,058962(\text{Na2CO3})+0,031021(\text{CO2})+0,002739(\text{SO2})+0,088532(\text{H2O})+0,033528(\text{O2})+0,6364(\text{N2})\}$$

**vazão dos fundidos:**

$$\text{Qsmf} := (0.009391 \cdot 78 + 0.002788 \cdot 142 + 0.001796 \cdot 58 + 0.029481 \cdot 106) \cdot \frac{3600}{1000} \quad *$$

$$\text{Qsmf} = 15.687173 \quad \frac{\text{t}}{\text{h}}$$

### Vazão mássica dos gases

$$n_{H2O1} = 0.162037 \quad O_{2st} = 0.005026 \quad N_2 := 0.6364$$

$$n_{pS} = 0.00944 \quad n_{pC} = 0.293403 \quad n_{pH2} = 0.177083 \quad N_{2st} = 0.018899$$

$$Q_{tg} := (n_{pS}) \cdot 64 + (n_{pC}) \cdot 44 + (n_{pH2}) \cdot 18 + (n_{H2O1}) \cdot 18 + (N_{2st}) \cdot 28 + (N_2 + O_{2st}) \cdot 28.97 \quad *$$

$$Q_{tg} = 38.729353 \quad Q_{tg1} := Q_{tg} \cdot \left( \frac{3600}{1000} \right) \quad * \quad Q_{tg1} = 139.425672 \quad \frac{t}{h}$$

$$ms_{mt} := \frac{Q_{smt} \cdot 1000}{3600} \quad * \quad ms_{mt} = 4.357548 \quad \frac{Kg}{s}$$

$$ns_{mtNa2S} := \frac{ms_{mt} \cdot 0.093}{78} \quad * \quad ns_{mtNa2S} = 0.005196$$

$$ns_{mtNa2CO3} := ms_{mt} \cdot \frac{0.30}{106} \quad * \quad ns_{mtNa2CO3} = 0.012333$$

$$ns_{mtNa2SO4} := ms_{mt} \cdot \frac{0.019}{142} \quad * \quad ns_{mtNa2SO4} = 0.000583$$

$$ns_{mtNaCL} := ms_{mt} \cdot \frac{0.01}{58} \quad * \quad ns_{mtNaCL} = 0.000751$$

$$ns_{mtK2CO3} := ms_{mt} \cdot \frac{0.0212}{138} \quad * \quad ns_{mtK2CO3} = 0.000669$$

Portanto  $ns_{mt}$  total é dado pela expressão

$$n_{st} := \sum_k \frac{ns_{mt}}{M_k} (Y_k)$$

$$ms_{mttotal} := ns_{mtNa2S} + ns_{mtNa2CO3} + ns_{mtNa2SO4} + ns_{mtNaCL} + ns_{mtK2CO3} \quad *$$

$$ms_{mttotal} = 0.019532 \quad \frac{Kmol}{s}$$

### Exergia do Fundido Smelt

No caso dos sólidos, a exergia da mistura é dada p

$$b^{\circ}M_s := \sum Y_{sk} \cdot (b^{\circ}sk)$$

$$b^{\circ}MsNaS := \frac{nsmtNa2S \cdot (921400)}{msmttotal} * \quad b^{\circ}MsNaS = 245093.689102$$

$$b^{\circ}MsNa2CO3 := \frac{nsmtNa2CO3 \cdot (41500)}{msmttotal} * \quad b^{\circ}MsNa2CO3 = 26203.485356$$

$$b^{\circ}MsNa2SO4 := \frac{nsmtNa2SO4 \cdot (21400)}{msmttotal} * \quad b^{\circ}MsNa2SO4 = 638.814264$$

$$b^{\circ}MNaCL := \frac{nsmtNaCL \cdot (14300)}{msmttotal} * \quad b^{\circ}MNaCL = 550.051836$$

$$b^{\circ}MsK2CO3 := \frac{nsmtK2CO3 \cdot (85100)}{msmttotal} * \quad b^{\circ}MsK2CO3 = 2916.633835$$

**Portanto  $b^{\circ}Mstotal$  será :**

$$b^{\circ}Mstotal := b^{\circ}MsNaS + b^{\circ}MsNa2CO3 + b^{\circ}MsNa2SO4 + b^{\circ}MsK2CO3 + b^{\circ}MNaCL *$$

$$b^{\circ}Mstotal = 275402.6744 \frac{KJ}{Kmol}$$

$$(s - s_0) = 4,186 \cdot [A \cdot \ln\left(\frac{T_s}{T_0}\right) + 2 \cdot B \cdot 1 \times 10^{-3} \cdot (T_s - T_0) + \frac{C}{2} \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T_s^2} - \frac{1}{T_0^2}\right)]$$

Na Tabela abaixo os coeficientes utilizados no cálculo da entalpia e entropia dos fundidos (Smelt), e exergia química padrão

Compostos	A	B	C	D	$b^{\circ}$ [kJ/kmol]
Na <sub>2</sub> S	19,81	0,82	–	-5979	921.400
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47,18	–	–	-10190	21.400
NaCl	16	–	–	260	14.300
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	45	–	–	-13.100	41.500
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29,9	–	–	-	85.100

### Cálculo da entalpia e entropia

#### Temperatura entre (1157-2000)K

$$h_{\text{Na}_2\text{S}} := 17304.8256$$

$$s_{\text{Na}_2\text{S}} := 27.9073$$

$$h_{\text{tNa}_2\text{S}} := h_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot (4.186) *$$

$$s_{\text{tNa}_2\text{S}} := s_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot (4.186) *$$

$$h_{\text{tNa}_2\text{S}} = 72437.999962$$

$$s_{\text{tNa}_2\text{S}} = 116.819958$$

$$h_{\text{Na}_2\text{SO}_4} := 585.0358$$

$$s_{\text{Na}_2\text{SO}_4} := 62.5728$$

$$h_{\text{sNa}_2\text{SO}_4} := h_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot (4.186) *$$

$$s_{\text{tNa}_2\text{SO}_4} := s_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot (4.186) *$$

$$h_{\text{sNa}_2\text{SO}_4} = 2448.959859$$

$$s_{\text{tNa}_2\text{SO}_4} = 261.929741$$

#### Temperatura entre (1073-1700)K

$$h_{\text{NaCl}} := 18947.0735$$

$$s_{\text{NaCl}} := 21.2183$$

$$h_{\text{tNaCl}} := h_{\text{NaCl}} \cdot (4.186) *$$

$$s_{\text{tNaCl}} := s_{\text{NaCl}} \cdot (4.186) *$$

$$h_{\text{tNaCl}} = 79312.449671$$

$$s_{\text{tNaCl}} = 88.819804$$

#### Temperatura entre (1124-1500)K

$$h_{\text{Na}_2\text{CO}_3} := 37441.7343$$

$$s_{\text{Na}_2\text{CO}_3} := 59.6822$$

$$h_{\text{sNa}_2\text{CO}_3} := h_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot (4.186) *$$

$$s_{\text{tNa}_2\text{CO}_3} := s_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot (4.186) *$$

$$h_{\text{sNa}_2\text{CO}_3} = 156731.09978$$

$$s_{\text{tNa}_2\text{CO}_3} = 249.829689$$

#### Temperatura entre (298-5000)K

$$h_{\text{K}_2\text{CO}_3} := 24667.4988$$

$$s_{\text{K}_2\text{CO}_3} := 39.65$$

$$h_{\text{tK}_2\text{CO}_3} := h_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot (4.186) *$$

$$s_{\text{tK}_2\text{CO}_3} := s_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot (4.186) *$$

$$h_{\text{tK}_2\text{CO}_3} = 103258.149977$$

$$s_{\text{tK}_2\text{CO}_3} = 165.9749$$

Equação da exergia dos gases,

$$B_g = (n \cdot b^o)_g + T_g - T_o \cdot \sum_k (n \cdot cp)_g$$

$$b^o_g = \sum y_g \cdot b^o + R \cdot T_o \cdot \sum y_g \cdot \ln y_g$$

	Cp [kJ/kg.K]	b° [kJ/kg]
CO2	43,82	20.140
SO2	42,88	313.400
H2O	35,13	11.710
N2	29,49	720
O2	30,88	3.970

$$\sum y_{gk} \cdot b^o_{gk} \quad y_{gk} = \frac{n}{n_t} \quad \sum_k (y_{gk} \cdot \ln y_{gk})$$

$$b^{\circ}CO_2 := 20140 \quad CpCO_2 := 43.82$$

$$b^{\circ}O_2 := 3970 \quad CpO_2 := 30.88$$

$$b^{\circ}H_2O := 11710 \quad CpH_2O := 35.12$$

$$b^{\circ}N_2 := 720 \quad CpN_2 := 29.49$$

$$b^{\circ}SO_2 := 313400 \quad CpSO_2 := 42.88$$

$$CpCO_{21} := CpCO_2 \cdot nlpC \quad * \quad CpCO_{21} = 12.85691$$

$$CpH_{2O2} := CpH_2O \cdot nlpH_2 \quad * \quad CpH_{2O2} = 6.219167$$

$$CpO_{23} := CpO_2 \cdot O_{2st} \quad * \quad CpO_{23} = 0.155214$$

$$CpN_{24} := CpN_2 \cdot N_{2st} \quad * \quad CpN_{24} = 0.557336$$

$$CpSO_2 := CpSO_2 \cdot nlpS \quad * \quad CpSO_2 = 0.404792$$

$$CpT := CpCO_{21} + CpH_{2O2} + CpO_{23} + CpN_{24} + CpSO_2 \quad *$$

$$CpT = 20.193418$$

$$Y_{gk1CO2} := \frac{nlpC}{ngas} * Y_{gk1CO2} = 0.369538$$

$$Y_{gk1H2O} := \frac{nlpH2}{ngas} * Y_{gk1H2O} = 0.223035$$

$$Y_{gk1O2} := \frac{O2st}{ngas} * Y_{gk1O2} = 0.006331$$

$$Y_{gk1N2} := \frac{N2st}{ngas} * Y_{gk1N2} = 0.023803$$

$$Y_{gk1SO2} := \frac{nlpS}{ngas} * Y_{gk1SO2} = 0.01189$$

$$Y_{gk1g} := \ln(Y_{gk1CO2}) \cdot Y_{gk1CO2} * Y_{gk1g} = -0.367876$$

$$Y_{gk2g} := \ln(Y_{gk1H2O}) \cdot Y_{gk1H2O} * Y_{gk2g} = -0.334648$$

$$Y_{gk3g} := \ln(Y_{gk1O2}) \cdot Y_{gk1O2} * Y_{gk3g} = -0.032048$$

$$Y_{gk4g} := \ln(Y_{gk1N2}) \cdot Y_{gk1N2} * Y_{gk4g} = -0.088975$$

$$Y_{gk5g} := \ln(Y_{gk1SO2}) \cdot Y_{gk1SO2} * Y_{gk5g} = -0.052696$$

$$Y_{gkt} := Y_{gk1g} + Y_{gk2g} + Y_{gk3g} + Y_{gk4g} + Y_{gk5g} *$$

$$Y_{gkt} = -0.876243$$

$$Y_{gkCO2g} := \frac{nlpC \cdot b^{\circ}CO2}{ngas} * \quad Y_{gkCO2g} = 7442.494124$$

$$Y_{gkH2Og} := \frac{nlpH2 \cdot b^{\circ}H2O}{ngas} * \quad Y_{gkH2Og} = 2611.736728$$

$$Y_{gkO2g} := \frac{O2st \cdot b^{\circ}O2}{ngas} * \quad Y_{gkO2g} = 25.132726$$

$$Y_{gkN2g} := \frac{N2st \cdot b^{\circ}N2}{ngas} * \quad Y_{gkN2g} = 17.138367$$

$$Y_{gkSO2g} := \frac{nlpS \cdot b^{\circ}SO2}{ngas} * \quad Y_{gkSO2g} = 3726.238011$$

$$Y_{gktg} := Y_{gkCO2g} + Y_{gkH2Og} + Y_{gkO2g} + Y_{gkN2g} + Y_{gkSO2g} *$$

$$Y_{gktg} = 13822.739955$$

$$R1 := 8.314 \quad T0 := 298.15 \quad b^{\circ}Mg := Y_{gktg} + (R1 \cdot T0 \cdot Y_{gktg}) *$$

$$b^{\circ}Mg = 11650.693305$$

$$Bg := [ngas \cdot b^{\circ}Mg + (473.15 - 298.15) \cdot CpT] *$$

$$Bg = 12784.172421 \quad KW$$

**Exergia total dos produtos da combustão**

$$B_t := B_g + B_s \quad *$$

$$B_t = 18522.629412 \quad \text{KW}$$

**Eficiencia Exergética**

$$B_v = 33868.526806 \quad \text{Energia} := 2440$$

$$B_c = 2049.061156 \quad B_g = 12784.172421$$

$$B_{lp} = 203793.226236 \quad B_s = 5738.456991$$

$$B_{tco} := B_g + B_s \quad * \quad B_{tco} = 18522.629412$$

$$y := \frac{(B_v + B_s)}{(B_{lp} + \text{Energia} + B_c)} \quad * \quad y = 19\%$$

**Irreversibilidade**

$$I := (B_{lp} + \text{Energia} + B_c) - (B_s + B_v) \quad *$$

$$I = 168675.303595 \quad \text{KW}$$



## Apêndice 3

### Cálculo exergético da evaporação 900 ton

#### Cálculo da Exergia do vapor vivo

Dados do Vapor

$$\begin{aligned} \text{pressão} &= 4.\text{bar} & h1 &:= 2742 & s1 &:= 1.592 \\ \text{temperatura} &= 150^\circ\text{C} & h0 &:= 104.879 & s0 &:= 0.3674 \\ \text{Vazão} &= 51 \frac{\text{t}}{\text{h}} & t0 &:= 298.15 & m1a &:= \frac{51 \cdot 1000}{3600} * m1a = 14.1667 \end{aligned}$$

Aplicando a equação

$$Bv := m1a \cdot [(h1 - h0) - t0 \cdot (s1 - s0)] * \quad Bv = 32186.7589$$

#### Cálculo da Exergia do vapor do evaporado

Cálculo do evaporado

Dados

Atraves do balanço de massa do volume de controle temos :

Entrada LP 15 X= saída condensado Y + saída de LP 72 Z

$$Xe := 350 \cdot 1.035 * \quad Xs := 0.15 \quad Y1 := 0 \quad Y1_{\text{agua}} := 100 \quad Z1 := 1 \quad Z1s := 0.72$$

$$Xe = 362.25$$

$$Z172 := Xe \cdot \frac{Xs}{Z1s} * \quad Z172 = 75.46875 \quad \frac{\text{ton}}{\text{h}}$$

saída de condensado Y

$$Xc := 0.85 \quad Y1_{\text{agua}} := 100 \quad Z72 := Z172 \cdot 0.28 * \quad Z72 = 21.13125$$

$$Yc := Xe \cdot Xc - Z72 * \quad Yc = 286.78125 \quad \frac{\text{ton}}{\text{h}}$$

#### Exergia da água de entrada

$$\begin{aligned} h1 &:= 362.08 & s1 &:= 1.1517 & t0 &:= 298.15 & m1a &:= \frac{307.9125 \cdot 1000}{3600} * \\ h0 &:= 104.879 & s0 &:= 0.3674 & & & & \end{aligned}$$

$$m1a = 85.5313$$

Aplicando a equação

$$\text{Bag} := \text{mla} \cdot [ (h1 - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] \quad * \quad \text{Bag} = 1998.1772$$

### Exergia da água de saída

$$\begin{aligned} \text{As} &:= Z72 & \text{As} &= 21.13125 & s1 &:= 1.5808 \\ h1 &:= 524.79 & & & s0 &:= 0.3674 \\ t0 &:= 298.15 & \text{mlas} &:= \frac{\text{As} \cdot 1000}{3600} \quad * & \text{mlas} &= 5.8698 \\ h0 &:= 104.879 & & & & \end{aligned}$$

Aplicando a equação

$$\text{Bags} := \text{mlas} \cdot [ (h1 - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] \quad * \quad \text{Bags} = 341.244976$$

### Dados do Vapor do evaporado

$$\begin{aligned} P1 &:= 0.001 & P0 &:= 0.01 & r &:= 8314 \\ \text{temperatura} &- 58.7^\circ\text{C} & h1 &:= 2611 \\ \text{Vazão} &:= Yc & h0 &:= 104.879 & s1 &:= 7.948 \\ Yc &= 286.78125 & t0 &:= 298.15 & s0 &:= 0.3674 \end{aligned}$$

Aplicando a equação

$$\text{mla} := \frac{Yc \cdot 1000}{3600} \quad * \quad \text{mla} = 79.6615$$

$$\text{Bev} := \text{mla} \cdot [ (h1 - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] \quad * \quad \text{Bev} = 19593.9394$$

### Exergia do condensado (do vapor vivo)

Dados

$$\begin{aligned} \text{Vazão} &- 51 \frac{t}{h} & h1 &:= 604.49 & s1 &:= 1.7760 \\ \text{temperatura} &- 143^\circ\text{C} & h0 &:= 104.879 & s0 &:= 0.3674 \\ \text{pressão} &- 4\text{bar} & t0 &:= 298.15 & \text{mla} &:= \frac{51 \cdot 1000}{3600} \quad * & \text{mla} &= 14.166667 \end{aligned}$$

$$\text{Bc} := \text{mla} \cdot [ (h1 - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] \quad * \quad \text{Bc} = 1128.1896$$

### Exergia do condensado (do evaporado)

Dados

$$\text{Vazão} = 286.78125 \frac{\text{t}}{\text{h}} \quad h1 := 242.8 \quad s1 := 0.8059$$

$$\text{temperatura} = 58^\circ\text{C} \quad h0 := 104.879 \quad s0 = 0.3674$$

$$\text{pressão} = 1\text{bar} \quad t0 := 298.15$$

$$m1a := \frac{286.78125 \cdot 1000}{3600} * \quad m1a = 79.661458$$

$$B_{\text{cev}} := m1a \cdot [ (h1 - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] * \quad B_{\text{cev}} = 572.1465$$

### Balço de massa para o licor negro

Dados

Licor negro diluido à 15% de entrada na evaporação

Temperatura do LN  $86,5^\circ\text{C}$

Tendo os seguintes dados

Vazão de LN	54,33 ton/h
Temperatura	86,5°C

$$m1p := \frac{49 \cdot 1000}{3600} * \quad m1p = 13.611111 \quad \frac{\text{Kg}}{\text{s}}$$

$$m_a := 362.25 \cdot 0.85 * \quad m_{H2O} := m_a \quad m_a = 307.9125 \quad m_{H2O} = 307.9125$$

$$n1pC := \frac{m1p \cdot 0.338}{12} * \quad n1pC = 0.38338$$

$$n1pS := m1p \cdot \frac{0.029}{32} * \quad n1pS = 0.012335$$

$$n1pH2 := m1p \cdot \frac{0.034}{2} * \quad n1pH2 = 0.231389$$

$$n1pO2 := m1p \cdot \frac{0.36}{32} * \quad n1pO2 = 0.153125$$

$$nlpNa := mlp \cdot \frac{0.191}{23} * \quad nlpNa = 0.113031$$

$$nlpCl := mlp \cdot \frac{0.0271}{35} * \quad nlpCl = 0.010539$$

$$nlpK := mlp \cdot \frac{0.0262}{39} * \quad nlpK = 0.009144$$

$$nH2O1 := \frac{mH2O \cdot (1000)}{3600 \cdot 18} * \quad nH2O1 = 4.751736$$

Portanto nlp total é dado pela expressão

$$nlp := \sum \frac{nlp}{Mk} (Yk)$$

$$nlp_{total} := nlpC + nlpS + nlpH2 + nlpO2 + nlpNa + nlpCl + nlpK + nH2O1 *$$

$$nlp_{total} = 5.664679 \quad \frac{Kmol}{s}$$

### Exergia do Licor preto

No caso dos sólidos, a exergia da mistura é dada por

$$b^{\circ}Ms := \sum Ysk \cdot (b^{\circ}sk)$$

$$b^{\circ}MsC := \frac{nlpC \cdot (410820)}{nlp_{total}} * \quad b^{\circ}MsC = 27803.874366$$

$$b^{\circ}MsS := \frac{nlpS \cdot (598850)}{nlp_{total}} * \quad b^{\circ}MsS = 1304.020319$$

$$b^{\circ}MsH2 := \frac{nlpH2 \cdot (238490)}{nlp_{total}} * \quad b^{\circ}MsH2 = 9741.758966$$

$$b^{\circ}MsO2 := \frac{nlpO2 \cdot (3970)}{nlp_{total}} * \quad b^{\circ}MsO2 = 107.315219$$

$$b^{\circ}MsNa := \frac{nlpNa \cdot (343380)}{nlp_{total}} * \quad b^{\circ}MsNa = 6851.707466$$

$$b^{\circ}MsCl := \frac{nlpCl \cdot (163940)}{nlp_{total}} * \quad b^{\circ}MsCl = 305.003247$$

$$b^{\circ}MsK := \frac{nlpK \cdot (371520)}{nlp_{total}} * \quad b^{\circ}MsK = 599.704306$$

$$b^{\circ}M_{sH2O1} := \frac{n_{H2O1} \cdot (3120)}{n_{lptotal}} * b^{\circ}M_{sH2O1} = 2617.168073$$

**Portanto  $b^{\circ}M_{stotal}$  será:**

$$b^{\circ}M_{stotal} := b^{\circ}M_{sC} + b^{\circ}M_{sS} + b^{\circ}M_{sH2} + b^{\circ}M_{sO2} + b^{\circ}M_{sNa} + b^{\circ}M_{sCl} + b^{\circ}M_{sK} + b^{\circ}M_{sH2O1} *$$

$$b^{\circ}M_{stotal} = 49330.551962 \quad \frac{KJ}{Kmol}$$

### Cálculo da entalpia e entropia

#### Temperatura =383K

$$h_c := 223.7387$$

$$s_c := 0.6538$$

$$h_{tc} := h_c \cdot (4.186) * \quad h_{tc} = 936.570198$$

$$s_{tc} := s_c \cdot (4.186) * \quad s_{tc} = 2.736807$$

#### Temperatura entre (298-2400)K

$$h_s := 470.2484$$

$$s_s := 0.3317$$

$$h_{st} := h_s \cdot (4.186) * \quad h_{st} = 1968.459802$$

$$s_{st} := s_s \cdot (4.186) * \quad s_{st} = 1.388496$$

#### Temperatura entre (298-3000)K

$$h_{H2} := 585.0358$$

$$s_{H2} := 1.7255$$

$$h_{H2} := h_{H2} \cdot (4.186) * \quad h_{H2} = 2448.959859$$

$$s_{H2} := s_{H2} \cdot (4.186) * \quad s_{H2} = 7.222943$$

#### Temperatura entre (298-3000)K

$$h_{O2} := 1348.9608$$

$$s_{O2} := 1.9302$$

$$h_{O2} := h_{O2} \cdot (4.186) * \quad h_{O2} = 5646.749909$$

$$s_{O2} := s_{O2} \cdot (4.186) * \quad s_{O2} = 8.079817$$

#### Temperatura entre (371-1178)K

$$h_{Na} := 1226.9040$$

$$s_{Na} := 1.9498$$

$$h_{Na} := h_{Na} \cdot (4.186) * \quad h_{Na} = 5135.820144$$

$$s_{Na} := s_{Na} \cdot (4.186) * \quad s_{Na} = 8.161863$$

#### Temperatura entre (298-5000)K

$$h_{Cl} := 447.3053$$

$$s_{Cl} := 1.3204$$

$$h_{Cl} := h_{Cl} \cdot (4.186) * \quad h_{Cl} = 1872.419986$$

$$s_{Cl} := s_{Cl} \cdot (4.186) * \quad s_{Cl} = 5.527194$$

#### Temperatura entre (336.4-1100)K

$$h_k := 421.5098$$

$$s_k := 1.2446$$

$$h_k := h_k \cdot (4.186) * \quad h_k = 1764.440023$$

$$s_k := s_k \cdot (4.186) * \quad s_k = 5.209896$$

#### Temperatura entre (298-2750)K

$$h_S := 690.3273$$

$$s_S := 2.0368$$

$$h_S := h_S \cdot (4.186) * \quad h_S = 2889.710078$$

$$s_S := s_S \cdot (4.186) * \quad s_S = 8.526045$$

Então

$$\text{BkC} := \text{nlpC} \cdot [(\text{htc}) - 298.15 \cdot (\text{stc})] \quad * \quad \text{BkC} = 46.232229$$

$$\text{BkS} := \text{nlpS} \cdot [(\text{hst}) - 298.15 \cdot (\text{sts})] \quad * \quad \text{BkS} = 19.174615$$

$$\text{BkH2} := \text{nlpH2} \cdot [(\text{hH2}) - 298.15 \cdot (\text{sH2})] \quad * \quad \text{BkH2} = 68.361395$$

$$\text{BkO2} := \text{nlpO2} \cdot [(\text{hO2}) - 298.15 \cdot (\text{sO2})] \quad * \quad \text{BkO2} = 495.780838$$

$$\text{BkNa} := \text{nlpNa} \cdot [(\text{hNa}) - 298.15 \cdot (\text{sNa})] \quad * \quad \text{BkNa} = 305.451622$$

$$\text{BkCl} := \text{nlpCl} \cdot [(\text{hCl}) - 298.15 \cdot (\text{sCl})] \quad * \quad \text{BkCl} = 2.365843$$

$$\text{BkK} := \text{nlpK} \cdot [(\text{hk}) - 298.15 \cdot (\text{sk})] \quad * \quad \text{BkK} = 1.93036$$

$$\text{BkH2O} := \text{nH2O1} \cdot [(\text{hS}) - 298.15 \cdot (\text{sS})] \quad * \quad \text{BkH2O} = 1652.035242$$

$$\text{BkT} := \text{BkC} + \text{BkS} + \text{BkH2} + \text{BkO2} + \text{BkNa} + \text{BkCl} + \text{BkK} + \text{BkH2O} \quad *$$

$$\text{BkT} = 2591.332143$$

$$\text{Blp15} := \text{nlptotal} \cdot (\text{b}^\circ\text{Mstotal}) + \text{BkT} \quad * \quad \text{Blp15} = 282033.0672 \quad \text{kW}$$

### Balço de massa para o licor negro de saída da evaporação

Dados

Licor negro de saída com 72% de sólido	
Tempeatura do LN	125°C

Tendo os seguintes dados

Vazão de LN de saída a 72% sólido	54,33 ton/h
Temperatura	125°C

Dados

Atraves do balanço de massa do volume de controle temos :

Entrada LP 15 X= saída condensado Y + saída de LP 72 Z

$$Xe := 350 \cdot 1.035 \quad * \quad Xs := 0.15 \quad Y1 := 0 \quad Y1_{\text{agua}} := 100 \quad Z1 := 1 \quad Z1s := 0.72$$

$$Xe = 362.25 \quad Z172 := Xe \cdot \frac{Xs}{Z1s} \quad * \quad Z172 = 75.46875 \quad \frac{\text{ton}}{\text{h}}$$

### saída de condensado Y

$$Xc := 0.85 \quad Y1_{\text{agua}} := 100 \quad Z72 := Z172 \cdot 0.3 \quad *$$

$$Yc := Xe \cdot Xc - Z72 \quad * \quad Yc = 285.271875 \quad \frac{\text{ton}}{\text{h}}$$

$$mlp := \frac{54.33 \cdot 1000}{3600} \quad * \quad mlp = 15.091667 \quad \frac{\text{Kg}}{\text{s}}$$

$$ma := \left( mlp \cdot \frac{100}{70} \right) - mlp \quad * \quad ma = 6.467857 \quad mH2O := ma \quad mH2O = 6.467857$$

$$mas := 5.8697 \quad mH2Os := mas \quad mH2Os = 5.8697$$

$$nlpC := \frac{mlp \cdot 0.338}{12} \quad * \quad nlpC = 0.425082$$

$$nlpS := mlp \cdot \frac{0.029}{32} \quad * \quad nlpS = 0.013677$$

$$nlpH2 := mlp \cdot \frac{0.034}{2} \quad * \quad nlpH2 = 0.256558$$

$$nlpO2 := mlp \cdot \frac{0.36}{32} \quad * \quad nlpO2 = 0.169781$$

$$nlpNa := mlp \cdot \frac{0.191}{23} \quad * \quad nlpNa = 0.125326$$

$$nlpCl := mlp \cdot \frac{0.0271}{35} \quad * \quad nlpCl = 0.011685$$

$$nlpK := mlp \cdot \frac{0.0262}{39} \quad * \quad nlpK = 0.010139$$

$$nH201s := \frac{mH2Os}{18} \quad * \quad nH201s = 0.326094$$

Portanto  $nlp$  total é dado pela expressão

$$nlp := \sum_k \frac{nlp}{M_k} (Y_k)$$

$$nlp_{total} := nlp_C + nlp_S + nlp_{H_2} + nlp_{O_2} + nlp_{Na} + nlp_{Cl} + nlp_K + nH_{2O} \quad *$$

$$nlp_{total} = 1.338343 \frac{\text{Kmol}}{\text{s}}$$

### Exergia do Licor preto

No caso dos sólidos, a exergia da mistura é dada por

$$b^{\circ}Ms := \sum Y_{sk} \cdot (b^{\circ}sk)$$

$$b^{\circ}Ms_C := \frac{nlp_C \cdot (410820)}{nlp_{total}} \quad * \quad b^{\circ}Ms_C = 130483.861786$$

$$b^{\circ}Ms_S := \frac{nlp_S \cdot (598850)}{nlp_{total}} \quad * \quad b^{\circ}Ms_S = 6119.780459$$

$$b^{\circ}Ms_{H_2} := \frac{nlp_{H_2} \cdot (238490)}{nlp_{total}} \quad * \quad b^{\circ}Ms_{H_2} = 45718.17272$$

$$b^{\circ}Ms_{O_2} := \frac{nlp_{O_2} \cdot (3970)}{nlp_{total}} \quad * \quad b^{\circ}Ms_{O_2} = 503.631399$$

$$b^{\circ}Ms_{Na} := \frac{nlp_{Na} \cdot (343380)}{nlp_{total}} \quad * \quad b^{\circ}Ms_{Na} = 32155.131989$$

$$b^{\circ}Ms_{Cl} := \frac{nlp_{Cl} \cdot (163940)}{nlp_{total}} \quad * \quad b^{\circ}Ms_{Cl} = 1431.383301$$

$$b^{\circ}Ms_K := \frac{nlp_K \cdot (371520)}{nlp_{total}} \quad * \quad b^{\circ}Ms_K = 2814.418335$$

$$b^{\circ}Ms_{H_2O} := \frac{nH_{2O} \cdot (3120)}{nlp_{total}} \quad * \quad b^{\circ}Ms_{H_2O} = 760.204715$$



**Portanto  $b^{\circ}M_{\text{stotal}}$  será:**

$$b^{\circ}M_{\text{stotal}} := b^{\circ}M_{\text{sC}} + b^{\circ}M_{\text{sS}} + b^{\circ}M_{\text{sH}_2} + b^{\circ}M_{\text{sO}_2} + b^{\circ}M_{\text{sNa}} + b^{\circ}M_{\text{sCl}} + b^{\circ}M_{\text{sK}} + b^{\circ}M_{\text{sH}_2\text{O}_1\text{s}} *$$

$$b^{\circ}M_{\text{stotal}} = 219986.584704 \frac{\text{kJ}}{\text{Kmol}}$$

### **Cálculo da entalpia e entropia**

#### **Temperatura =383K**

$$h_c := 223.7387$$

$$s_c := .6538$$

$$h_{tc} := h_c \cdot (4.186) * \quad h_{tc} = 936.570198$$

$$s_{tc} := s_c \cdot (4.186) * \quad s_{tc} = 2.736807$$

#### **Temperatura entre (298-3000)K**

$$h_{H_2} := 585.0358$$

$$s_{H_2} := 1.7255$$

$$h_{H_2} := h_{H_2} \cdot (4.186) * \quad h_{H_2} = 2448.959859$$

$$s_{H_2} := s_{H_2} \cdot (4.186) * \quad s_{H_2} = 7.222943$$

#### **Temperatura entre (371-1178)K**

$$h_{Na} := 1226.9040$$

$$s_{Na} := 1.9498$$

$$h_{Na} := h_{Na} \cdot (4.186) * \quad h_{Na} = 5135.820144$$

$$s_{Na} := s_{Na} \cdot (4.186) * \quad s_{Na} = 8.161863$$

#### **Temperatura entre (336.4-1100)K**

$$h_k := 421.5098$$

$$s_k := 1.2446$$

$$h_k := h_k \cdot (4.186) * \quad h_k = 1764.440023$$

$$s_k := s_k \cdot (4.186) * \quad s_k = 5.209896$$

#### **Temperatura entre (298-2400)K**

$$h_s := 470.2484$$

$$s_s := 0.3317$$

$$h_{st} := h_s \cdot (4.186) * \quad h_{st} = 1968.459802$$

$$s_{st} := s_s \cdot (4.186) * \quad s_{st} = 1.388496$$

#### **Temperatura entre (298-3000)K**

$$h_{O_2} := 1348.9608$$

$$s_{O_2} := 1.9302$$

$$h_{O_2} := h_{O_2} \cdot (4.186) * \quad h_{O_2} = 5646.749909$$

$$s_{O_2} := s_{O_2} \cdot (4.186) * \quad s_{O_2} = 8.079817$$

#### **Temperatura entre (298-5000)K**

$$h_{Cl} := 447.3053$$

$$s_{Cl} := 1.3204$$

$$h_{Cl} := h_{Cl} \cdot (4.186) * \quad h_{Cl} = 1872.419986$$

$$s_{Cl} := s_{Cl} \cdot (4.186) * \quad s_{Cl} = 5.527194$$

#### **Temperatura entre (298-2750)K**

$$h_S := 690.3273$$

$$s_S := 2.0368$$

$$h_S := h_S \cdot (4.186) * \quad h_S = 2889.710078$$

$$s_S := s_S \cdot (4.186) * \quad s_S = 8.526045$$

Então

$$\text{BkC} := \text{nlpC} \cdot [(\text{htc}) - 298.15 \cdot (\text{stc})] \quad * \quad \text{BkC} = 51.261163$$

$$\text{BkS} := \text{nlpS} \cdot [(\text{hst}) - 298.15 \cdot (\text{sts})] \quad * \quad \text{BkS} = 21.260343$$

$$\text{BkH2} := \text{nlpH2} \cdot [(\text{hH2}) - 298.15 \cdot (\text{sH2})] \quad * \quad \text{BkH2} = 75.797441$$

$$\text{BkO2} := \text{nlpO2} \cdot [(\text{hO2}) - 298.15 \cdot (\text{sO2})] \quad * \quad \text{BkO2} = 549.709651$$

$$\text{BkNa} := \text{nlpNa} \cdot [(\text{hNa}) - 298.15 \cdot (\text{sNa})] \quad * \quad \text{BkNa} = 338.677277$$

$$\text{BkCl} := \text{nlpCl} \cdot [(\text{hCl}) - 298.15 \cdot (\text{sCl})] \quad * \quad \text{BkCl} = 2.623189$$

$$\text{BkK} := \text{nlpK} \cdot [(\text{hk}) - 298.15 \cdot (\text{sk})] \quad * \quad \text{BkK} = 2.140336$$

$$\text{BkH2Os} := \text{nH2O1s} \cdot [(\text{hS}) - 298.15 \cdot (\text{sS})] \quad * \quad \text{BkH2Os} = 113.373197$$

$$\text{BkTs} := \text{BkC} + \text{BkS} + \text{BkH2} + \text{BkO2} + \text{BkNa} + \text{BkCl} + \text{BkK} + \text{BkH2Os} \quad *$$

$$\text{BkTs} = 1154.842598$$

$$\text{Blp72} := \text{nlptotal} \cdot (\text{b}^\circ\text{Mstotal}) + \text{BkTs} \quad *$$

$$\text{Blp72} = 295572.350661 \quad \text{kW}$$

**Potência elétrica utilizada :**

$$\text{Bele} := 1983.5 \cdot 0.735499 \quad *$$

$$\text{Bele} = 1458.862267 \quad \text{kW}$$

$$\text{Bag2} := \text{Bag} - \text{Bags} \quad * \quad \text{Bag2} = 1656.932238$$

**Cálculo da Eficiência Exergética**

$$\text{Bc} = 1128.189558 \quad \text{Bags} = 341.244976$$

$$\text{Bev} = 19593.939362 \quad \text{Bag} = 1998.177214$$

$$\text{Bcev} = 572.146518 \quad \text{Bag2} = 1656.932238$$

$$\text{Bv} = 32186.758892$$

$$\text{Blp15} = 282033.067168 \quad \text{Bele} = 1458.862267$$

$$\text{Blp72} = 295572.350661$$

$$y := \frac{(\text{Blp72} - \text{Blp15})}{\text{Bv} - (\text{Bc} + \text{Bcev}) + \text{Bele}} \quad * \quad y = 42.4\%$$

**Irreversibilidade**

$$I := (\text{Blp72} + \text{Blp15}) - (\text{Bc} + \text{Bcev} + \text{Bv} + \text{Bele}) \quad *$$

## Apêndice 4

### Cálculo exerético da evaporação 700 ton

#### Cálculo da Exergia do vapor vivo

Dados do Vapor

$$\begin{array}{lll}
 \text{pressão} - 4.\text{bar} & h_{1v} := 2742 & s_1 := 1.592 \\
 \text{temperatura} - 150^\circ\text{C} & h_0 := 104.879 & s_0 := 0.3674 \\
 \text{Vazão} - 46 \frac{\text{t}}{\text{h}} & t_0 := 298.15 & m_{lav} := \frac{46 \cdot 1000}{3600} *
 \end{array}$$

Aplicando a equação

$$B_v := m_{lav} \cdot [ (h_{1v} - h_0) - t_0 \cdot (s_1 - s_0) ] * \quad m_{lav} = 12.7778$$

$$B_v = 29031.1943$$

#### Cálculo da Exergia do evaporado

Cálculo do evaporado

Dados

Atraves do balanço de massa do volume de controle temos:

Entrada LP 15 X= saída condensado Y + saída de LP 72 Z

$$X_e := 280 \cdot 1.035 * \quad X_s := 0.15 \quad Y_1 := 0 \quad Y_{\text{lagua}} := 100 \quad Z_1 := 1 \quad Z_{1s} := 0.72$$

$$\begin{array}{lll}
 X_e = 289.8000 & X_{s1} := 0.142 & \\
 Z_{172} := X_e \cdot \frac{X_s}{Z_{1s}} * & Z_{172} = 60.375 \frac{\text{ton}}{\text{h}} & At := \frac{X_e \cdot 1000}{3600} * \\
 & & At = 80.5
 \end{array}$$

#### saída de condensado Y

$$\begin{array}{lll}
 X_c := 0.85 & Y_{\text{lagua}} := 100 & Z_{72} := Z_{172} \cdot 0.28 * \quad Z_{172s} := \frac{Z_{172} \cdot 1000}{3600} * \\
 Y_c := X_e \cdot X_c - Z_{72} * & Y_c = 229.425 \frac{\text{ton}}{\text{h}} & Z_{72} = 16.905 \quad Z_{172s} = 16.770833
 \end{array}$$

**Exergia da água de entrada**

$$Ae := Xe \cdot 0.85 \quad * \quad Ae = 246.33 \quad h0 := 104.879 \quad s1 := 1.1517$$

$$hle := 362.08 \quad t0 := 298.15 \quad s0 := 0.3674$$

$$m1ae := \frac{Ae \cdot 1000}{3600} \quad * \quad m1ae = 68.425$$

Aplicando a equação

$$Bag := m1ae \cdot [ (hle - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] \quad *$$

$$Bag = 1598.5418$$

$$As := Z72 \quad As = 16.905 \quad h1s := 524.79 \quad s1 := 1.5808$$

$$h0 := 104.879 \quad s0 := 0.3674$$

$$t0 := 298.15 \quad m1a := \frac{As \cdot 1000}{3600} \quad * \quad m1a = 4.6958$$

Aplicando a equação

$$Bags := m1a \cdot [ (h1s - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] \quad *$$

$$Bags = 272.995981$$

$$P1 := 0.001 \quad P0 := 0.01 \quad r := 8314$$

$$\text{temperatura} = 58.7^\circ\text{C} \quad h1 := 2611$$

$$\text{Vazão} := Yc \quad h0 := 104.879 \quad s1 := 7.948$$

$$Yc = 229.425 \quad t0 := 298.15 \quad s0 := 0.3674$$

**Aplicando a equação**

$$m1a := \frac{Yc \cdot 1000}{3600} \quad * \quad m1a = 63.7292$$

$$Bev := m1a \cdot [ (h1 - h0) - t0 \cdot (s1 - s0) ] \quad *$$

$$Bev = 15675.1515$$

**Exergia do condensado (vapor vivo)****Dados**

$$\begin{aligned} \text{Vazão} &= 46 \frac{\text{t}}{\text{h}} & h_{1c} &:= 604.49 & s_1 &:= 1.7760 \\ \text{temperatura} &= 143^\circ\text{C} & h_0 &:= 104.879 & s_0 &= 0.3674 \\ \text{pressão} &= 4\text{bar} & t_0 &:= 298.15 \end{aligned}$$

$$m_{1a} := \frac{46 \cdot 1000}{3600} * \quad m_{1a} = 12.777778$$

$$B_c := m_{1a} \cdot [ (h_{1c} - h_0) - t_0 \cdot (s_1 - s_0) ] * \quad B_c = 1017.5827$$

**Exergia do condensado (evaporado)****Dados**

$$\begin{aligned} \text{Vazão} &= 286.78125 \frac{\text{t}}{\text{h}} & h_1 &:= 242.8 & s_1 &:= 0.8059 & h_0 &:= 104.879 \\ \text{temperatura} &= 58^\circ\text{C} & s_0 &= 0.3674 & t_0 &:= 298.15 \\ \text{pressão} &= 1\text{bar} & m_{1a} &:= \frac{Y_c \cdot 1000}{3600} * & m_{1a} &= 63.729167 \end{aligned}$$

$$B_{ce} := m_{1a} \cdot [ (h_1 - h_0) - t_0 \cdot (s_1 - s_0) ] * \quad B_{ce} = 457.7172$$

**Balço de massa para o licor negro****Dados**

Licor negro diluído à 15% de entrada na evaporação  
Temperatura do LN 86,5°C

Tendo os seguintes dados

$$Q_{ln1} := X_e \cdot X_{s1} *$$

$$Q_{ln1} = 41.1516$$

$$Q_{ln} := X_e \cdot X_s *$$

$$Q_{ln} = 43.47$$

Vazão de LN 43,47 ton/h  
Temperatura 86,5°C

Tabela 5.11 – Composição química do licor preto

Composição química do combustível	
Orgânicos (% PESO)	Inorgânicos (% PESO)
C – 33,8	Cl – 2,71
H <sub>2</sub> – 3,4	K – 2,62
S – 2,9	Na – 19,1
O <sub>2</sub> – 36	

$$mlp := \frac{Q_{lnl} \cdot 1000}{3600} * \quad mlp = 11.431 \quad \frac{Kg}{s}$$

$$ma := 246.33 \cdot 0.85 * \quad ma = 209.3805 \quad mH2O := ma \quad mH2O = 209.3805$$

$$nlpC := \frac{mlp \cdot 0.338}{12} * \quad nlpC = 0.321973$$

$$nlpS := mlp \cdot \frac{0.029}{32} * \quad nlpS = 0.010359$$

$$nlpH2 := mlp \cdot \frac{0.034}{2} * \quad nlpH2 = 0.194327$$

$$nlpO2 := mlp \cdot \frac{0.36}{32} * \quad nlpO2 = 0.128599$$

$$nlpNa := mlp \cdot \frac{0.191}{23} * \quad nlpNa = 0.094927$$

$$nlpCl := mlp \cdot \frac{0.0271}{35} * \quad nlpCl = 0.008851$$

$$nlpK := mlp \cdot \frac{0.0262}{39} * \quad nlpK = 0.007679$$

$$nH2O1 := \frac{mH2O \cdot (1000)}{3600 \cdot 24 \cdot 18} * \quad nH2O1 = 0.134633$$

Portanto nlp total é dado pela expressão

$$nlp := \sum \frac{nlp}{Mk} (Yk)$$

$$nlptotal := nlpC + nlpS + nlpH2 + nlpO2 + nlpNa + nlpCl + nlpK + nH2O1 *$$

$$nlptotal = 0.901348 \quad \frac{\text{Kmol}}{\text{s}}$$

### Exergia do Licor preto

No caso dos sólidos, a exergia da mistura é dada por

$$b^{\circ}Ms := \sum Ysk \cdot (b^{\circ}sk)$$

$$b^{\circ}MsC := \frac{nlpC \cdot (410820)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}MsC = 146750.230203$$

$$b^{\circ}MsS := \frac{nlpS \cdot (598850)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}MsS = 6882.684026$$

$$b^{\circ}MsH2 := \frac{nlpH2 \cdot (238490)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}MsH2 = 51417.487797$$

$$b^{\circ}MsO2 := \frac{nlpO2 \cdot (3970)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}MsO2 = 566.415055$$

$$b^{\circ}MsNa := \frac{nlpNa \cdot (343380)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}MsNa = 36163.652401$$

$$b^{\circ}MsCl := \frac{nlpCl \cdot (163940)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}MsCl = 1609.822288$$

$$b^{\circ}MsK := \frac{nlpK \cdot (371520)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}MsK = 3165.269122$$

$$b^{\circ}MsH2O1 := \frac{nH2O1 \cdot (3120)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}MsH2O1 = 466.02811$$

Portanto b<sup>o</sup>Mstotal será:

$$b^{\circ}Mstotal := b^{\circ}MsC + b^{\circ}MsS + b^{\circ}MsH2 + b^{\circ}MsO2 + b^{\circ}MsNa + b^{\circ}MsCl + b^{\circ}MsK + b^{\circ}MsH2O1 *$$

$$b^{\circ}Mstotal = 247021.589002 \quad \frac{\text{KJ}}{\text{Kmol}}$$

## Cálculo da entalpia e entropia

### Temperatura =383K

$$hc := 223.7387$$

$$sc := .6538$$

$$htc := hc \cdot (4.186) * \quad htc = 936.570198$$

$$stc := sc \cdot (4.186) * \quad stc = 2.736807$$

### Temperatura entre (298-2400)K

$$hs := 470.2484$$

$$ss := 0.3317$$

$$hst := hs \cdot (4.186) * \quad hst = 1968.459802$$

$$sts := ss \cdot (4.186) * \quad sts = 1.388496$$

### Temperatura entre (298-3000)K

$$hH2 := 585.0358$$

$$sH2 := 1.7255$$

$$hH2 := hH2 \cdot (4.186) * \quad hH2 = 2448.959859$$

$$sH2 := sH2 \cdot (4.186) * \quad sH2 = 7.222943$$

### Temperatura entre (298-3000)K

$$hO2 := 1348.9608$$

$$sO2 := 1.9302$$

$$hO2 := hO2 \cdot (4.186) * \quad hO2 = 5646.749909$$

$$sO2 := sO2 \cdot (4.186) * \quad sO2 = 8.079817$$

### Temperatura entre (371-1178)K

$$hNa := 1226.9040$$

$$sNa := 1.9498$$

$$hNa := hNa \cdot (4.186) * \quad hNa = 5135.820144$$

$$sNa := sNa \cdot (4.186) * \quad sNa = 8.161863$$

### Temperatura entre (298-5000)K

$$hCl := 447.3053$$

$$sCl := 1.3204$$

$$hCl := hCl \cdot (4.186) * \quad hCl = 1872.419986$$

$$sCl := sCl \cdot (4.186) * \quad sCl = 5.527194$$

### Temperatura entre (336.4-1100)K

$$hk := 421.5098$$

$$sk := 1.2446$$

$$hk := hk \cdot (4.186) * \quad hk = 1764.440023$$

$$sk := sk \cdot (4.186) * \quad sk = 5.209896$$

### Temperatura entre (298-2750)K

$$hS := 690.3273$$

$$sS := 2.0368$$

$$hS := hS \cdot (4.186) * \quad hS = 2889.710078$$

$$sS := sS \cdot (4.186) * \quad sS = 8.526045$$

Então

$$BkC := nlpC \cdot [ (htc) - 298.15 \cdot (stc) ] *$$

$$BkC = 38.827147$$

$$BkS := nlpS \cdot [ (hst) - 298.15 \cdot (sts) ] *$$

$$BkS = 16.103389$$

$$BkH2 := nlpH2 \cdot [ (hH2) - 298.15 \cdot (sH2) ] *$$

$$BkH2 = 57.411853$$



$$\text{BkO2} := \text{nlpO2} \cdot [ (\text{hO2}) - 298.15 \cdot (\text{sO2}) ] * \quad \text{BkO2} = 416.370913$$

$$\text{BkNa} := \text{nlpNa} \cdot [ (\text{hNa}) - 298.15 \cdot (\text{sNa}) ] * \quad \text{BkNa} = 256.526999$$

$$\text{BkCl} := \text{nlpCl} \cdot [ (\text{hCl}) - 298.15 \cdot (\text{sCl}) ] * \quad \text{BkCl} = 1.986903$$

$$\text{BkK} := \text{nlpK} \cdot [ (\text{hK}) - 298.15 \cdot (\text{sK}) ] * \quad \text{BkK} = 1.621172$$

$$\text{BkH2O} := \text{nH2O1} \cdot [ (\text{hS}) - 298.15 \cdot (\text{sS}) ] * \quad \text{BkH2O} = 46.807665$$

$$\text{BkT} := \text{BkC} + \text{BkS} + \text{BkH2} + \text{BkO2} + \text{BkNa} + \text{BkCl} + \text{BkK} + \text{BkH2O} *$$

$$\text{BkT} = 835.65604$$

$$\text{Blp15} := \text{nlptotal} \cdot (\text{b}^\circ\text{Mstotal}) + \text{BkT} *$$

$$\text{Blp15} = 223488.0541 \quad \text{kW}$$

### Balço de massa para o licor negro de saída da evaporação

Dados

Licor negro de saída com 72% de sólido

Tempeatura do LN      125°C

Tendo os seguintes dados

Vazão de LN de saída a 72% sólido	43,47 ton/h
Temperatura	125°C

A composição do licor negro foi utilizado da mesma Tabela 5.11

$$mlp := \frac{Q_{ln} \cdot 1000}{3600} * \quad mlp = 12.075 \quad \frac{Kg}{s}$$

$$ma := 246.33 \cdot 0.85 * \quad ma = 209.3805 \quad mH2O := ma \quad mH2O = 209.3805$$

$$nlpC := \frac{mlp \cdot 0.338}{12} * \quad nlpC = 0.340112$$

$$nlpS := mlp \cdot \frac{0.029}{32} * \quad nlpS = 0.010943$$

$$nlpH2 := mlp \cdot \frac{0.034}{2} * \quad nlpH2 = 0.205275$$

$$nlpO2 := mlp \cdot \frac{0.36}{32} * \quad nlpO2 = 0.135844$$

$$nlpNa := mlp \cdot \frac{0.191}{23} * \quad nlpNa = 0.100275$$

$$nlpCl := mlp \cdot \frac{0.0271}{35} * \quad nlpCl = 0.009349$$

$$nlpK := mlp \cdot \frac{0.0262}{39} * \quad nlpK = 0.008112$$

$$nH2O1 := \frac{mH2O \cdot (1000)}{3600 \cdot 24 \cdot 18} * \quad nH2O1 = 0.134633$$

Portanto nlp total é dado pela expressão

$$nlp := \sum_k \frac{nlp}{Mk} (Yk)$$

$$nlp_{total} := nlpC + nlpS + nlpH2 + nlpO2 + nlpNa + nlpCl + nlpK + nH2O1 *$$

$$nlp_{total} = 0.944543 \quad \frac{Kmol}{s}$$

### Exergia do Licor preto

No caso dos sólidos, a exergia da mistura é dada por

$$b^{\circ}Ms := \sum Y_{sk} \cdot (b^{\circ}sk)$$

$$b^{\circ}M_{sC} := \frac{nlpC \cdot (410820)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}M_{sC} = 147928.67328$$

$$b^{\circ}M_{sS} := \frac{nlpS \cdot (598850)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}M_{sS} = 6937.953795$$

$$b^{\circ}M_{sH2} := \frac{nlpH2 \cdot (238490)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}M_{sH2} = 51830.383793$$

$$b^{\circ}M_{sO2} := \frac{nlpO2 \cdot (3970)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}M_{sO2} = 570.963517$$

$$b^{\circ}M_{sNa} := \frac{nlpNa \cdot (343380)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}M_{sNa} = 36454.056074$$

$$b^{\circ}M_{sCl} := \frac{nlpCl \cdot (163940)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}M_{sCl} = 1622.749586$$

$$b^{\circ}M_{sK} := \frac{nlpK \cdot (371520)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}M_{sK} = 3190.687068$$

$$b^{\circ}M_{sH2O1} := \frac{nH2O1 \cdot (3120)}{nlptotal} * \quad b^{\circ}M_{sH2O1} = 444.716015$$

**Portanto  $b^{\circ}M_{stotal}$  será :**

$$b^{\circ}M_{stotal} := b^{\circ}M_{sC} + b^{\circ}M_{sS} + b^{\circ}M_{sH2} + b^{\circ}M_{sO2} + b^{\circ}M_{sNa} + b^{\circ}M_{sCl} + b^{\circ}M_{sK} + b^{\circ}M_{sH2O1} *$$

$$b^{\circ}M_{stotal} = 248980.183127 \quad \frac{KJ}{Kmol}$$

### **Cálculo da entalpia e entropia**

**Temperatura = 383K**

$$hc := 223.7387$$

$$sc := .6538$$

$$htc := hc \cdot (4.186) * \quad htc = 936.570198$$

$$stc := sc \cdot (4.186) * \quad stc = 2.736807$$

**Temperatura entre (298-2400)K**

$$hs := 470.2484$$

$$ss := 0.3317$$

$$hst := hs \cdot (4.186) * \quad hst = 1968.459802$$

$$sts := ss \cdot (4.186) * \quad sts = 1.388496$$

**Temperatura entre (298-3000)K**

$$h_{H2} := 585.0358$$

$$s_{H2} := 1.7255$$

$$h_{H2} := h_{H2} \cdot (4.186) \quad * \quad h_{H2} = 2448.959859$$

$$s_{H2} := s_{H2} \cdot (4.186) \quad * \quad s_{H2} = 7.222943$$

**Temperatura entre (371-1178)K**

$$h_{Na} := 1226.9040$$

$$s_{Na} := 1.9498$$

$$h_{Na} := h_{Na} \cdot (4.186) \quad * \quad h_{Na} = 5135.820144$$

$$s_{Na} := s_{Na} \cdot (4.186) \quad * \quad s_{Na} = 8.161863$$

**Temperatura entre (298-5000)K**

$$h_{Cl} := 447.3053$$

$$s_{Cl} := 1.3204$$

$$h_{Cl} := h_{Cl} \cdot (4.186) \quad * \quad h_{Cl} = 1872.419986$$

$$s_{Cl} := s_{Cl} \cdot (4.186) \quad * \quad s_{Cl} = 5.527194$$

Então

$$BkC := nlpC \cdot [ (htc) - 298.15 \cdot (stc) ] \quad *$$

$$BkC = 41.014592$$

$$BkS := nlpS \cdot [ (hst) - 298.15 \cdot (sts) ] \quad *$$

$$BkS = 17.010622$$

$$BkH2 := nlpH2 \cdot [ (hH2) - 298.15 \cdot (sH2) ] \quad *$$

$$BkH2 = 60.646324$$

$$BkO2 := nlpO2 \cdot [ (hO2) - 298.15 \cdot (sO2) ] \quad *$$

$$BkO2 = 439.828429$$

$$BkNa := nlpNa \cdot [ (hNa) - 298.15 \cdot (sNa) ] \quad *$$

$$BkNa = 270.979224$$

$$BkCl := nlpCl \cdot [ (hCl) - 298.15 \cdot (sCl) ] \quad *$$

$$BkCl = 2.098841$$

$$BkK := nlpK \cdot [ (hk) - 298.15 \cdot (sk) ] \quad *$$

$$BkK = 1.712505$$

$$BkH2O := nH2O1 \cdot [ (hS) - 298.15 \cdot (sS) ] \quad *$$

$$BkH2O = 46.807665$$

$$BkT := BkC + BkS + BkH2 + BkO2 + BkNa + BkCl + BkK + BkH2O \quad *$$

$$BkT = 880.098202$$

**Temperatura entre (298-3000)K**

$$h_{O2} := 1348.9608$$

$$s_{O2} := 1.9302$$

$$h_{O2} := h_{O2} \cdot (4.186) \quad * \quad h_{O2} = 5646.749909$$

$$s_{O2} := s_{O2} \cdot (4.186) \quad * \quad s_{O2} = 8.079817$$

**Temperatura entre (336.4-1100)K**

$$h_k := 421.5098$$

$$s_k := 1.2446$$

$$h_k := h_k \cdot (4.186) \quad * \quad h_k = 1764.440023$$

$$s_k := s_k \cdot (4.186) \quad * \quad s_k = 5.209896$$

**Temperatura entre (298-2750)K**

$$h_S := 690.3273$$

$$s_S := 2.0368$$

$$h_S := h_S \cdot (4.186) \quad * \quad h_S = 2889.710078$$

$$s_S := s_S \cdot (4.186) \quad * \quad s_S = 8.526045$$

$$Blp := nlptotal \cdot (b^{\circ}Mstotal) + BkT \quad *$$

$$Blp = 236052.6284 \quad KW$$

**Potencia elétrica utilizada :**

$$Bele := 1731 \cdot 0.735499 \quad *$$

$$Bele = 1273.148769 \quad kW$$

### **Cálculo da Eficiência Exergética**

$$Bc = 1017.582739$$

$$Bags = 272.995981$$

$$Bev = 15675.151489$$

$$Bag = 1598.541771$$

$$Bcev = 457.717214$$

$$Bele = 1273.148769$$

$$Bv = 29031.194294$$

$$Blp15 = 223488.054136$$

$$Blp = 236052.628389$$

$$yf := \frac{(Blp - Blp15)}{Bv - (Bc + Bcev) + Bele} \quad * \quad yf = 43.6\%$$

**Irreversibilidade**

$$I := (Blp + Blp15) - (Bv + Bc + Bcev + Bele) \quad *$$

$$I = 427761.039509 \quad KW$$