

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

**Haroldo Marinho dos Reis**

**Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção  
do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose**

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

**Área de Concentração: Conversão de Energia.**

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

**Outubro de 2013  
Itajubá-MG**

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

**Haroldo Marinho dos Reis**

**Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção  
do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 01 de Outubro de 2013, conferindo ao autor o título de ***Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica.***

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Rogério José da Silva (Orientador) – IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Aldo Ramos Santos - UNISANTA

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

Prof. Dr. Genésio José Menon - IEM/UNIFEI

**Itajubá – MG  
2013**

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

R375a

Reis, Haroldo Marinho do

Análise exergética e ambiental do processo de obtenção  
do licor de cozimento Kraft para extração de celulose / Haroldo Marinho  
dos Reis. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2013.

140 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Exergia. 2. Celulose. 3. Licor de cozimento. I. Silva, Rogério  
José, orient. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

## ***Dedicatória***

*A minha esposa Beth , meu querido filho Pedro Henrique, meus pais Ivone e Francisco e minhas irmãs Valéria e Olga.*

*“Viver é como andar de bicicleta: É preciso estar em constante movimento para manter o equilíbrio.”*

*Albert Einstein.*

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Rogério pelo seu apoio em todos os momentos do curso, atuando como orientador, conselheiro, professor e principalmente como amigo.

Aos professores do IEM da UNIFEI, em especial ao Prof. Dr. Sandro Metrevelle e aos amigos do curso Fábio (Tuba), Fagner, Túlio, Gaylor, Martha, Damasceno e tanto outros.

Aos meus amigos do SENAI Theobaldo De Nigris , Ricardo Toucini, Osni, Eder (Bob), Célio Robusti, Ricardo Cuenca, Erica Cifuentes, Paula (Marmota), Paulo Dragoni, ao diretor Prof. Manoel Manteigas e em especial o meu eterno agradecimento à Maristela Cherubin pelo apoio incondicional para a realização desse mestrado.

Agradeço a meus amigos da Suzano Papel e Celulose: Adilson (Magrão), André (Cruz) , Moramad (Turco), Anderson (Pezão), Alexandre Monagatti (Mona), Carlos Eduardo (Capota) e Robson Rugai e ao Sr. Geraldo Simão e Eduardo Alexandre Agnoletti pelo apoio e liberação do trabalho para a realização do curso.

Ao meu grande amigo e irmão de coração Julio Cesar Ferreira Macedo pela amizade, companheirismo e pelas boas e divertidas conversas durante as viagens, pelo excelente vinho servido durante a elaboração dos artigos, pelas apresentações nos congressos. Agradeço minha amiga Patricia (Pati) pelas boas conversas e pelo patrocínio dos bolos de maçã que contribuíram para fortalecer as viagens até Itajubá.

Aos meus familiares que entenderam a ausência nos finais de semana. Agradeço a minha mãe Ivone pelo seu apoio, carinho, compreensão e incentivo eterno aos estudos e que junto ao meu pai Francisco que me ensinaram a ter equilíbrio para viver de maneira justa, humilde e honesta. As minhas irmãs Valéria e Olga, minha sobrinha Leticia e meus amigos Geronço (tio Gê) e Antonio Agra Nobre (Tonho) pelo apoio no AutoCad.

Em especial a minha amada esposa Beth (Nega) e meu filho Pedro Henrique pelo incansável apoio, compreensão, paciência durante esse longo período. Sem o apoio de vocês eu não conseguiria. Amo vocês.

Agradeço também a Volkswagen por ter fabricado o Polo Sedan que aguentou rodar rolando muito rock de São Paulo à Itajubá só parando para abastecer.

E finalmente ao Grande Mestre do Universo, sem ELE nada seria possível.

## **Resumo**

**REIS, H. M. dos (2013)**, *Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para a Extração de Celulose*, Itajubá, 2013 159p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

A indústria de extração de celulose branqueada pelo método químico *kraft* está com um forte crescimento no Brasil devido as condições favoráveis de implantação das fábricas em território brasileiro, a qualidade da polpa obtida, além do valor agregado da polpa obtida pelo processo. Porém, tem-se grandes desafios para otimizar os recursos energéticos e avançar ainda mais na preservação ambiental. Para a extração da celulose da madeira é utilizada uma solução contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). Essa solução é conhecida na indústria de celulose como licor de cozimento ou licor branco. Para manter a viabilidade econômica e ambiental do processo de extração de celulose *kraft*, o licor preto gerado pelo processo de extração de celulose nos digestores é utilizado como combustível na caldeira de recuperação química obtendo-se assim o licor verde que é convertido em licor de cozimento. O presente estudo tem como objetivo efetuar a análise da eficiência das etapas processuais com base na segunda lei da termodinâmica, análise exergética, envolvidas no processo de obtenção do licor de cozimento através da conversão do licor verde. O estudo foi realizado em uma planta de recuperação química de uma empresa de extração de celulose situada no estado de São Paulo, sendo considerado desde a obtenção do licor verde na caldeira de recuperação, a reação de caustificação do licor verde e a calcinação da lama de carbonato de cálcio no forno rotativo de cal.

### **Palavras-chave:**

Exergia, caustificação, celulose, licor de cozimento.

## **Abstract**

**REIS, H. M. dos (2013)**, *Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para a Extração de Celulose*, Itajubá, 2013 159p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

The extraction industry of bleached kraft chemical method is with a strong growth in Brazil due to the favorable conditions of deployment of factories in Brazil, the quality of the pulp obtained in addition to the value of the pulp obtained by the process but still have major challenges for optimizing energy resources and further advance environmental preservation. For the extraction of cellulose from wood using a solution containing sodium hydroxide (NaOH) and sodium sulphide (Na<sub>2</sub>S). This solution, known in the industry as pulp cooking liquor or white liquor. To maintain the economic and environmental viability of the extraction process of kraft pulp, black liquor generated by the extraction process in pulp digesters and used as fuel in chemical recovery boiler thus obtaining green liquor which is converted into liquor cooking. This study aims to perform the analysis of the efficiency of the procedural steps based on the second law of termodinamics, exergy analysis, involved in the process of obtaining the cooking liquor by converting green liquor. The study was conducted in a chemical recovery plant of a company extracting pulp mill located in São Paulo, considered since getting the green liquor in the recovery boiler, the reaction caustification green liquor and calcination of carbonate mud calcium rotary kiln lime.

### **Keywords:**

Exergy, caustification, cellulose, white liquor.

# Sumário

<i>Lista de Figuras</i>	<i>iv</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>vii</i>
<i>Simbologia</i>	<i>ix</i>
<i>Letras Latinas</i>	<i>ix</i>
<i>Abreviaturas e Siglas</i>	<i>xi</i>
<b>Capítulo 1</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2</b>	<b>4</b>
<b>EXTRAÇÃO DE CELULOSE</b>	<b>4</b>
2.1 PANORAMA DO SETOR	4
2.2 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE CELULOSE	8
2.3 PROCESSO QUÍMICO KRAFT	13
2.3.1 LINHA DE FIBRAS	15
2.3.1.1 PÁTIO DE MADEIRA	15
2.3.1.2 DIGESTORES	17
2.3.1.3 LAVAGEM, DEPURAÇÃO E DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO	19
2.3.1.4 BRANQUEAMENTO	21
2.3.1.5 DESAGUAMENTO E SECAGEM	23
2.3.2 RECUPERAÇÃO E UTILIDADES	25
2.3.2.1 EVAPORAÇÃO DE MÚLTIPLOS EFEITOS	27
2.3.2.2 CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO	29
2.3.2.3 CAUSTIFICAÇÃO E FORNO DE CAL	31
2.3.2.4 DISTRIBUIÇÃO DE VAPOR	37
2.3.2.5 TRATAMENTO DE ÁGUA	38
2.3.4 CONTROLE AMBIENTAL	44
2.3.4.1 TRATAMENTO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS	44
2.3.4.2 TRATAMENTO DOS EFLUENTES PARTICULADOS	46
2.3.4.3 TRATAMENTO DOS EFLUENTES GASOSOS	47
<b>Capítulo 3</b>	<b>57</b>
<b>EXERGIA</b>	<b>57</b>
3.1 INTRODUÇÃO	57

3.2	ANÁLISE EXERGÉTICA	58
3.2.1	COMPONENTES DA EXERGIA	58
3.2.1.1	EXERGIA CINÉTICA E POTENCIAL	59
3.2.1.2	EXERGIA FÍSICA	60
3.2.1.3	EXERGIA QUÍMICA	60
3.3	EFICIÊNCIA EXERGÉTICA	61
3.4	ANÁLISE EXERGÉTICA DO PROCESSO	62
3.5	OBTENÇÃO DO LICOR VERDE BRUTO	64
3.5.1	TANQUE DE DISSOLUÇÃO DO MATERIAL FUNDIDO	64
3.5.1.1	EXERGIA DO MATERIAL FUNDIDO (SMELT)	64
3.5.1.2	EXERGIA DO LICOR BRANCO FRACO (LBF)	67
3.5.1.3	EXERGIA DOS GASES DE EXAUSTÃO	68
3.5.1.4	EXERGIA DO LICOR VERDE BRUTO (LVB)	70
3.6	PREPARAÇÃO DO LICOR DE COZIMENTO	71
3.6.1	PROCESSO DE FILTRAÇÃO DO LICOR VERDE (FILTRO K-7)	72
3.6.1.2	EXERGIA DAS IMPUREZAS (DREGS)	73
3.6.2	EXERGIA DA REAÇÃO DE CAUSTIFICAÇÃO (REATOR SLAKER)	74
3.6.2.1	EXERGIA DA CAL (ÓXIDO DE CÁLCIO)	75
3.6.2.2	EXERGIA DAS IMPUREZAS (GRITS)	76
3.6.2.3	EXERGIA DO LICOR DE COZIMENTO FILTRADO	78
3.6.2.4	EXERGIA DA LAMA DE CARBONATO DE CÁLCIO (LAMA DE CAL)	79
3.7	PROCESSO DE OBTENÇÃO DA CAL CALCINADA	81
3.7.1	EXERGIA DO COMBUSTÍVEL (GÁS NATURAL)	81
3.7.2	EXERGIA DOS GASES DE COMBUSTÃO	83
3.8	PRECIPITADOR ELETROSTÁTICO	85
3.9	LAVADOR DE GASES	86
	<b>Capítulo 4</b>	<b>87</b>
	<b>ANÁLISE AMBIENTAL DO CICLO DE PREPARAÇÃO DO LICOR DE COZIMENTO</b>	<b>87</b>
4.1	EMISSÕES NA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO	87
4.1.1	TANQUE DE DISSOLUÇÃO DO MATERIAL FUNDIDO	88
4.2	EMISSÕES NA CAUSTIFICAÇÃO	90
4.2.1	DREGS E GRITS	91
4.2.2	MATERIAL PARTICULADO	98
	<b>Capítulo 5</b>	<b>101</b>
	<b>RESULTADOS</b>	<b>101</b>
5.1	EXERGIA DO LICOR VERDE BRUTO	101

5.2 EXERGIA DO LICOR DE COZIMENTO	104
5.3 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA CAL CALCINADA	107
5.4 RESÍDUOS AMBIENTAIS	113
<b>Capítulo 6</b>	<b>117</b>
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	117
6.1 CONCLUSÃO	117
6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
<b>Apendice</b>	<b>128</b>

## Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Extração de celulose nas últimas décadas.</i>	5
<i>Figura 2 -Área de plantio florestal no Brasil por gênero em 2011 .</i>	6
<i>Figura 3- Histórico do plantio florestal no Brasil .</i>	7
<i>Figura 4 - Plantio florestal de Eucalipto.</i>	7
<i>Figura 5 - Espécie de madeira para extração de fibra longa e curta.</i>	9
<i>Figura 6 -Microscopia da fibra extraída do Pinus e do Eucalipto.</i>	9
<i>Figura 7 - Composição química entre folhosas e coníferas .</i>	10
<i>Figura 8 –Processo de extração de celulose mecânico - TGW</i>	11
<i>Figura 9 – Diagrama do Processo de extração de celulose Quimi-Termo-Mecânico.</i>	12
<i>Figura 10 - Detalhe do digestor e do desfibrador de cavacos do Processo de extração de celulose semiquímico.</i>	13
<i>Figura 11 - Digestor contínuo no processo químico.</i>	13
<i>Figura 12 - Picador de disco.</i>	16
<i>Figura 13 - Ilustração do silo de estocagem de cavacos no pátio de madeira.</i>	17
<i>Figura 14 - Digestor do tipo Batelada.</i>	18
<i>Figura 15 – Ilustração o digestor contínuo tradicional.</i>	19
<i>Figura 16 - Sistema de depuração e amostra de diversas impurezas removidas.</i>	20
<i>Figura 17 - Sistema de lavagem por deslocamento (mesa plana).</i>	20
<i>Figura 18 - Polpa durante as etapas do processo de lavagem.</i>	21
<i>Figura 19 - Sequência de branqueamento do tipo ECF.</i>	22
<i>Figura 20 - Polpa durante a sequência de branqueamento ECF.</i>	22
<i>Figura 21 - Desaguamento mecânico da polpa celulósica.</i>	23
<i>Figura 22 - Desaguamento térmico, Flash dryer.</i>	24
<i>Figura 23 - Caixa de entrada e cilindro secador da máquina de papel.</i>	25
<i>Figura 24 - Máquina secadora de celulose.</i>	25
<i>Figura 25 – Fluxograma simplificado do processo de extração de celulose kraft.</i>	27
<i>Figura 26 - Evaporação de Múltiplos Efeitos.</i>	28
<i>Figura 27 - Ilustração da caldeira de recuperação química.</i>	31
<i>Figura 28 – Sistema de filtração do Licor Verde Bruto.</i>	32
<i>Figura 29 - Ilustração da planta de caustificação do licor verde.</i>	33
<i>Figura 30 - Processo de filtração pressurizado.</i>	33
<i>Figura 31 - Filtro de lavagem da lama de cal.</i>	34
<i>Figura 32 - Ilustração do forno Rotativo de cal.</i>	35
<i>Figura 33 - Sistema de alimentação de lama no forno e do precipitador eletrostático.</i>	35
<i>Figura 34 - Ilustração do ciclo de caustificação e do forno de cal.</i>	36

<b>Figura 35 - Ilustração do ciclo de recuperação química kraft.</b>	36
<b>Figura 36 - Turbinas à vapor de extração e contra pressão.</b>	37
<b>Figura 37 - Ilustração do sistema de energia elétrica.</b>	38
<b>Figura 38 - Fluxograma simplificado do tratamento da água para as caldeiras.</b>	41
<b>Figura 39 - Ilustração da atuação da resina catiônica</b>	42
<b>Figura 40 - Resina aniônica</b>	42
<b>Figura 41 - Tratamento de efluentes através das lagoas de aeração.</b>	46
<b>Figura 42 - Precipitador eletrostático do forno de cal e da caldeira de recuperação.</b>	47
<b>Figura 43 - Sistema de transporte do GNCD.</b>	52
<b>Figura 44 - Sistema de transporte do GNCC.</b>	55
<b>Figura 45 - Principais etapas do processo de extração de celulose pelo método químico kraft.</b>	56
<b>Figura 46- Volume de controle estudado para a preparação do licor de cozimento</b>	63
<b>Figura 47 - Volume de controle do tanque de dissolução do material fundido.</b>	64
<b>Figura 48 - Volume de controle do para a preparação do licor branco.</b>	72
<b>Figura 49 - Volume de controle para o processo de calcinação da lama de cal.</b>	81
<b>Figura 50 - Volume de controle para o precipitador eletrostático.</b>	85
<b>Figura 51 - Volume de controle para o lavador de gases.</b>	86
<b>Figura 52 - Vista do lavador de gases do tanque dissolvedor.</b>	89
<b>Figura 53 - Vista dos elementos filtrantes do filtro pressurizado de licor verde .</b>	92
<b>Figura 54 - Vista do filtro lavador de dregs.</b>	92
<b>Figura 55 - Produção tijolo. A figura mostra a peça cru e após a queima.</b>	94
<b>Figura 56 - Sistema de compostagem por microorganismo.</b>	96
<b>Figura 57 - Fluxo de massa e energia que atravessam o volume de controle do tanque dissolvedor de fundido para a preparação do licor verde bruto.</b>	102
<b>Figura 58 - Parcela química e física da exergia dos componentes do volume de controle para a obtenção do licor verde bruto.</b>	103
<b>Figura 59 - Diagrama de Grassman para o processo de obtenção do Licor Verde Bruto (LVB) no tanque dissolvedor da caldeira de recuperação química.</b>	104
<b>Figura 60 - Fluxos de massa e energia que atravessam o volume de controle da conversão do licor verde bruto em licor de cozimento (Licor Branco – LB).</b>	105
<b>Figura 61 - Parcela química e física da exergia dos componentes do volume de controle para a caustificação do licor verde.</b>	106
<b>Figura 62 - Diagrama de Grassman para o processo de caustificação do Licor Verde.</b>	107
<b>Figura 63 - Fluxos de massa e exergia que atravessam o volume de controle da obtenção da cal calcinada.</b>	108
<b>Figura 64 - Parcelas química e física para o volume de controle que representa a obtenção da cal calcinada</b>	109
<b>Figura 65 - Diagrama de Grassman para o processo de obtenção do cal calcinada.</b>	110
<b>Figura 66 - Comparativo entre PLT e SLT entre as etapas do processo de preparação do licor de cozimento kraft.</b>	111

<b>Figura 67</b> - Diagrama de Grassman representando todas as etapas e os fluxos de exergia (em kW) do processo de preparação do licor de cozimento kraft estudada. _____	112
<b>Figura 68</b> - Vazão mássica e exergia dos gases de exaustão do tanque dissolvedor. _____	113
<b>Figura 69</b> - Vazão mássica e exergia dos dregs e grits gerados na caustificação. _____	114
<b>Figura 70</b> - Sistema de compostagem por leiras revolvidas. _____	114
<b>Figura 71</b> - Gases de exaustão para o forno de cal. _____	115
<b>Figura 72</b> - Valores de particulado e ERT nos gases de exaustão do forno de cal. _____	116

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Panorama do setor em 2012.	5
<b>Tabela 2</b> - Comparativo de produtividade de <i>Eucalyptus</i>	10
<b>Tabela 3</b> - Composição química elementar típica do licor preto.	26
<b>Tabela 4</b> - Análise típica dos constituintes que compõem o GNCC	49
<b>Tabela 5</b> - Limite de explosividade dos gases não condensáveis	50
<b>Tabela 6</b> - Valores de percepção dos compostos que compõem o TRS	50
<b>Tabela 7</b> - Valores de limite de toxicidade do sulfeto de hidrogênio.	51
<b>Tabela 8</b> - Poder calorífico dos principais compostos que compõem o GNC	51
<b>Tabela 9</b> - Dados do licor preto queimado na caldeira de recuperação química.	65
<b>Tabela 10</b> - Composição química, porcentagem em massa e exergia química padrão dos compostos que constituem o smelt.	65
<b>Tabela 11</b> - Valores de calor específico para o sulfato e carbonato de sódio utilizados para a determinação da exergia física do smelt.	66
<b>Tabela 12</b> - Coeficientes utilizados para determinação da variação da entalpia e entropia para o sulfeto de sódio.	66
<b>Tabela 13</b> - Dados físico-químicos referentes ao licor branco fraco (LBF).	67
<b>Tabela 14</b> - Valores de calor específico utilizados para a determinação da exergia física do licor branco fraco (LBF).	68
<b>Tabela 15</b> - Dados físico-químico dos gases do tanque dissolvedor.	69
<b>Tabela 16</b> - Dados físico-químico referentes ao licor verde bruto.	70
<b>Tabela 17</b> - Dados físico-químico dos dregs.	73
<b>Tabela 18</b> - Valores dos coeficientes para o cálculo do calor específico para a determinação da exergia física da cal, segundo Perry (1999).	74
<b>Tabela 19</b> - Dados da cal recuperada utilizada na reação de caustificação.	75
<b>Tabela 20</b> - Equações para a determinação da exergia física da cal.	76
<b>Tabela 21</b> - Dados físico-químico dos grits.	76
<b>Tabela 22</b> - Equações para a determinação do calor específico dos grits.	77
<b>Tabela 23</b> - Dados físico-químico do licor branco filtrado.	78
<b>Tabela 24</b> - Dados físico-químico da lama de cal.	80

<b>Tabela 25 - Dados para o gás natural.</b>	82
<b>Tabela 26 - Dados físico-químico do gás natural.</b>	83
<b>Tabela 27 - Dados da composição química dos gases de combustão.</b>	85
<b>Tabela 28 - Limite de explosividade dos gases não condensáveis.</b>	88
<b>Tabela 29 - Limite de emissões segundo CONAMA N.º 436 de 22/12/2011 - Anexo VII.</b>	90
<b>Tabela 30 - Composição química dos dregs.</b>	91
<b>Tabela 31 - Composição química dos grits.</b>	93
<b>Tabela 32 - Propostas de utilização para os dregs.</b>	95
<b>Tabela 33 - Análise de solubilização de dregs conforme NBR 10.006.004.</b>	97
<b>Tabela 34 - Análise de solubilização de grits conforme NBR 10.006.004.</b>	98
<b>Tabela 35 - Valores de referência para o tanque dissolvedor.</b>	102
<b>Tabela 36 - Valores de referência para o volume de controle da caustificação.</b>	105
<b>Tabela 37 - Fluxos do volume de controle para a obtenção da cal calcinada.</b>	108
<b>Tabela 38 - Tipo e destino dos resíduos gerados na preparação do licor de cozimento.</b>	115
<b>Tabela 39 - Tipo e destino dos resíduos gerados na preparação do licor de cozimento.</b>	116

# Simbologia

## Letras Latinas

$b$	Exergia
$b^0$	Exergia química padrão
$B_{cal}$	Exergia da cal
$B_{dregs}$	Exergia dos dregs
$B_F$	Exergia dos recursos
$B_g$	Exergia dos gases de combustão do forno de cal
$B_{gases}$	Exergia dos gases do tanque dissolvedor
$B_{GN}$	Exergia do Gás Natural
$B_{grits}$	Exergia dos grits
$b_{kn}$	Exergia Cinética
$B_{Lama}$	Exergia da Lama de cal
$B_{LB}$	Exergia do Licor Branco
$B_{LBF}$	Exergia do Licor Branco Fraco
$B_{LVB}$	Exergia do Licor Verde Bruto
$b_{nu}$	Exergia Nuclear
$b^o_{cal}$	Exergia química padrão da cal
$b^o_{dregs}$	Exergia química padrão do dregs
$b^o_g$	Exergia química padrão dos gases de combustão do forno de cal
$b^o_{gases}$	Exergia química padrão dos gases
$b^o_{grits}$	Exergia química padrão do grits
$b^o_{Lama}$	Exergia química padrão da Lama de cal
$b^o_{LB}$	Exergia química padrão do LB
$b^o_{LBF}$	Exergia química padrão do LBF
$b^o_{LVB}$	Exergia química padrão do LVB
$b^o_{mGN}$	Exergia química padrão da mistura do Gás Natural
$b^o_{smelt}$	Exergia química padrão do smelt
$B_P$	Exergia produtos
$b_{ph}$	Exergia Física
$B_{ph_{cal}}$	Exergia física da cal
$b_{ph_{dregs}}$	Exergia física do dregs
$b_{ph_{gases}}$	Exergia física dos gases
$B_{ph_{GN}}$	Exergia física do Gás Natural
$B_{ph_{grits}}$	Exergia física do grits
$B_{ph_{Lama}}$	Exergia física da Lama de cal

$B_{ph_{Lama}}$	Exergia física da Lama de cal
$B_{ph_{LB}}$	Exergia física do LB
$b_{ph_{LBF}}$	Exergia física do LBF
$b_{ph_{LVB}}$	Exergia física do LVB
$b_{ph_{smelt}}$	Exergia física do smelt
$b_{pt}$	Exergia Potencial
$B_{smelt}$	Exergia do smelt
$c$	Velocidade da luz
$cp$	Calor específico
$g$	Aceleração da Gravidade
$G^\circ$	Energia livre de Gibbs padrão
$h$	Entalpia
$m$	Vazão mássica
$MM$	Massa molecular
$n_{cal}$	Número de mols de cada componente que compõem a cal
$n_{cal}$	Vazão molar dos componentes que constituem a cal
$n_{dregs}$	Número de mols de cada componente que compõem o dregs
$n_{dregs}$	Vazão molar dos componentes que constituem o <i>dregs</i>
$n_g$	Número de mols dos componente dos gases de combustão do forno de cal
$n_{gases}$	Número de mols de cada componente que compõem os gases
$n_{gases}$	Vazão molar dos componentes que constituem os gases
$n_{gases}$	Vazão molar dos gases de combustão do forno de cal
$n_{GN}$	Número de mols do Gás Natural
$n_{GN}$	Vazão molar dos componentes que constituem o Gás Natural
$n_{GNk}$	Fração molar dos constituintes do GN
$n_{grits}$	Número de mols de cada componente que compõem o grits
$n_{grits}$	Vazão molar dos componentes que constituem o grits
$n_i$	Número de mols de cada componente
$n_{Lama}$	Número de mols de cada componente que compõem a lama de cal
$n_{Lama}$	Vazão molar dos componentes que constituem a Lama de cal
$n_{LB}$	Número de mols de cada componente que compõem o LB
$n_{LB}$	Vazão molar dos componentes que constituem o LB
$n_{LBF}$	Número de mols de cada componente que compõem o LBF
$n_{LBF}$	Vazão molar dos componentes que constituem o LBF
$n_{LVB}$	Número de mols de cada componente que compõem o LVB
$n_{LVB}$	Vazão molar dos componentes que constituem o LVB
$n_{smelt}$	Vazão molar dos componentes que constituem o smelt
$S$	Entropia
$T$	Temperatura
$T_0$	Temperatura de referência
$y_{gk}$	Fração molar dos componentes dos gases de combustão do forno de cal
$Y_{GNk}$	Fração molar dos constituintes que compõem o Gás Natural

## Letras Gregas

$\Delta$	Gradiente
$\Psi$	Eficiência segunda lei
$\int$	Integral
$\Sigma$	Somatário

## Abreviaturas e Siglas

ABRAF	Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas
ABTCP	Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
BRACELPA	Associação Brasileira de Celulose e Papel
BLRBAC	Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee
COMGAS	Companhia de Gás de São Paulo
COT	Carbono Orgânico Total
CSCRB	Comite de Segurança em Caldeira de Recuperação do Brasil
CTMP	Chemistry TermoMechanical Pulp
D0	Dioxidação inicial
D1	Dioxidação final
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECF	Elementar Chlorine Free
EE	Energia Eletrica
EOP	Extração Alcalina com oxigênio e peróxido
GN	Gás Natural
GNC	Gases Não-Condensáveis
GNCC	Gases Não-Concentrado Concentrado
GNCD	Gases Não-Concentrado Diluido
HVLC	High Volume and Low Concentration
IEM	Instituto Engenharia Mecânica
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológica
LB	Licor Branco
LBB	Licor Branco Bruto
LBF	Licor Branco Fraco
LBO	Licor Branco Oxidado
LIE	Limite Inferior Explosividade
LSE	Limite Superior Explosividade
LVB	Licor Verde Bruto
LVHC	Low Volume and High Concentration
MM	Massa Molecular
NK	Número Kappa
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial Hidrogênionico

PI	Process Book Industry
SDCD	Sistema Digital de Controle Distribuido
SENAI	Serviço nacional de Aprendizagem Industrial
TCF	Total Chlorine Free
TGW	Termal GroundWood
TMP	TermoMechanicalPulp
TRS	Total Reduced Sulphur
UFV	Universidade Federal de Viçosa
VBP	Vapor Baixa Pressão

## Capítulo 1

# INTRODUÇÃO

A indústria de extração de celulose e fabricação de papel é um setor industrial estável que apresenta um ritmo de crescimento forte para os próximos anos porém, há muitos desafios com relação à preservação ambiental e ao potencial energético para o setor. No Brasil e no mundo o momento é de grande investimento no setor devido ao grande aumento no consumo de papéis. Segundo dados da BRACELPA (Associação Brasileira de Celulose e Papel) a extração de celulose no Brasil em 2011 ocupa a 4ª posição no ranking mundial e a 10ª posição na fabricação de papel. O setor contribuiu com saldo comercial de US\$ 5,1 bilhões com estimativa de investimentos de US\$ 12 bilhões para os próximos dez anos.

O processo de extração de celulose pelo método químico *kraft* é o mais difundido mundialmente e atualmente no Brasil corresponde por cerca de 95% da celulose extraída da madeira. Nesse método a característica principal é o licor de cozimento utilizado na solubilização da lignina que corresponde a uma solução composta por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). Esse licor, conhecido como licor branco, é utilizado para efetuar o cozimento dos cavacos de madeira nos digestores, onde através de elevação da temperatura e com o tempo de retenção adequado ocorre a solubilização da lignina e a extração da celulose. Durante o processo de digestão dos cavacos de madeira, cerca de 45-55% da massa de cavacos introduzida saem na forma

de líquido chamado de licor preto. O licor preto é convertido nas caldeiras de recuperação química para licor verde que é convertido para licor de cozimento na caustificação para então ser utilizado novamente para a solubilização da lignina nos digestores.

Com base na preocupação cada vez maior no âmbito de melhorias nos processos fabris, principalmente no que diz respeito ao aspecto energético e ambiental, o trabalho proposto tem como objetivo desenvolver a análise exérgica das etapas envolvidas para a conversão do licor verde gerado pela caldeira de recuperação química em licor de cozimento que será utilizado pelo digestor para a extração da celulose da madeira de eucalipto. Para o estudo de caso foram empregados os dados de uma planta de extração de celulose e fabricação de papel situada no Estado de São Paulo. A análise foi efetuada a partir do tanque de dissolução do material fundido pela caldeira de recuperação química, passando pela reação de caustificação até a obtenção da cal calcinada pelo forno rotativo de cal. A análise foi realizada através do balanço de massa para os fluxos decorrentes de cada sub-etapa da planta envolvida no processo de preparação do licor de cozimento. Os dados utilizados para a análise foram coletados através do Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD) e do *Process Industry* (PI) durante o ano de 2012 de uma grande empresa de extração de celulose do estado de São Paulo.

A análise exérgica vem demonstrando ser uma ferramenta útil para a análise e avaliação dos componentes em processos produtivos. Esta informação pode ser utilizada para aprimorar o desempenho do processo produtivo, a fim de dar um melhor aproveitamento dos recursos utilizados e ajudar a tomar decisões com respeito ao projeto produtivo e operação dos equipamentos. Essa análise pode fornecer informações para a busca de economia para o processo através de uma visão mais geral e mais profunda no processo.

A contribuição do presente trabalho foi o desenvolvimento do estudo da análise exérgica aplicado na preparação *in situ* do licor de cozimento nas empresas de extração de celulose brasileira. O processo de preparação é complexo envolvendo diversas transformações químicas com equipamentos característicos do setor. Esse processo de preparação torna-se necessária tanto no ponto de vista ambiental, como no ponto de vista econômico.

A presente dissertação está dividida em seis capítulos. O Capítulo dois trata do processo de extração de celulose o qual apresenta um panorama do setor brasileiro e mundial nos últimos anos, as perspectivas de crescimento e demanda do setor. Nele

também tem-se a descrição dos processos de extração de celulose empregados e com mais detalhamento o processo químico *kraft*. São abordados os tratamentos ambientais adotados para a conservação ambiental através dos tratamentos dos efluentes gerados.

A fundamentação teórica está presente no capítulo três, com os conceitos termodinâmicos utilizados para o entendimento de exergia e análise exergética que fundamentam o método. Neste, também, estão descritas as equações necessárias para o desenvolvimento para a determinação das exergias envolvidas em cada sub-etapa bem como para a determinação da eficiência exergética.

No capítulo quatro do trabalho tem-se o estudo de caso das etapas envolvidas para o processo de preparação do licor de cozimento da empresa em questão. Neste capítulo tem-se os volumes de controle das sub-etapas com os devidos balanços de massa de cada fluxo envolvido no volume de controle.

O capítulo cinco destina-se a apresentação dos resultados para a comparação e discussão das análises efetuadas.

As conclusões dos resultados obtidos estão apresentadas no capítulo seis bem como as recomendações e sugestões para trabalhos futuros.

## **Capítulo 2**

# ***EXTRAÇÃO DE CELULOSE***

## **2.1 PANORAMA DO SETOR**

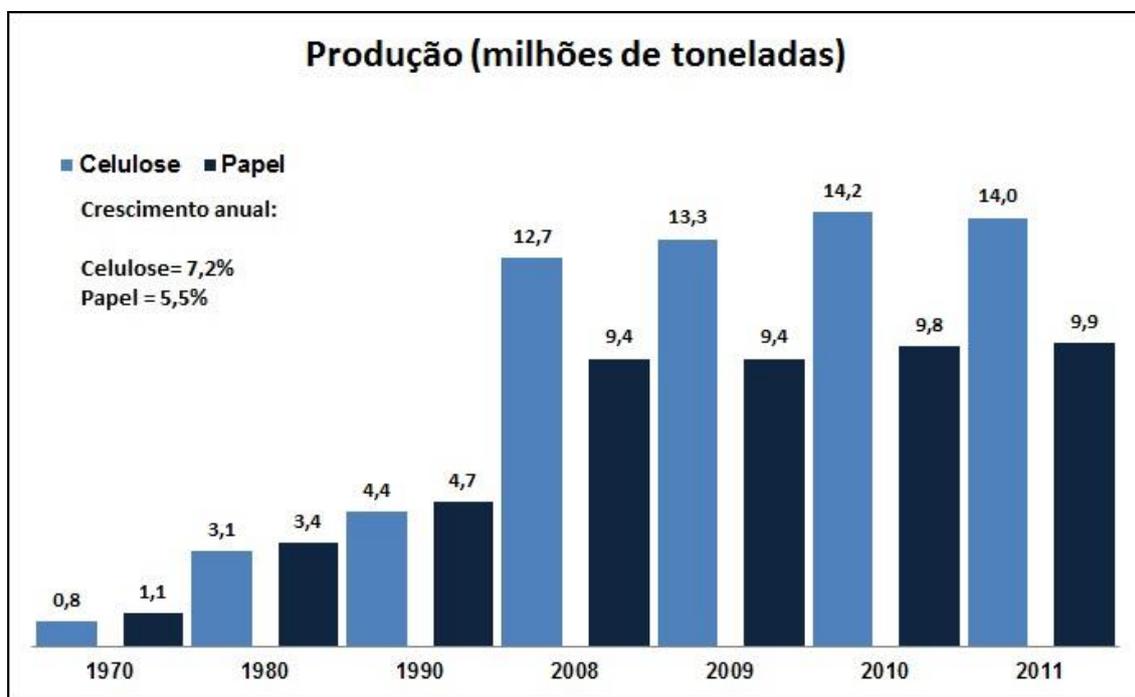
Segundo dados da BRACELPA, o Brasil em 2011 ocupou a 4ª posição no mercado mundial de extração de celulose com 14.164.000 toneladas apresentando um crescimento médio anual de cerca de 7,2% e no setor de papel com a 10ª posição com 9.844.000 toneladas com um crescimento de 5,5%, conforme informado na Tabela 1 e no gráfico representado pela Figura 1. O Brasil, atualmente possui 222 empresas em 539 municípios localizados em 18 estados com 2,2 milhões de hectares de florestas plantadas para fins industriais com geração de 115 mil empregos diretos e 575 mil indiretos. O setor contribuiu com saldo comercial de US\$ 5,1 bilhões com extimativa de investimentos de US\$ 12 bilhões para os próximos dez anos.

O setor florestal brasileiro é um dos mais desenvolvidos e competitivos do mundo com 7,0 milhões de hectares, atingindo 4,73 milhões de empregos diretos e indiretos e valor bruto da produção florestal foi de 53,91 bilhões de reais de acordo com a Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF,2012 ano Base 2011). A Figura 2 mostra que no ano de 2011, segundo relatório da ABRAF 2012, a área brasileira ocupada por plantios florestais de Eucalyptus e Pinus no Brasil totalizou

6.515.844 hectares , sendo 74,8% correspondente à área de plantios de Eucalyptus e 25,2% aos plantios de Pinus.

**Tabela 1 - Panorama do setor em 2012.**

<i>CELULOSE</i>		<i>PAPEL</i>	
<b>País</b>	<b>mil toneladas</b>	<b>País</b>	<b>mil toneladas</b>
1 EUA	49.243	China	92.599
2 China	22.042	EUA	75.849
3 Canadá	18.536	Japão	27.288
4 Brasil	14.164	Alemanha	23.122
5 Suécia	11.877	Canadá	12.786
6 Finlândia	10.508	Finlândia	11.789
7 Japão	9.393	Suécia	11.410
8 Rússia	7.421	Coreia do sul	11.120
9 Indonésia	6.278	Indonésia	9.951
10 Chile	4.114	Brasil	9.844
11 Índia	3.931	Índia	9.223
12 Alemanha	2.762	Itália	9.146
Demais	25.313	Demais	89.771
<b>Total Mundial</b>	<b>185.582</b>	<b>Total Mundial</b>	<b>393.899</b>



**Figura 1 - Extração de celulose nas últimas décadas.**



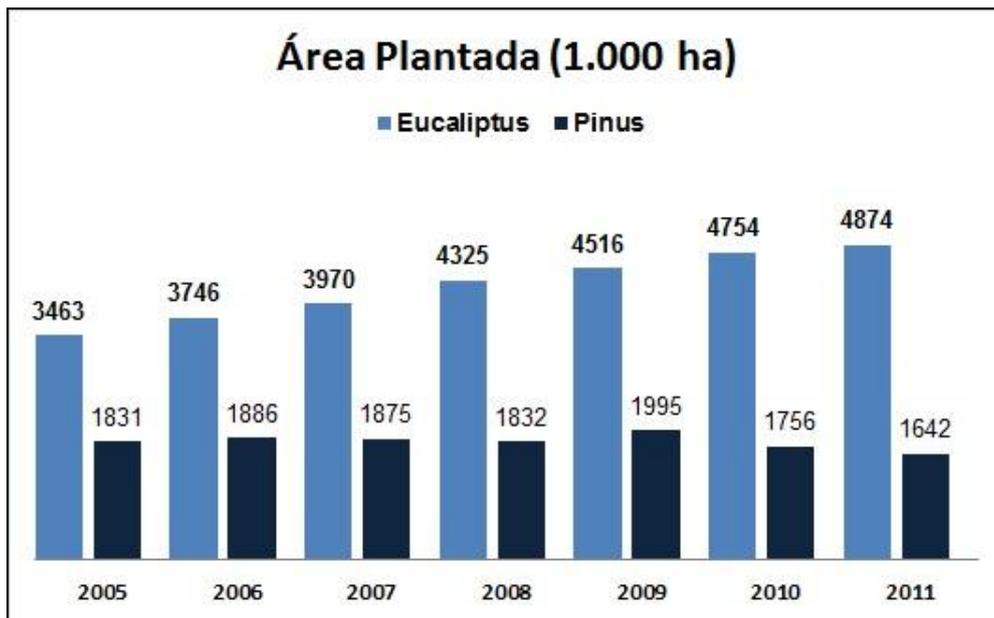
**Figura 2** -Área de plantio florestal no Brasil por gênero em 2011 .

Cerca de um terço dessa área – 2,2 milhões de hectares – corresponde às florestas para extração de celulose e fabricação de papel. A madeira utilizada para a extração de celulose no Brasil provém 100% de florestas plantadas de gêneros como o Eucalyptus e o Pinus, que são cultivadas atendendo planos de manejo sustentável com baixos impactos ambientais, promovendo desenvolvimento econômico e social das comunidades vizinhas através da geração de empregos , ajudando a reduzir a pobreza além de colaborar para recuperação de áreas degradadas e desertificadas.

Ainda, segundo a ABRAF, em 2011, a área de plantio de Eucalyptus foi de 4.873.952 hectares, o que representa crescimento de 2,5% em relação à 2010 alavancado pelo estabelecimento de novos plantios para demanda futura de projetos industriais do segmento de Papel e Celulose como a nova unidade da Eldorado em Três Lagoas-MS e da Suzano Papel e Celulose em Imperatriz-MA bem como outros projetos em andamento.

A área de plantios de Pinus em 2011, totalizou 1.641.892 de hectares, com recuo de 6,5% quando comparado com 2010. Esse resultado deve-se a uma tendência de substituição Pinus por plantios de Eucalyptus como mostra a Figura 3.

De acordo com Bertola (2003), o Eucalyptus, devido suas características de adaptação à diferentes condições de clima e solo e pela sua ampla diversificação de uso, tem sido uma das árvores mais plantadas no Brasil e no mundo.



**Figura 3-** Histórico do plantio florestal no Brasil .

O plantio de Eucalyptus convive com inúmeras espécies da fauna e da flora brasileiras, interagindo amigavelmente com outras plantas em seu sub-bosque e proporcionando o abrigo e o alimento necessário a diferentes espécies da fauna (Bertola, 2003). A Figura 4 mostra um típico plantio florestal de eucalipto.



**Figura 4 -** Plantio florestal de Eucalipto.

Além disso, podem-se destacar alguns pontos positivos de contribuição ambiental, uma vez que as florestas plantadas são responsáveis pela restauração de terras degradadas, pela conservação do solo, sequestro de CO<sub>2</sub> e da proteção da biodiversidade dos recursos hídricos.

## **2.2 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE CELULOSE**

O processo de extração de celulose consiste na transformação da madeira em um material fibroso denominada pasta ou polpa celulósica. Esse processo recebe o nome de polpação sendo definido como o processo de separação das fibras da madeira através da utilização de energia mecânica, térmica ou química ou a combinação entre elas, resultando em uma polpa com características e rendimentos diferenciados (IPT, 1988).

A principal fonte de fibras para fabricação de papel provém do reino vegetal, principalmente da madeira. A madeira, utilizada no processo, é colhida de florestas plantadas dentro de padrões de qualidade visando a saúde do vegetal, crescimento, homogeneidade e produtividade. No Brasil as madeiras mais utilizadas como matéria prima para a extração da celulose são proveniente das coníferas e das folhosas (Souza, 2008).

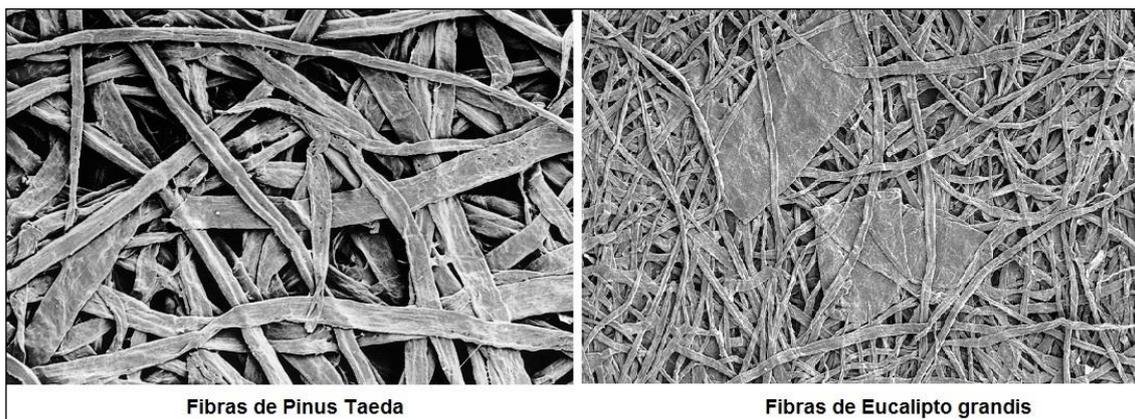
As coníferas, são espécies vegetais utilizadas no processo de extração de celulose, originárias de regiões de clima frio, como Europa e EUA. No Brasil, as principais espécies são o Pinus e a Araucária, esta última, nativa do Brasil, proibido o corte por órgãos ambientais, por se encontrar em processo de extinção (ABRAF, 2012).

As folhosas são as principais espécies utilizadas no Brasil, sendo o gênero Eucalyptus a mais importante. Sua origem provém da Austrália e Tasmânia, e as primeiras florestas no Brasil foram desenvolvidas para suprir a necessidade de madeira das estradas de ferro, usadas como postes, lenha e dormentes. As folhosas conferem grande qualidade em papéis para impressão, por possuir fibras curtas de 0,5 a 1,5 mm de comprimento (IPT, 1988). A Figura 5 apresenta as espécies mais utilizadas para a extração de fibras longas e curta para a produção de papel.



**Figura 5** - Espécie de madeira para extração de fibra longa e curta.

As coníferas tem suas fibras longas (3,0 a 5,0 mm de comprimento), utilizadas para fabricação de papéis que necessitam de elevada resistência, como papéis para embalagem. As folhosas conferem grande qualidade em papéis para impressão, por possuir fibras curtas de 0,5 a 1,5 mm de comprimento (IPT, 1988).A Figura 6 mostra de forma microscópica as fibras longa e curta.



**Figura 6** -Microscopia da fibra extraída do Pinus e do Eucalipto.

Como relatado pelo relatório da BRACELPA em 2012 e apresentado na Tabela 2 , o plantio do Eucalipto tem ótima adaptabilidade ao clima e ao solo brasileiro possuindo crescimento rápido, resultando em maior produtividade por área plantada quando comparado com os outros países.

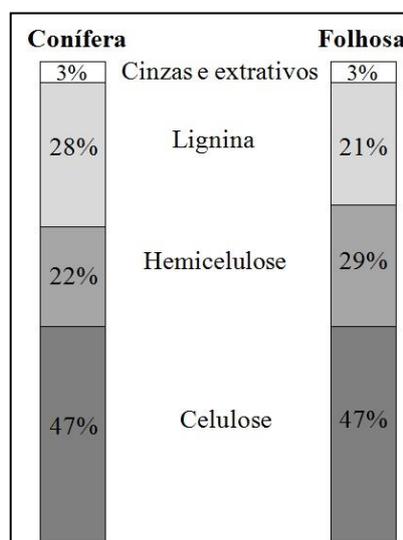
Ressalta-se que as empresas mantêm a preservação do meio ambiente, através da demarcação de áreas de preservação para proteção e refúgio da fauna e flora além de que as florestas plantadas representam fonte de subsistência para as comunidades vizinhas (EMBRAPA, 2010).

**Tabela 2 - Comparativo de produtividade de Eucalyptus**

<b>ESPÉCIES</b>	<b>PAÍSES</b>	<b>ROTAÇÃO</b> (anos)	<b>RENDIMENTO</b> (m <sup>3</sup> /ha/ano)
Eucalipto	Brasil	7	44
Eucalipto	África do Sul	8-10	20
Eucalipto	Chile	10-12	25
Eucalipto	Portugal	12-15	12
Eucalipto	Espanha	12-15	10
Bétula	Suécia	35-40	6
Bétula	Finlândia	35-40	4

A madeira, material lignocelulósico, é composta basicamente por celulose, hemicelulose, lignina e constituições menores, como ilustrado na Figura 7. Segundo Fengel (1984), a celulose é o principal componente da parte celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar ( $\beta$ -D-glicopirranose) e de alta massa molecular, alta cristalinidade e muita baixa solubilidade.

As hemiceluloses, polissacarídeos constituídas por vários tipos de unidades de açúcar, de cadeia ramificada, baixa massa molecular e sem cristalinidade e solúvel em soluções aquosas. A lignina, um polímero amorfo de composição química complexa, confere firmeza e rigidez ao conjunto de celulose (IPT, 1988).



**Figura 7 - Composição química entre folhosas e coníferas .**

A extração da celulose pode ser efetuada através de diversos processos como: Processo de Alto Rendimento (mecânico convencional (TGW), Termo-Mecânico

(TMP), Quimi-Termo-Mecânico (CTMP), Processo Semiquímico e Processo Químico (IPT, 1988).

Os processos mecânicos empregam a energia mecânica para favorecer o desfibramento de toras de madeira, normalmente Pinus, que são prensadas a úmido contra um rolo giratório de superfície abrasiva (pedra de mó) obtendo-se assim a pasta fibrosa (GroundWood). O processo tem como principal característica o alto rendimento do processo, acima de 93-98% na transformação madeira/pasta. A pasta obtida é muito usada para a fabricação de papel jornal e também utilizada como miolo de papel cartão, entre outros usos (Cunha, 2005). A Figura 8 mostra a desfibrador de pedra utilizada para a obtenção da pasta mecânica.

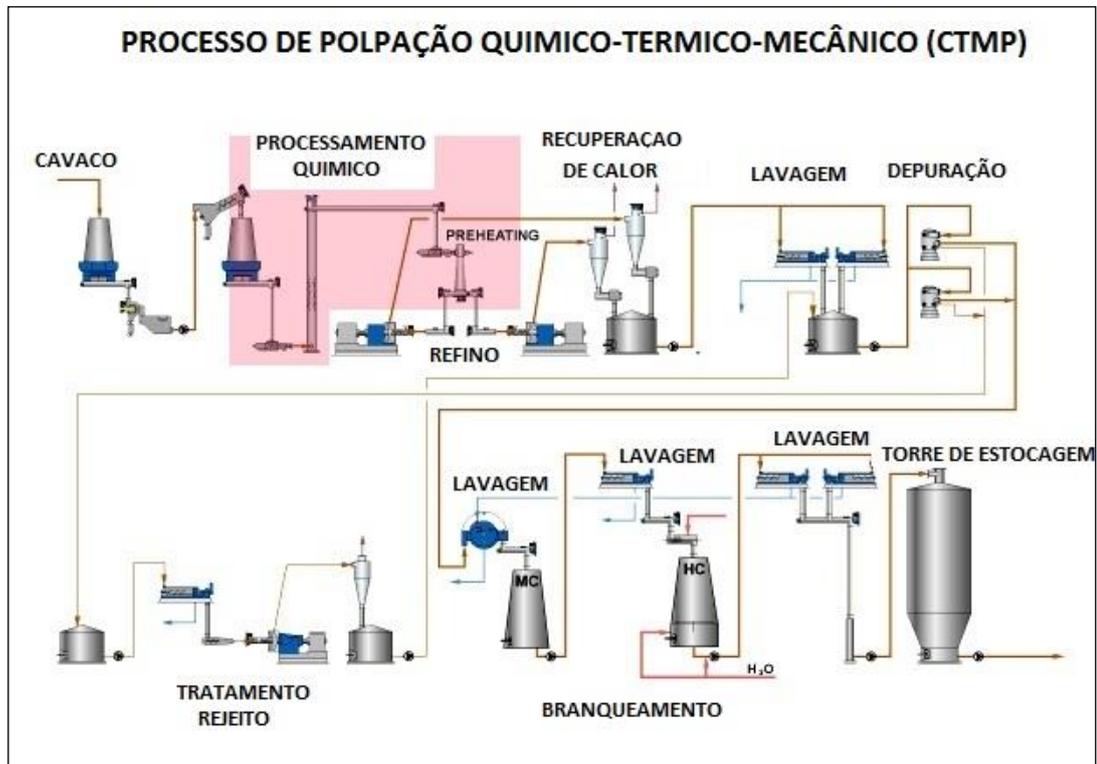


**Figura 8** – Processo de extração de celulose mecânica - TGW

No processo termomecânico (TMP = Thermo Mechanical Pulp) aplica-se uma pequena quantidade de energia térmica através da adição de vapor ( $140^{\circ}\text{C}$ ) para facilitar a operação de desfibramento mecânico da madeira devido ao “amolecimento da lignina” passando do estado rígido para o estado plástico. Nesse processo o desfibramento da madeira, na forma de cavacos é efetuado com desfibradores de discos. O rendimento está em torno de 92-95% e a pasta obtida tem melhor qualidade conferindo maior resistência e imprimabilidade comparada com a pasta mecânica (Pastor, 1990).

No processo Quimi-Termo-Mecânico (CTMP = Chemical Thermo Mechanical Pulping), ilustrado pela Figura 9, os cavacos são submetidos a um pré tratamento químico com sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) em baixa concentração, temperatura e ação mecânica onde a separação das fibras é obtida por desfibramento sob pressão em um desfibrador de disco com posterior limpeza efetuada em peneiras. O rendimento do processo fica em torno de 85%. A pasta é

comercializada na forma não branqueada, semi branqueada, branqueada e super branqueada. A pasta CTMP é muito aplicada em papeis cartão devido seu alto corpo que confere maior volume entre suas camadas (Francisco, 2009).



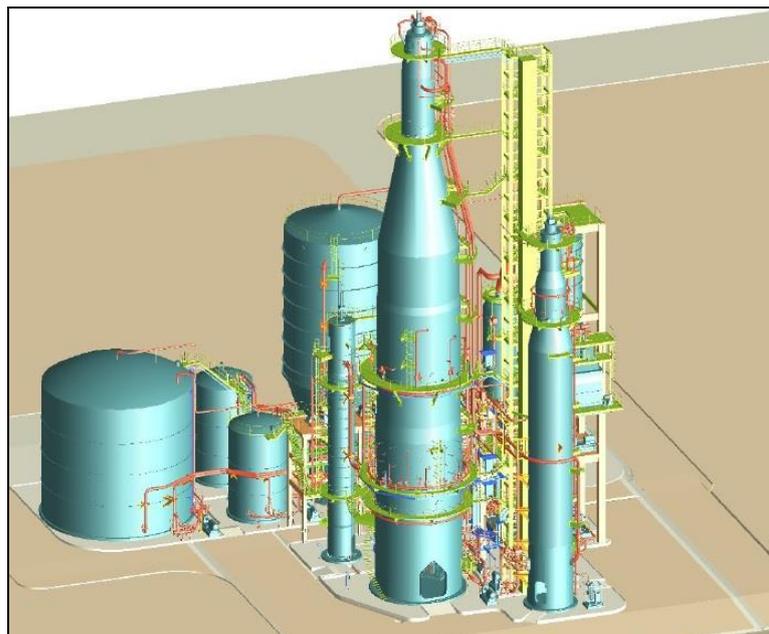
**Figura 9** – Diagrama do Processo de extração de celulose Quimi-Termo-Mecânico.

A polpa celulósica do processo semiquímico *kraft*, Figura 10, é obtida através do cozimento dos cavacos de madeira em digestor, com uma pequena carga de licor de cozimento e com temperatura ao redor de 140-150°C e com baixo tempo de retenção. Os cavacos parcialmente cozidos são desfibrados através do uso de energia mecânica em desfibradores à disco (IPT, 1988).

A polpa obtida pelo processo químico é obtida através da digestão (cozimento) dos cavacos de madeira, com o emprego de produtos químicos (licor de cozimento). O processo mais difundido mundialmente é o processo *kraft* (também conhecido como processo sulfato). A Figura 11 ilustra o processo químico por cozimento contínuo.



**Figura 10** - Detalhe do digester e do desfribador de cavacos do Processo de extração de celulose semiquímico.



**Figura 11** - Digester contínuo no processo químico.

## 2.3 PROCESSO QUÍMICO *KRAFT*

O processo *kraft* originou-se com base no processo soda pela introdução de sulfeto de sódio, o qual possibilitou diminuir a carga alcalina e melhorar as

características da celulose, segundo Assumpção *et al* (1988). Esse método foi desenvolvido por Carl F. Dahl em 1884 na Alemanha sendo o método químico mais empregado no processo de extração da celulose da madeira. O licor de cozimento utilizado no processo *kraft* é uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio com um pH de 13-14 onde a deslignificação ocorre através da ação sobre as ligações éter da molécula de lignina liberando grupos hidroxila fenólicos, que favorecem a dissolução da lignina no meio alcalino. Nesse processo grande parte da celulose da madeira é preservada e as hemiceluloses dissolvidas reprecipitam dando à fibra alta resistência mecânica. A lignina é fortemente hidrolisada e possui uma massa molar baixa (Hernández, 2007).

Cerca de 95% dos processo de extração de celulose no Brasil utiliza o processo químico *kraft* (BRACELPA, 2012).

As características principais do processo *kraft* são:

- ✓ Flexibilidade no uso da matéria prima;
- ✓ Polpa branqueada com alto valor de “alvura”;
- ✓ Polpa com melhor resistência mecânica que os demais processos;
- ✓ Quando madeiras resinosas são cozidas, produz subprodutos valiosos como *tail oil* e terebentina;
- ✓ Eficiente ciclo de recuperação dos produtos químicos utilizados no processo de polpação

O processo possui algumas desvantagens, dentre as quais cita-se as seguintes:

- ✓ Problemas de odor como a geração de gases de compostos de enxofre reduzido: Sulfeto de Hidrogênio ( $H_2S$ ), Metil Mercaptana ( $CH_3SH$ ), Dimetil Sulfeto ( $CH_3SCH_3$ ), Dimetil Dissulfeto ( $CH_3SSCH_3$ ). ;
- ✓ Baixa alvura da polpa não branqueada comparada com os demais processos;
- ✓ Alto custo do branqueamento da polpa celulósica.

O objetivo do processo *kraft* é a separação da lignina das cadeias de carboidratos (celulose e hemicelulose) com o mínimo de degradação das fibras.

A lignina é uma substância amorfa, de natureza aromática e muito complexa, e faz parte da parede celular e da lamela média dos vegetais que confere rigidez à parede celular, sendo responsável pela ligação entre as fibras da madeira, além de proteger os tecidos contra o ataque de microorganismos (Fengel & Wegener, 1984). Ao contrário da celulose, que tem uma estrutura bem definida e conhecida, as ligninas são biopolímeros tridimensionais amorfos com uma estrutura molecular complexa e variável que depende

da espécie vegetal, localização, idade da planta, estação do ano, etc. Sabe-se que as ligninas são constituídas por duas unidades básicas guaiacil (G) e sinapil (S) (Adler 1977, Glaser, 1981, Sarkanen, 1971 apud Hernández , 2007).

A indústria de extração de celulose pelo processo *kraft* é subdividida em duas macrounidades. A primeira macrounidade é chamada de Linha de Fibras. Essa é responsável por extrair a polpa celulósica dos cavacos. A segunda, Recuperação e Utilidades, tem com objetivo recuperar os produtos químicos, na forma do licor de cozimento, e de fornecer as utilidades necessárias para o processo como água industrial, água desmineralizada, energia elétrica, ar comprimido, vapor além de tratamento dos efluentes gerados no processo.

As principais etapas do processo de extração de celulose sulfato são:

- ✓ Linha de fibras: pátio de madeira, digestor, lavagem, depuração, deslignificação; branqueamento, desaguamento, secagem;
- ✓ Ciclo de recuperação de produtos químicos;
- ✓ Utilidades.

### **2.3.1 Linha de Fibras**

Na unidade fabril que compreende como Linha de Fibras tem-se as seguintes unidades: Pátio de madeira, Digestor, Lavagem, Depuração, Deslignificação; Branqueamento, Desaguamento/Secagem;

#### **2.3.1.1 Pátio de madeira**

Pode ser definido como um conjunto de operações na madeira, desde a entrada na empresa até a utilização no setor de polpação fornecendo para o processo produtivo cavacos em quantidade e qualidade que favorecem o melhor desempenho do processo produtivo.

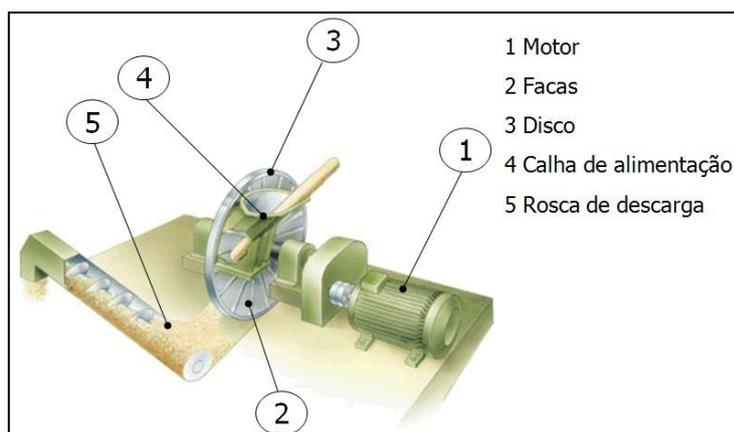
A madeira de eucalipto utilizada no processo de extração da celulose provém de florestas cultivadas onde as árvores são colhidas, após atingir a idade de sete anos (BRACELPA, 2012).

O transporte pode ser feito na forma de toras ou cavacos. A madeira pode ser enviada com casca, nesse caso o descascamento ocorrerá na empresa ou pode-se efetuar o descascamento na própria floresta. A remoção da casca é necessária pois ela prejudica a qualidade do polpa, danifica as facas dos picadores e aumenta o consumo de produtos químicos nos digestores e no branqueamento da polpa.

O sistema de transporte das toras ou dos cavacos para as empresas normalmente é feita por caminhões sendo descarregadas por garras mecânicas (gruas) e transportadas através do pátio de madeira por esteiras transportadoras.

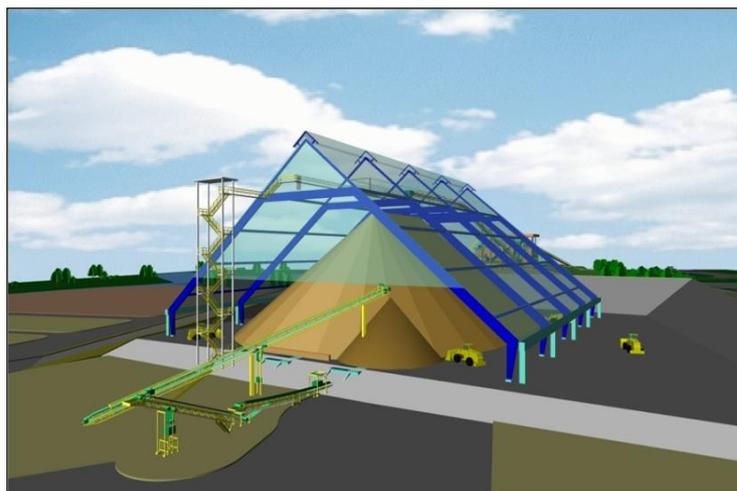
As toras, sem casca, são lavadas afim de efetuar a remoção de matéria abrasiva, como areia e terra, antes de serem enviadas ao picadores.

Nos picadores, Figura 12, as toras são fragmentadas à cavacos através da ação de facas, afim de facilitar a penetração ou impregnação do licor durante o processo de cozimento.



**Figura 12 - Picador de disco.**

Os cavacos são enviados para a peneira vibratória onde ocorre a seleção classificando os mesmos em: superdimensionados (cavacos grandes): são reprocessados, cavacos médios (aceitos): são estocados e enviados ao processo de polpação e os subdimensionados (finos): utilizados como parte do combustível utilizados em caldeira de biomassa. O processo de seleção tem como finalidade buscar a melhor homogeneização da polpa celulósica processada nos digestores. Apresenta-se na Figura 13 o sistema de estocagem de cavacos utilizado pelas empresas de extração de celulose antes de serem classificados nas peneiras vibratórias.

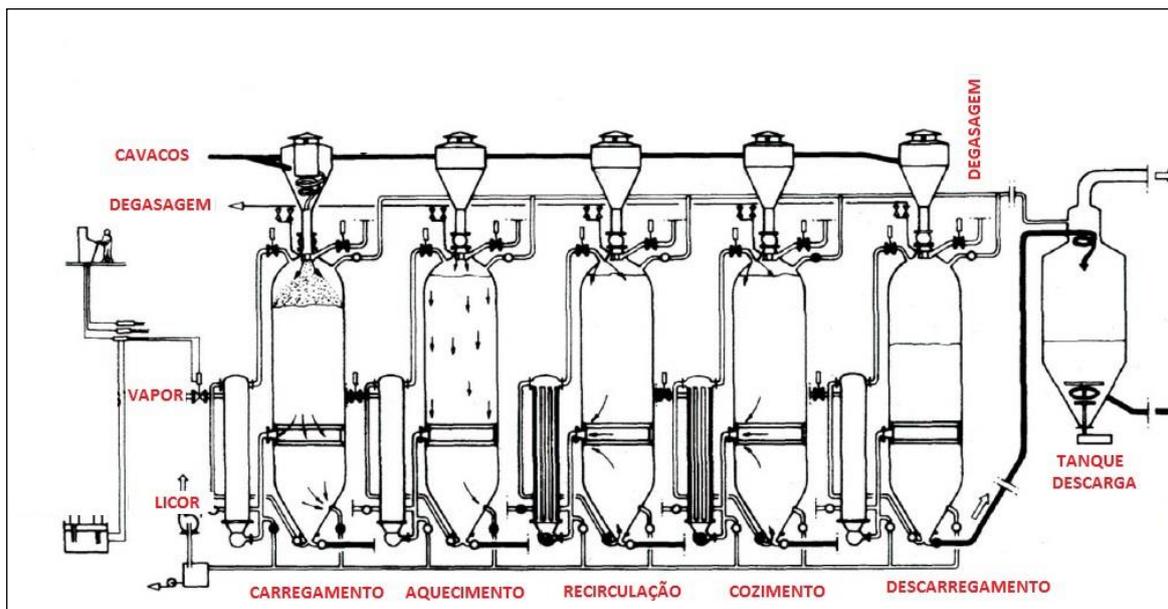


**Figura 13** - Ilustração do silo de estocagem de cavacos no pátio de madeira.

### 2.3.1.2 Digestores

Os cavacos selecionados são enviados por tapetes transportadores para o processo de cozimento nos digestores, onde são tratados quimicamente com licor de cozimento *kraft* (solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S)). Durante o cozimento a temperatura é elevada gradativamente até atingir 160-170 °C. A carga de alcali ativo, a temperatura de cozimento e a relação de licor/madeira aplicado sobre a madeira é determinada de acordo com o grau de cozimento desejado e do tipo de construção do digestor. Existem dois tipos diferentes de cozimento, o processo de cozimento batelada e o processo de cozimento contínuo.

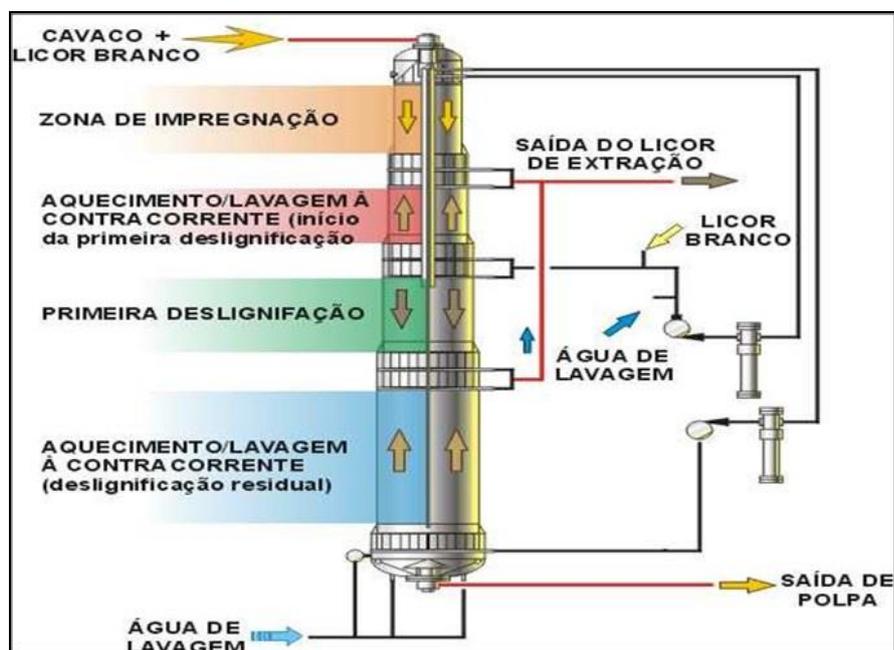
O processo em batelada ocorre em etapas: **carregamento** onde os cavacos de madeira e o licor de cozimento são introduzidos no vaso, em seguida ocorre o **aquecimento**, nessa etapa corre a elevação da temperatura da mistura cavacos/licor através da adição de vapor até a temperatura de cozimento desejada que fica entre 160-170°C. Após a elevação da temperatura até o valor desejado ocorre a etapa de **repouso** permanecendo a mistura licor/cavacos pelo tempo necessário para efetuar o cozimento. Ao completar o cozimento, a pressão residual do digestor é utilizada para efetuada a **descarga** da polpa, para o tanque de estocagem sob pressão atmosférica, chamado de *blow tank*. Após este estágio é feita novamente à preparação do digestor para outro ciclo de cozimento. Na Figura 14 é mostrado esquematicamente o processo de cozimento batelada (Santos, 2005).



**Figura 14 - Digestor do tipo Batelada.**

No cozimento contínuo, Figura 15, os cavacos são impregnados com licor antes de entrar no vaso. O digestor contínuo é um vaso cilíndrico onde a mistura cavacos/licor percorre o vaso continuamente passando pelas etapas de impregnação do licor, aquecimento, cozimento dos cavacos e lavagem. Os cavacos cozidos são descarregados do digestor para o tanque de estocagem atmosférico chamado de *blow tank*, ocorrendo a explosão dos cavacos acontecendo o desfibramento e a obtenção da polpa marrom. A temperatura de cozimento é controlada entre 150 a 170 °C através da adição direta de vapor ou pelo aquecimento indireto do licor de cozimento/extração. O tempo de cozimento é determinado de acordo com o grau de deslignificação (número Kappa) desejado pelo Fator H, que é a relação entre tempo/temperatura de cozimento. Número Kappa (NK) indica o grau de deslignificação atingido durante o cozimento sendo que quanto maior o valor maior a quantidade de lignina residual na polpa marrom extraída pelo digestor. Um bom controle no processo de polpação, número Kappa (NK), interfere na redução de produtos químicos no processo de branqueamento da polpa extraída e na geração do licor preto. A polpa extraída dos digestores contém cerca de 2-3% de lignina residual (NK entre 13 a 20) sendo suficiente para conferir coloração marrom a polpa celulósica obtida. Para a eliminação da lignina residual a polpa é enviada para tratamento com produtos químicos específicos onde os grupos que

absorvem luz dando cor à polpa (grupos cromóforos) são eliminados ou modificados, obtendo a celulose com alto grau de alvura (Macedo, 2006).



**Figura 15** – Ilustração o digestor contínuo tradicional.

### 2.3.1.3 Lavagem, depuração e deslignificação com oxigênio

A pasta ou polpa descarregada no *blow tank* é diluída e bombeada para o setor de lavagem. Nesse setor a polpa passa pelo processo de limpeza (depuração) em cestos rotativos para a remoção de material não cozido, como nós e o material que não foi devidamente desfibrado como os palitos e também material como areia e materiais metálicos. A depuração é efetuada em peneiras ou cestos com diferentes tipos de malhas, Figura 16 . A pasta depurada é lavada sendo em seguida enviada ao processo de deslignificação com oxigênio.

A deslignificação com oxigênio ou pré-branqueamento é uma extensão do cozimento que tem como objetivo reduzir o consumo de reagentes de custo mais elevado nos estágios de alvejamento. Este estágio atua na remoção cerca de 30-50% da lignina residual da polpa marrom proveniente dos digestores. Nesse estágio, trabalha-se com pH alcalino, que é alcançado através da adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou com o uso de licor branco oxidado (LBO).



**Figura 16** - Sistema de depuração e amostra de diversas impurezas removidas.

Em seguida a polpa deslignificada é lavada para a remoção dos produtos químicos solubilizados durante o processo de cozimento e o tratamento com oxigênio. A lavagem deve utilizar o mínimo possível de água e são utilizados diversos equipamentos, como filtro rotativos à vácuo, filtro pressurizados e mesa de lavagem como apresentado pela Figura 17. A polpa após este estágio apresenta-se com cerca de 1,6% de lignina residual e é enviada ao setor de branqueamento.



**Figura 17** - Sistema de lavagem por deslocamento (mesa plana).

A Figura 18 mostra a evolução da polpa desde a saída do processo de digestão, primeira etapa de lavagem e após o tratamento com oxigênio.



**Figura 18** - Polpa durante as etapas do processo de lavagem.

O licor preto gerado no processo de cozimento, lavagem e pré-branqueamento é armazenado e enviado para o ciclo de recuperação de produtos químicos onde será utilizado como combustível na caldeira de recuperação.

#### **2.3.1.4 Branqueamento**

O branqueamento da polpa celulósica é um tratamento físico-químico que tem como objetivo melhorar a pureza e as propriedades ópticas da polpa. O branqueamento é realizado em múltiplos estágios com o objetivo de obter a melhor utilização dos reagentes químicos e conseguir preservar ao máximo as propriedades de resistência da polpa com excelentes níveis de “alvura” para a polpa branqueada (Dence e Reeve, 1996).

Processo de polpação e o branqueamento da polpa estão intimamente ligados, pois uma polpa bem deslignificada requer menor quantidade de reagentes químicos no branqueamento; portanto, maior economia e menor impacto ambiental.

Para alcançar os objetivos de uma planta de branqueamento, é necessária a combinação de reagentes químicos em estágios, alternando processos oxidativos e de solubilização em substâncias alcalinas e reutilizando os filtrados extraídos nas etapas de lavagem da polpa ( Redko, 1999).

As seqüências de branqueamento são conhecidas como ECF (livre de cloro elementar) e TCF (totalmente livre de cloro). Os produtos químicos mais utilizados são: dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), Soda Cáustica ( $\text{NaOH}$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) , ozônio ( $\text{O}_3$ )

Na sequência de branqueamento, a polpa celulósica é submetida a ação de produtos químicos que atuam na remoção e modificação nos grupos que absorvem luz conferindo cor à polpa celulósica (grupos cromóforos).

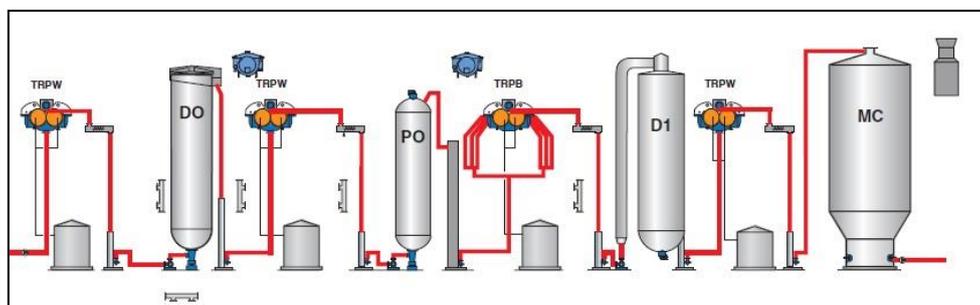
A sequência de branqueamento do tipo ECF (Elemental Chlorine Free) recebendo a adição de produtos químicos em três estágios com pH de trabalho diferentes :

D<sub>0</sub> (dióxido de cloro) , pH ácido (3-4);

PO (peróxido de hidrogênio /Oxigênio) , pH alcalino (10-12);

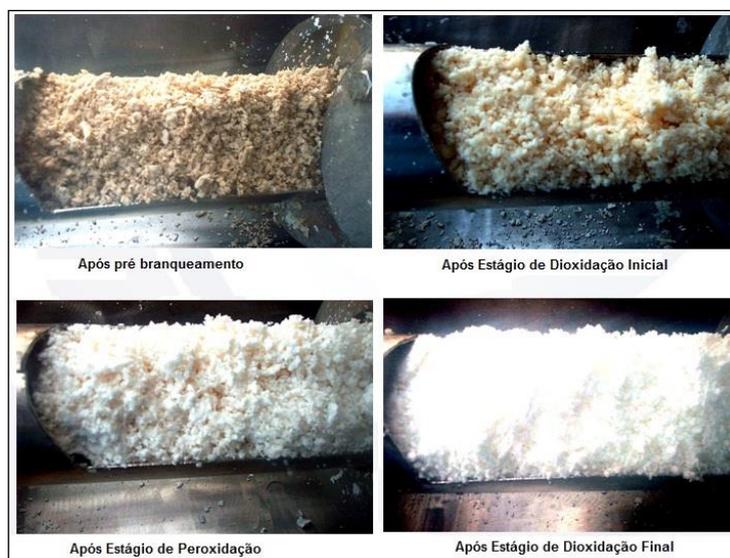
D<sub>1</sub> (dióxido de cloro), seguida de lavagem entre os estágios por prensas.

Ao final de cada estágio de branqueamento a “alvura” da polpa sofre elevação até o nível desejado. No fim da sequência, Figura 19, a polpa branqueada é estocada em torno de 10-12% de consistência em torres de armazenamento para posteriormente serem diluídas e bombeadas para a fabricação de mantas celulósicas ou de papel.



**Figura 19** - Sequência de branqueamento do tipo ECF.

A Figura 20 mostra a evolução da remoção da cor da polpa celulósica, elevação da alvura, durante a sequência da planta de branqueamento ECF (D<sub>0</sub>, E<sub>OP</sub>,D<sub>1</sub>).

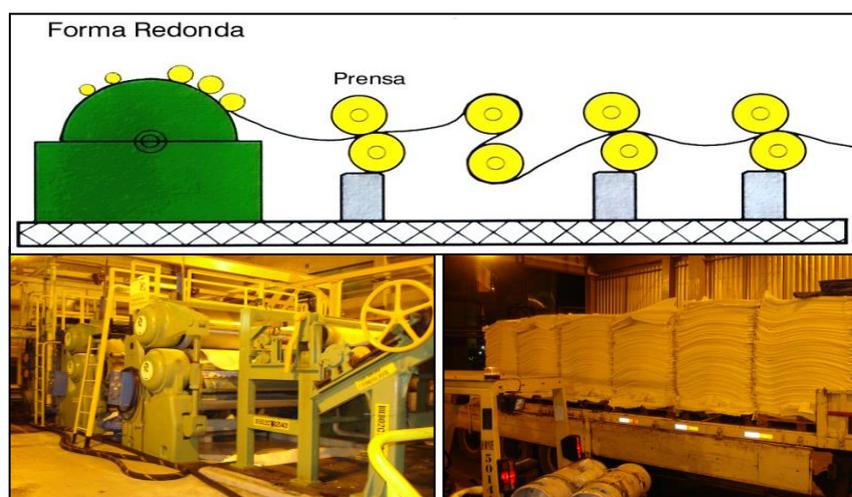


**Figura 20** - Polpa durante a sequência de branqueamento ECF.

### 2.3.1.5 Desaguamento e secagem

A polpa celulósica pode ser utilizada em fábrica integrada ou ser vendida. Nas fábricas integradas, a polpa celulósica segue para um tanque de estocagem, sendo bombeada a seguir para a máquina de papel ou branqueamento. Geralmente a pasta destinada ao mercado, para fins de transporte, deve ser desaguada (40 a 60% de água) ou seca (5 a 10% de água), enfardada e embalada, dependendo do objetivo de cada empresa.

O desaguamento é um processo mecânico, Figura 21, consiste na elevação da consistência da mistura água/polpa por meios mecânicos, obtido por meio da filtração e prensagem. A polpa com baixa consistência tem a formação da folha através de mesa formadora, plana ou redonda, que após o processo de drenagem por sucção, a folha é submetida ao processo de prensagem para máxima remoção de água. As mantas celulósicas produzidas contém cerca de 40 a 50% de umidade e normalmente são comercializadas em mercado local.



**Figura 21** - Desaguamento mecânico da polpa celulósica.

No sistema de secagem térmica são utilizados métodos físicos para remoção de água que a prensagem não consegue remover. Os métodos mais utilizados são, secagem com cilindros secadores, túnel de vapor, *flash dryer* e *stean dryer*, Figura 22.

No sistema *flash dryer* a pasta é desaguada, aberta e lançada em uma corrente de gases quentes em equipamento ciclônicos onde a água contida na polpa é evaporada. No final do processo é obtido a polpa celulósica com teor seco em torno de 90%. O material

é obtido em forma de flocos de celulose, que são prensados na forma de blocos para serem comercializados.

No sistema *steam dryer* a polpa celulósica é injetada em uma corrente a vapor de transporte de baixa pressão onde a mistura polpa/vapor passa através de um trocador de calor casco/tubos trocando calor com vapor superaquecido de média pressão. A água da polpa é evaporada até o processo atingir o nível de secagem desejado que fica em torno de 90-95% de teor seco.



**Figura 22** - Desaguamento térmico, *Flash Dryer*.

Na secagem convencional a folha de pasta celulósica é formada em mesa formadora que pode ser plana ou cilíndrica, com ou sem vácuo. A folha passa pela seção de prensa e a seguir pelo processo de secagem por evaporação. Posteriormente é cortada em dimensões apropriadas, enfardada e estocada.

No processo de secagem utilizado nas máquinas de papel, Figura 23, a secagem é feita através da passagem da folha por cilindros secadores. A polpa é bombeada dos tanques para as máquinas onde recebem a adição dos aditivos como amido, alvejantes, tintas e aparas entre outros para a fabricação do tipo de papel desejado. Após o processo de formação e de prensagem, a folha formada é enviada para troca térmica em contato direto com cilindros aquecidos com vapor até o teor de umidade médio de 10%, sendo a folha cortada, embalada e acondicionada em estrados para posterior comercialização.

No sistema de secagem em túnel ou máquina secadora, Figura 24, a folha celulósica formada após a filtração e a prensagem é enviada ao secador no qual ela flutua sobre o ar aquecido. A folha é introduzida pela parte superior da máquina

percorrendo vários passos, dando voltas em rolos existentes nas extremidades e deixando o secador pelo fundo no lado oposto à entrada. No final do processo as folhas saem com teor de seco em torno de 90 a 95% .



**Figura 23** - Caixa de entrada e cilindro secador da máquina de papel.



**Figura 24** - Máquina secadora de celulose.

### 2.3.2 Recuperação e Utilidades

O setor de recuperação e utilidades viabiliza ambientalmente e economicamente o processo químico kraft, pois, processa o licor preto gerado na linha de fibras. Por razões econômicas e ambientais, a recuperação desses produtos químicos é de fundamental importância para a viabilidade de uma planta fabril além da utilização da energia fornecida pela combustão do licor na geração de vapor e na sua transformação em energia mecânica, elétrica e térmica utilizada em todo o processo de extração de celulose e na fabricação de diversos tipos de papeis. Portanto, os principais objetivos do setor de recuperação química no processo kraft são: i) recuperar os produtos químicos

necessários na preparação do licor de cozimento de forma contínua e com concentração adequada; ii) geração de vapor necessário para a geração de energia elétrica nas turbinas à vapor (Boniface, 1992).

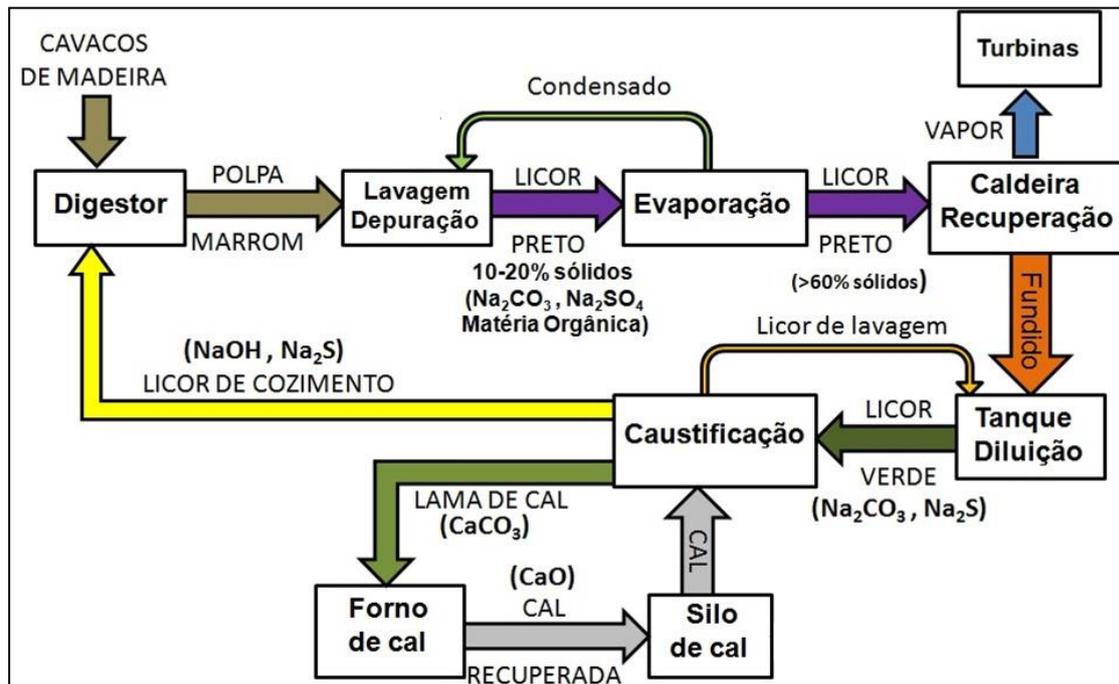
O licor preto é uma solução aquosa complexa constituída, em média, de 60% de compostos orgânicos (fragmentos de lignina de alto e baixo peso molecular, ácidos orgânicos (fórmico e acético) e extrativos) e constituintes inorgânicos (hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), tiocianato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e cloreto de sódio (NaCl) (Venkatesh, 1992).

Segundo Cardoso (1998), a composição elementar típica do licor de eucalipto, em percentual mássico, está apresentado pela Tabela 3. A variação tem relação direta com a madeira e as condições do processo de polpação.

Os principais fluxos do processo do ciclo de recuperação dos produtos químicos estão ilustrados na Figura 25.

**Tabela 3** - Composição química elementar típica do licor preto.

<i>Componente</i>	<i>% massa (faixa)</i>
Carbono	34,0-39,0
Oxigênio	33,0-38,0
Sódio	17,0-25,0
Enxofre	3,0-7,0
Hidrogênio	3,0-5,0
Potássio	0,1-2,0
Cloro	0,2-2,0
Nitrogênio	< 2,0
Ca, Si, Fe, Al	traços



**Figura 25** – Fluxograma simplificado do processo de extração de celulose *kraft*.

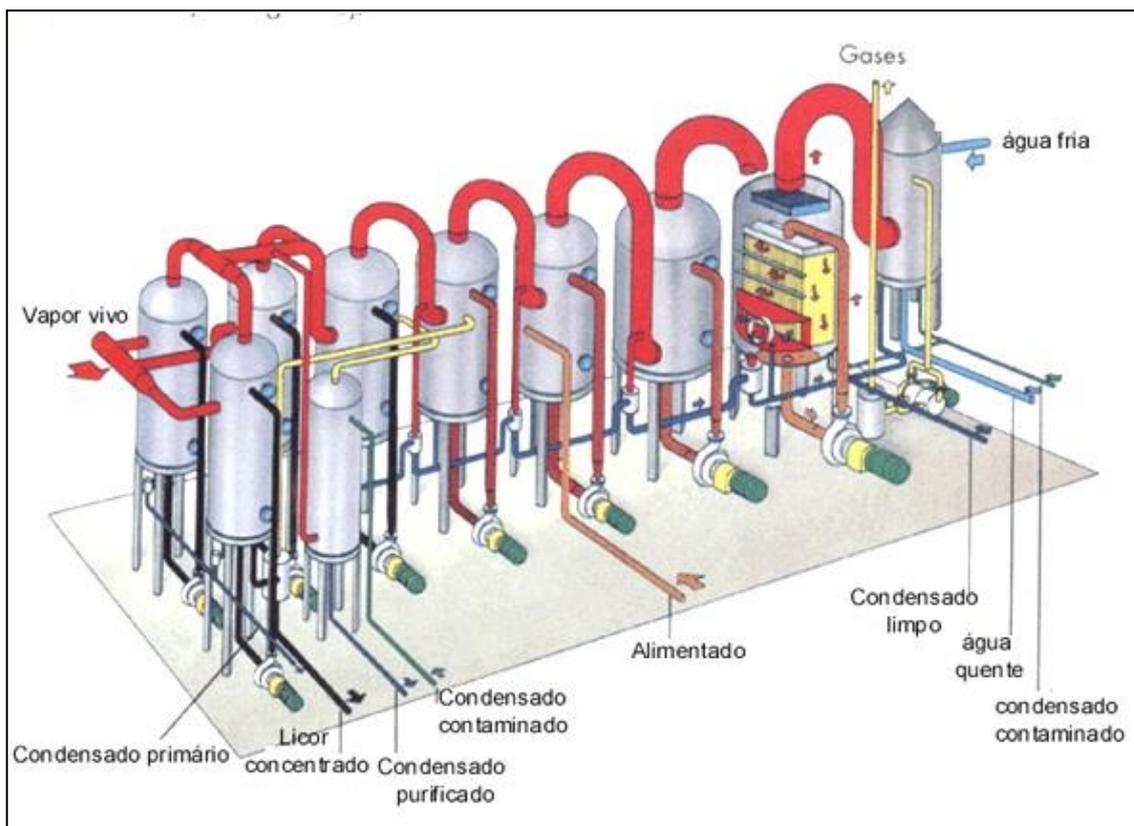
### 2.3.2.1 Evaporação de múltiplos efeitos

O licor preto fraco tem concentração de sólidos de 10-20% antes de ser enviado à evaporação de múltiplos efeitos para ser concentrado entre 65% e 80% de sólidos totais para que quando pulverizado na caldeira de recuperação, ocorra a combustão da matéria orgânica (Cardoso, 1998).

O princípio dos evaporadores de múltiplos efeitos, como mostrado na Figura 25, com vários trocadores de calor em série, é de utilizar o calor latente liberado na condensação da água evaporada (chamado de evaporado) do licor em um efeito ao efeito seguinte como fonte de energia da sub etapa. O fluxo de licor e vapor fluem em contra corrente onde a condensação acontece através do contato indireto do licor com o vapor ou evaporado, da seguinte maneira: No primeiro efeito, saída do licor preto concentrado, é aplicado vapor de baixa pressão (5 bar) como fonte de aquecimento. A água evaporada do efeito é condensada no segundo efeito e utilizada como fonte de energia e assim sucessivamente devido ao arranjo dos evaporadores, onde a pressão na câmara de aquecimento é gradativamente reduzida do primeiro ao último efeito, normalmente seis ou sete efeitos. O evaporado do último efeito é condensado com água

no condensador de superfície e os gases não condensados (GNC) são removidos através de ejetores à vapor. Esses gases são destinados pra queima devido ser uma importante fonte de poluição odorífera por possuírem em sua composição compostos de enxofre dissolvido (Venkatesh, 1992).

Esse tipo de sistema de evaporação, operando em condições ideais, tem eficiência entre cinco e seis toneladas de água evaporada por tonelada de vapor consumido (Cardoso, 1998).



**Figura 26** - Evaporação de Múltiplos Efeitos.

Os vapores condensados durante o processo gerados no processo de evaporação tem destinos diferentes de acordo com sua finalidade i) Condensado de vapor é enviado ao tratamento de água para caldeiras; ii) condensado secundário (condensado do licor) utilizado na lavagem da polpa marrom; iii) condensado contaminado (possuem composto de enxofre dissolvido) são submetidos a tratamento em uma coluna de destilação a vapor, chamada de “torre ou coluna de *stripping*”. O condensado tratado na coluna de *stripping* é adicionado junto ao condensado secundário para ser reutilizado. Os gases incondensáveis extraídos na coluna são encaminhados para a incineração para abatimento de poluição odorífera.

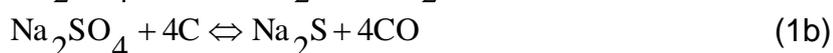
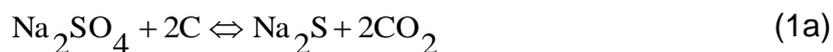
### 2.3.2.2 Caldeira de Recuperação

O combustível das caldeiras de recuperação química é o licor preto concentrado. Este licor contém água, material orgânica e material inorgânico. A proporção mássica do licor e a sua composição química depende da qualidade da madeira e das condições do processo de polpação. O licor apresenta baixo poder calorífico ( entre 2500 a 3500 kcal/kg) pois sua composição apresenta cerca de 1/3 de material inorgânico e teor de água entre 20 a 35% (Grace, 1992).

O crédito da invenção da caldeira de recuperação moderna é creditado para G.H. Tomlinson por volta de 1930 sendo um marco no avanço do processo *kraft*, (Vakkilainen, 2004).

A caldeira de recuperação química é ao mesmo tempo um reator químico e um gerador de vapor. A principal função da caldeira de recuperação é de transformar o sulfato de sódio do licor preto em sulfeto de sódio através da reação de redução química. Esta recuperação é realizada através do processo de combustão do licor preto, que antes de ser queimado é enriquecido com cinzas da combustão gerada na própria caldeira, visando à reposição da sulfidez do licor de cozimento. Como gerador de vapor, tem a função de produzir vapor para o processo, decorrente do calor liberado na combustão da parcela orgânica do licor preto (Adams, 1997).

A combustão do licor preto na fornalha da caldeira ocorre em uma atmosfera deficiente em oxigênio, a fim de ocorrer à reação de redução química, Equação 1, do sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). O material inorgânico fundido formado no fundo da fornalha, denominado *smelt*, é direcionado da fornalha para o tanque de dissolução onde é diluído com licor branco fraco e passando a ser denominado licor verde. Esse licor, uma solução composta principalmente de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), tem a concentração de álcali controlada para ser utilizado no setor de caustificação (Hupa, 1997).



Conforme Vakkilainen (2004), a caldeira de recuperação têm um papel crítico no processo de extração da celulose. Pode-se dizer que a caldeira tem três principais funções:

- Queimar o licor preto concentrado, a fim de gerar vapor para ser utilizado na extração da celulose, na fabricação do papel, na geração de energia elétrica e nas demais necessidades da fábrica.

- Atuar como um reator para a produção de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).

- Consumir a matéria orgânica dissolvida na madeira, eliminando assim uma descarga adversa para o meio ambiente.

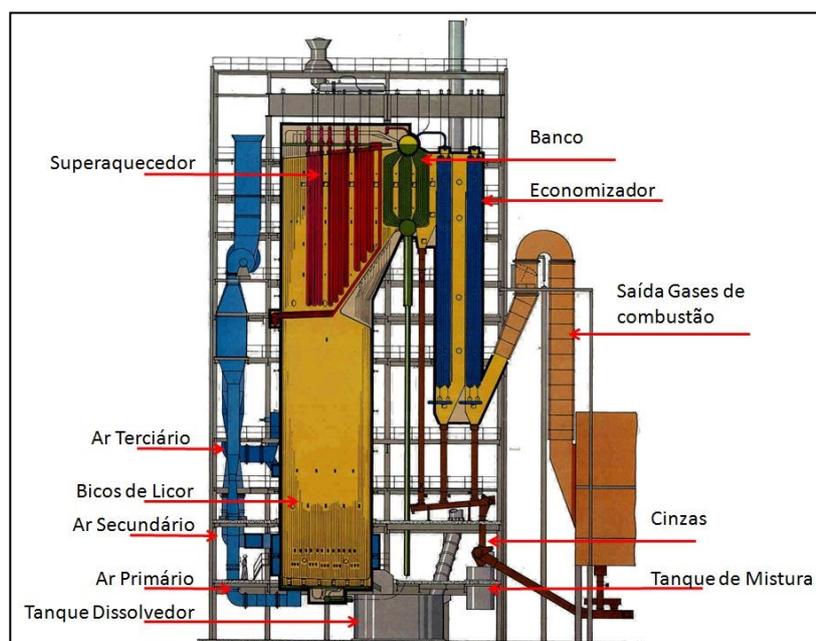
A energia térmica liberada pela combustão da matéria orgânica do licor é transferida para a água gerando o vapor superaquecido que é usado para gerar energia mecânica em turbinas à vapor.

Após a queima do licor, a energia térmica liberada pelos gases de combustão cede calor para a parede de tubos, ainda na fornalha. Este gases fluem pela caldeira em direção a saída pelo economizador, trocando calor gás/água.

A combustão do licor gera material particulado que forma incrustações entre os tubos em algumas regiões da caldeira. Para diminuir esta formação são utilizados sopradores de fuligem, que são tubos (lanças) onde através da vazão de vapor de média pressão ocorre a remoção parcial das incrustações formadas. Esse sistema é utilizado na região dos superaquecedores, tubos geradores (banco) e no economizador. As incrustações removidas são transportadas para o tanque de licor preto, fazendo parte da reposição de sulfato do processo.

Os gases de combustão gerados na combustão do licor preto arrasta material particulado. Esse material particulado é captado (para controle ambiental) antes de serem descartado para a atmosfera. Além do controle na queima, há na saída da caldeira precipitadores eletrostáticos, que são placas em paralelo que produzem um campo magnético. Este campo atrai o particulado do gás para as placas e, que tem sua remoção efetuada através de batedores fazendo com que o particulado retido na placa de captura seja despejado nos transportadores e adicionado no tanque de mistura que contém o licor preto que será introduzido na caldeira. Essa adição do material particulado captado também faz parte da reposição de sulfato do processo.

Na Figura 27 é ilustrada a caldeira de recuperação química típica utilizada nas empresas de extração de celulose pelo método química *kraft*.

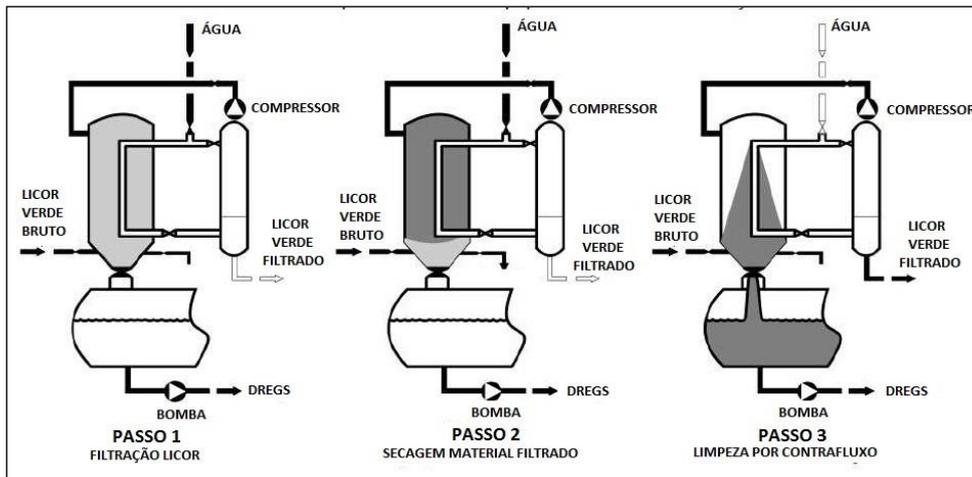


**Figura 27** - Ilustração da caldeira de recuperação química.

### 2.3.2.3 Caustificação e Forno de Cal

Na caustificação, o licor verde obtido na caldeira de recuperação é convertido em licor de cozimento através da adição de óxido de cálcio. No forno de cal, a lama de carbonato de cálcio é calcinada gerando o óxido de cálcio utilizado na caustificação do licor verde. O licor verde bruto é transferido ao setor de caustificação onde inicialmente passa pelo processo clarificação, ou seja, processo de remoção de impurezas insolúveis contidas no licor, conhecidas como *dregs*. A filtração direta de licor verde pode ser realizada por decantadores ou em filtros. O tipo de filtro aqui apresentado e conhecido como “Filtro Cassete”, Figura 28. Nesse tipo de filtro o licor verde é alimentado ao filtro até que a pressão de filtração é atingida, neste ponto o filtro é esvaziado utilizando-se ar comprimido, de modo a manter a camada aderida à tela. Quando o filtro está drenado, as telas sofrem contra-lavagem com condensado de modo a remover os *dregs* e diluí-los simultaneamente.

O *dregs* removido do licor verde é enviado ao sistema de filtração onde é lavado para a remoção de licor e acerto de pH. O licor de lavagem gerado é enviado para a diluição do material fundido no tanque dissolvedor da caldeira de recuperação e os *dregs* podem ser enviados para aterro, para sistema de compostagem ou utilizados com aditivos na fabricação de outros produtos.



**Figura 28** – Sistema de filtração do licor verde bruto.

A seguir o licor verde filtrado é tratado com uma suspensão concentrada de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), transformando o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Essa reação ocorre em duas etapas:

1ª. Etapa – Apagamento da cal: Reação do óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e água, do licor verde filtrado, para produção de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Essa reação é exotérmica e ocorre no tanque apagador (reator *slaker*), o ( $\text{CaO}$ ), com liberação de calor ( $\Delta H = -67 \text{ kJ/mol}$  a  $100^\circ \text{C}$ ) (Pastor & Hortal, 1990).

2ª. Etapa: O hidróxido de cálcio gerado reage imediatamente onde irá converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio (reação de caustificação).

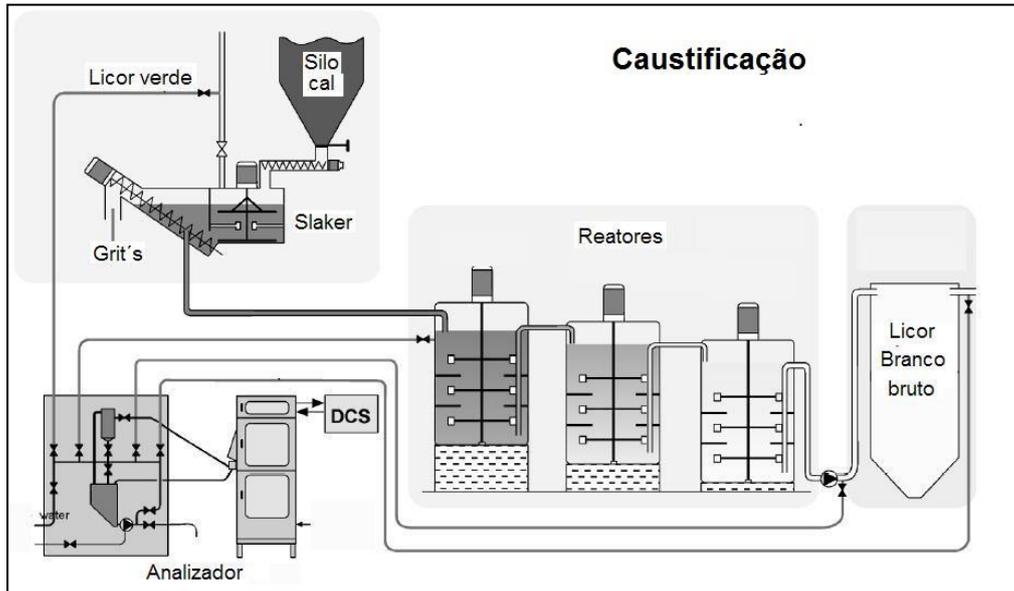
As reações químicas envolvidas na caustificação estão descritas nas Equações 2 e 3, (Cornell, 1992):



As reações são consecutivas e também concorrentes, ou seja, a caustificação começa tão logo tenha ocorrido o apagamento. As reações de apagamento e caustificação são simultâneas, sendo que a reação de caustificação atinge entre 85-90% no tanque apagador e os tanques caustificadores propiciam tempo de retenção suficiente, ao redor de 90-120 minutos, para completar os 5 a 20% restantes (Pastor & Hortal, 1990).

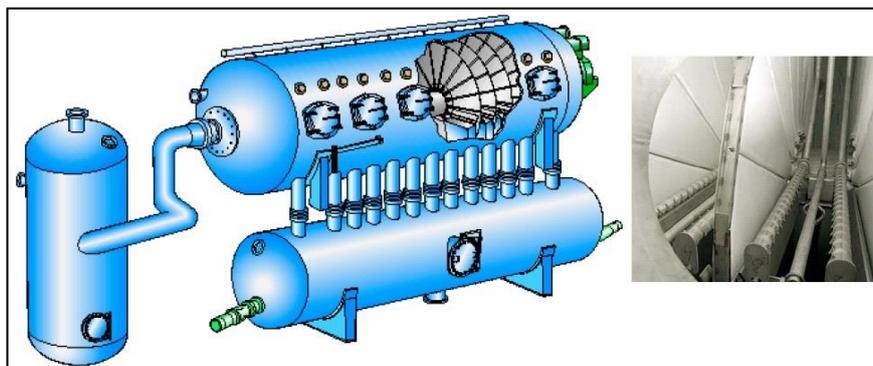
Os grânulos de cal adicionados no licor verde se desintegram em pequenas partículas porém, a parte dos grânulos que não reagir pode precipitar no fundo do *slaker* e são removidos junto com os *grits* (cal muito queimada, cal mal queimada,

areia, etc.) pelo classificador (Cornell, 1992). A Figura 29, representa o sistema de caustificação do licor verde utilizado nas empresas de extração de celulose *kraft*.



**Figura 29** - Ilustração da planta de caustificação do licor verde.

O licor branco bruto produzido nos caustificadores contém o precipitado de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), também chamado de lama de cal. Por esse motivo o licor não pode ser enviado ao setor de polpação antes de ser enviado ao sistema de clarificação. Esse sistema remove a lama formada através de decantação ou filtração. O sistema apresentado é o filtro à disco pressurizado, conhecido como Filtro PDW, Figura 30. Esse filtro consiste em elementos em forma de disco preso a um eixo central que gira que um vazo horizontal pressurizado que retém a lama de cal, filtrando o licor. Uma parte de cada disco passa através do licor branco bruto no fundo do vaso. A diferença de pressão é mantida fazendo-se o ar circular da parte interna dos discos, através de um ventilador, para a parte externa dos discos .



**Figura 30** - Processo de filtração pressurizado.

O licor branco filtrado é enviado ao setor de polpação e a lama de cal é enviada para o filtro de lama, onde será lavada, para remoção de licor branco evitando assim a possível formação de anel ou pedras no forno de cal. A Figura 31, mostra o filtro rotativo à vácuo utilizado para lavar a lama onde o teor de sólidos é elevado antes de ser direcionada ao forno rotativo de cal. O licor de lavagem da lama é enviado para as caldeiras de recuperação onde será utilizado para diluir o fundido extraído da fornalha formando-se assim o licor verde.

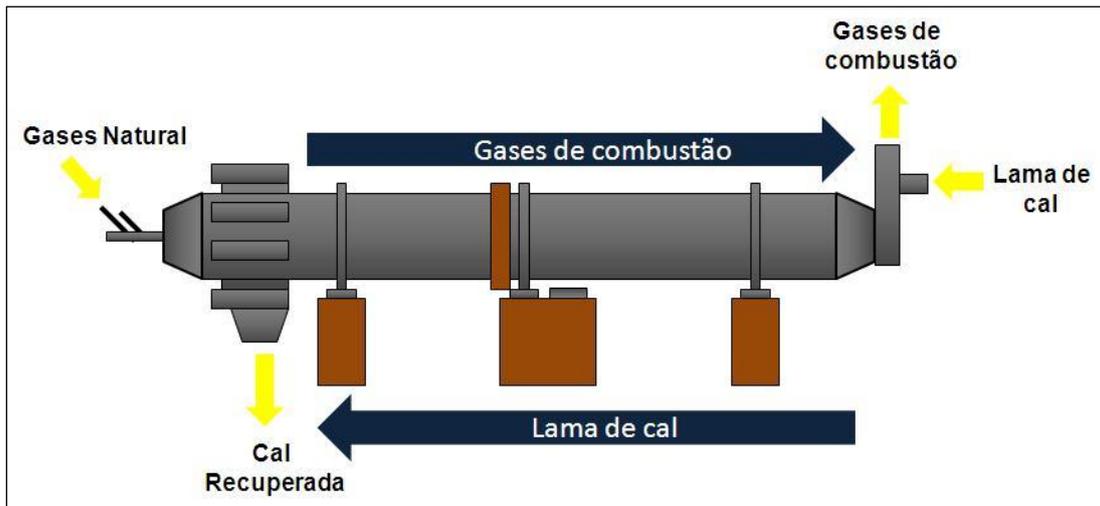


**Figura 31** - Filtro de lavagem da lama de cal.

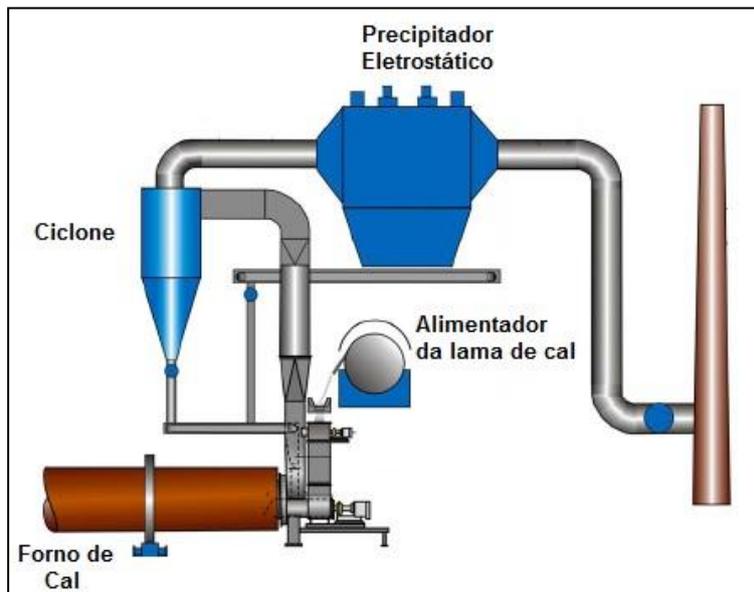
A lama de cal lavada, com teor de sólidos entre 60-80% é enviada ao forno rotativo de cal, Figura 32, onde através da combustão de gás natural, há o fornecimento de calor necessário para que ocorra a reação de calcinação do carbonato de cálcio, contido na lama de cal, ocorrendo a recuperação do óxido cálcio, conforme a Equação 4.



Na saída do forno, a cal passa por um moinho de martelo para uniformizar as pelotas formadas. A cal processada é elevada através de um elevador de canecas, para ser estocada nos silos. Como o processo de calcinação tem eficiência em torno de 85-95% é utilizada cal virgem para reposição na reação de caustificação. Essa cal virgem é estocada em um outro silo. A Figura 33 mostra o sistema de secagem da lama com os gases de combustão na saída do forno e também o sistema de captação do material particulado pelo precipitador eletrostático.

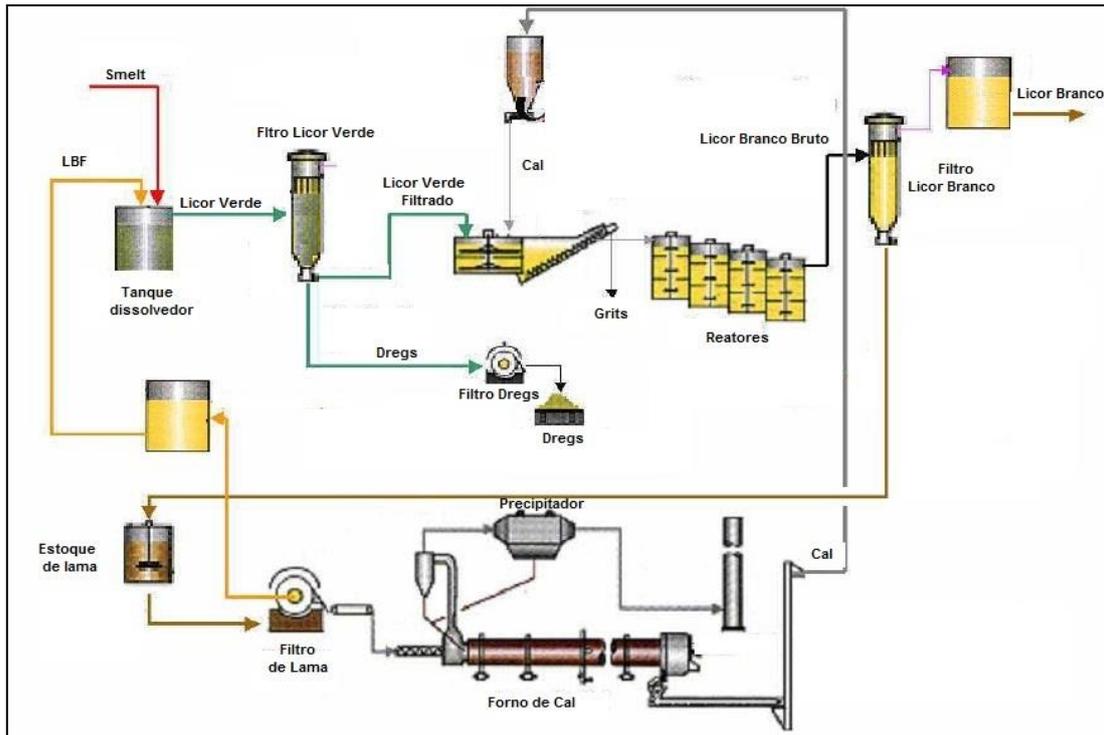


**Figura 32** - Ilustração do forno Rotativo de cal.



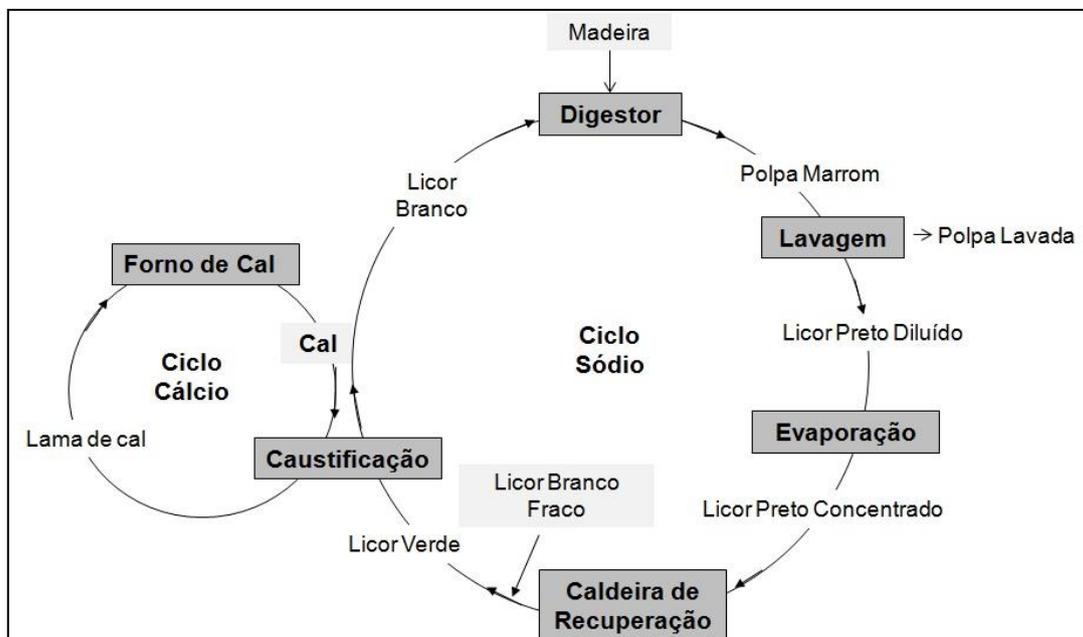
**Figura 33** - Sistema de alimentação de lama no forno e do precipitador eletrostático.

A Figura 34 esquematiza o ciclo de caustificação e de calcinação adotado pelas empresas de extração de celulose pelo método químico *kraft*.



**Figura 34** - Ilustração do ciclo de caustificação e do forno de cal.

Na Figura 35 é apresentada de forma esquemática e simplificada o ciclo de recuperação química do processo químico *kraft* de extração de celulose.



**Figura 35** - Ilustração do ciclo de recuperação química *kraft*.

### 2.3.2.4 Distribuição de vapor

A maioria das empresas de extração de celulose geram a sua própria energia elétrica através da utilização de turbinas à vapor. O sistema, normalmente adotado é o de cogeração. O parque fabril possui, além das caldeiras de recuperação, caldeiras auxiliares que utilizam como combustível gás natural, biomassa ou óleo combustível.

O vapor de alta pressão gerado nas caldeiras é distribuído do coletor de vapor para turbo geradores ou turbinas de acionamento de equipamentos, como bombas, compressores ou ventiladores.

As turbinas podem ser acopladas a um gerador elétrico convertendo a energia mecânica em energia elétrica, em compressores para a geração de ar comprimido, em bombas para o bombeamento de água e a rotores para efetuar a tiragem dos gases de combustão nas caldeiras. O vapor de extração nas turbinas é distribuído e utilizado para aquecimento nas plantas da evaporação, nos aquecedores de ar das caldeiras, no aquecimento dos digestores, cilindros secadores das máquinas de papel, entre outros.

As turbinas à vapor, conforme a Figura 36, são turbo máquinas que operam com vapor de alta pressão na entrada da turbina, expandindo-se até pressões menores.



**Figura 36** - Turbinas à vapor de extração e contra pressão.

Neste estudo os turbos geradores utilizados pela empresa são turbinas de contrapressão e extração de vapor de 12 e 6 bar, uma turbina radial e outra de fluxo axial e reação, gerando cerca de 36-40% da energia elétrica necessária para a empresa. Como a demanda de energia térmica é prioritária sobre a geração elétrica, a necessidade

de energia elétrica é menor que a necessária sendo preciso complementar a demanda com a energia elétrica fornecida pela rede da concessionária local.

Todo o vapor de média e baixa pressão extraído das turbinas vai para coletores de vapor para ser distribuído ao processo e, se necessário, pode também utilizar válvulas reductoras de pressão de alta para média e baixa pressão, conforme a necessidade térmica da empresa. Além do vapor de contrapressão obtido em turbo bombas, turbo-compressores e turboventiladores.

É fundamental que a relação entre pressão e a temperatura do vapor de entrada na turbina se mantenha estável, ou seja, é fundamental que a turbina receba apenas vapor superaquecido, pois uma gota de água pode literalmente destruir as palhetas da turbina.

A Figura 37 representa esquematicamente o processo de cogeração de energia elétrica e os sistema de abastecimento pela concessionária local.

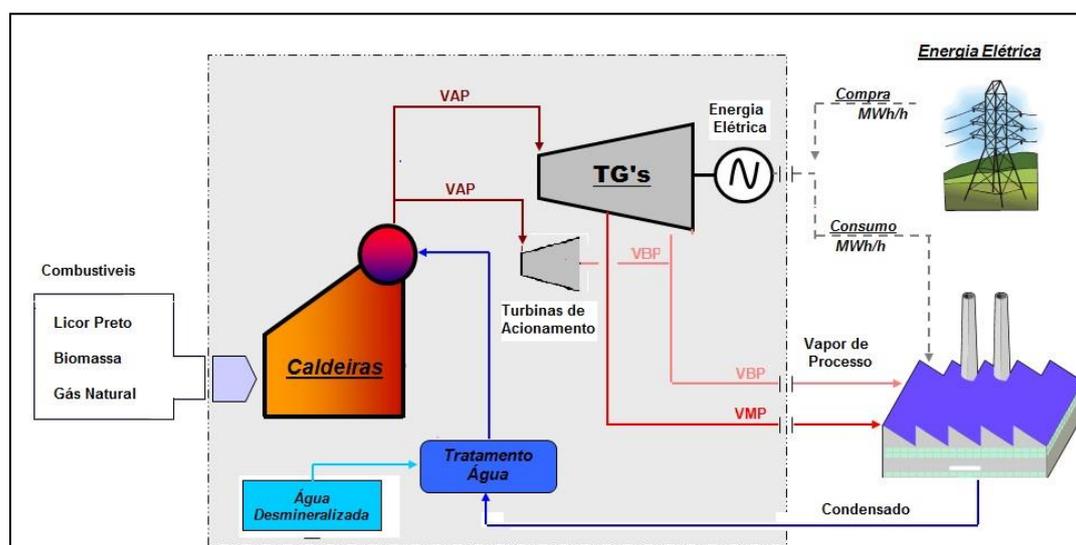


Figura 37 - Ilustração do sistema de energia elétrica.

### 2.3.2.5 Tratamento de água

A água industrial utilizada nas empresas de extração de celulose normalmente é captada de água de superfície da região recebendo um tratamento convencional.

A captação normalmente ocorre de rios próximos da empresa de extração de celulose recebendo o tratamento dependendo da qualidade da água.

Na canaleta de captação da água bruta é inicialmente dosado hidróxido de sódio (NaOH) para a correção do pH necessário para as etapas de coagulação e cloração. Na sequência é dosado sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), para que ocorra a aglutinação das impurezas ocorrendo a formação de flocos que devido a maior densidade facilitam a decantação.

Em seguida, a água passa pela etapa de cloração, ocorrendo a reação descrita pela Equação 5.



A formação do ácido hipocloroso é o agente responsável pela desinfecção da água que se dissocia conforme a reação apresentada pela Equação 6, que é diretamente dependente da temperatura da água e do pH.



O produto da reação representada pelas Equações (5) e (6) é considerado como cloro residual livre na forma de ácido hipocloroso e de íons hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) cuja a dissociação tem faixa ideal quando o pH está próximo a 6,0.

A cloração pode ser efetuada através da dosagem de cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ), hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ) ou na forma de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ).

Após a etapa de cloração a água passa pela etapa de floculação nas flocladoras, onde a mistura lenta dos produtos dosados na água bruta. Os flocladores possuem agitadores, que movimentam com velocidade lenta para não permitir a fragmentação dos flocos formados.

Da etapa de floculação, a água vai para tanques de decantação onde a água tratada transborda em direção a filtros. Vale salientar que quanto melhor o processo de decantação, melhor será a etapa de filtração da água.

O material decantado (lodo) é removido por sistema de raspadores enviando o lodo decantado para tanques de estocagem.

A etapa de filtração recebe a água dos decantadores que é filtrada em filtros de areia e pedrelhugos do tipo gravidade, cuja finalidade é de reter as partículas sólidas que ainda estão presentes na água, fornecendo na saída uma água com turbidez abaixo de 1 ppm. A água filtrada é enviada para reservatório para ser bombeada para a unidade fabril. Em algumas empresas a água industrial produzida é tratada para ser tornar potável.

✓ Cor: é expressa em cor aparente, cuja unidade é ppm PtCo. A presença de cor na água perturba os métodos de precipitação, além de ser responsável por tingir fibras de celulose. Na água para caldeiras, a matéria orgânica que produz a cor tende a se carbonizar, gerando incrustações nos tubos.

✓ Turbidez: É a relação entre a intensidade de luz incidente e a transmitida. Determinada através do turbidímetro, é expressa em NTU. Uma turbidez alta interfere na maioria dos processos industriais, além de causar depósitos em tubulações e trocadores de calor.

✓ pH: Índice de concentração das substâncias ácidas ou alcalinas presentes. Expressada em número de pH, é medido no pHmêtro e on-line. O controle do pH se dá através da dosagem de soda na água. A manutenção de um bom índice de pH melhora a cloração e a floculação e, portanto, todo o sistema de tratamento de água.

✓ Temperatura: É importante manter a temperatura da água dentro de uma faixa razoável, pois a alteração deste parâmetro influirá em todo o processo.

✓ Residual de Cloro: Como o cloro é uma substância que tem um ponto de evaporação baixo, é importante estar sempre monitorando sua presença. Esta análise determina o teor de cloro ativo por titulação volumétrica.

✓ Teste organoléptico: Indica a presença de sabor e cheiro na água. O teste é realizado aproximando-se a água do nariz e verificando se há algum odor, e em seguida colocando uma pequena quantidade de água na boca para verificar se há algum sabor.

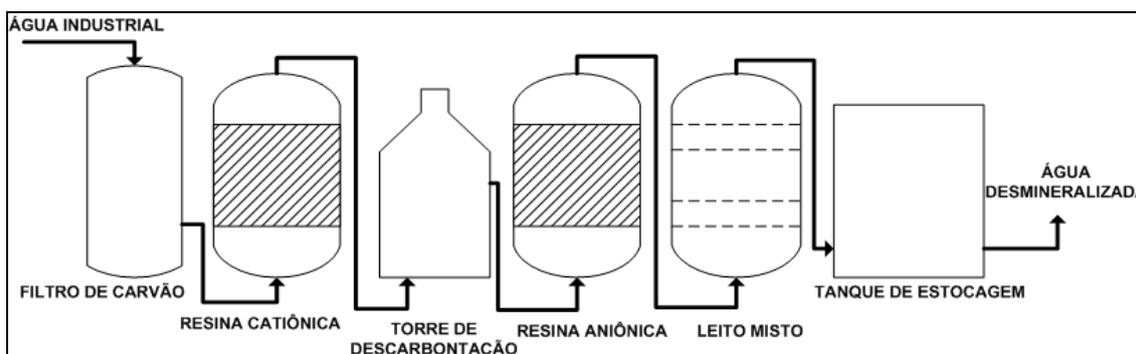
Para a obtenção de água para ser utilizada nas caldeiras (água desmineralizada) a água industrial produzida deve ser passar por tratamento para a remoção de sais dissolvidos na água. Esse tratamento pode ser efetuado pelo processo através de resinas de troca iônica ou através de tratamento por osmose reversa. O tratamento que foi considerado para o trabalho é de troca iônica.

O tratamento da água para a utilização em caldeiras e outros fins tem como objetivos:

- Prevenir e controlar a formação de depósitos na caldeira.
- Prevenir a corrosão da caldeira e seus auxiliares.
- Conduzir vapor de alta pureza.

O processo de tratamento de desmineralização da água é um processo de purificação utilizado para alimentação de caldeiras através da retenção de íons dissociados na água industrial pela passagem por resinas sintéticas nos trocadores iônicos. As resinas utilizadas para esse fim são conhecidas como resinas cátionicas e

resinas ânionicas. O processo de desmineralização da água pode ser descrita conforme o fluxograma apresentado pela Figura 38 .



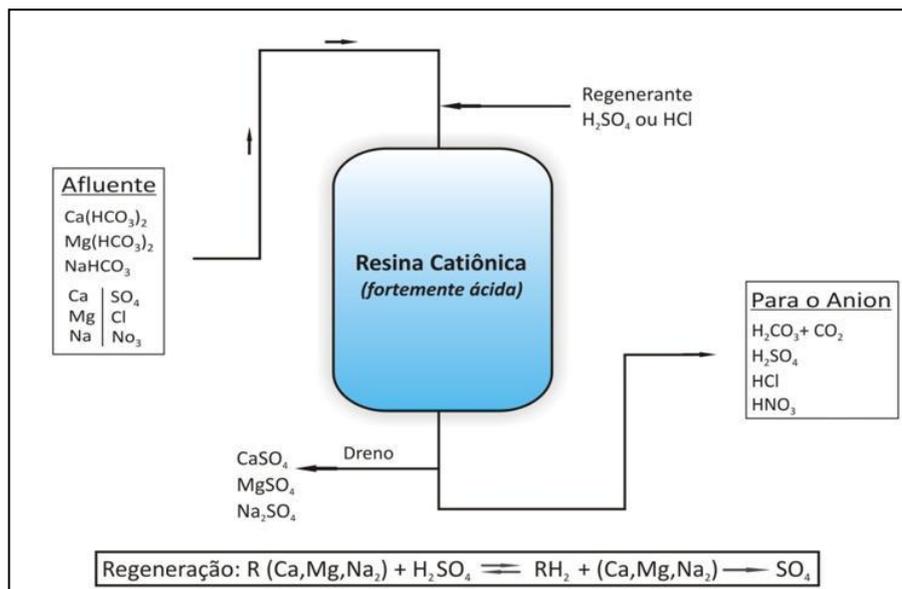
**Figura 38** - Fluxograma simplificado do tratamento da água para as caldeiras.

A água industrial primeiramente é filtrada através da passagem por carvão ativado afim de reter impurezas orgânicas e para a remoção de reter o excesso de cloro contido na água industrial.

Em seguida a água é enviada para os vaso de resina catiônica onde são retidos os cátions dos sais dissolvidos na água, principalmente bicarbonatos, sulfatos e cloretos e liberando cátion hidrogênio. Para regenerar a resina é utilizada uma solução de ácido sulfúrico ou preferencialmente o ácido clorídrico. A Figura 39 ilustra a resina catiônica retendo os sais catiônicos dissolvidos na água.

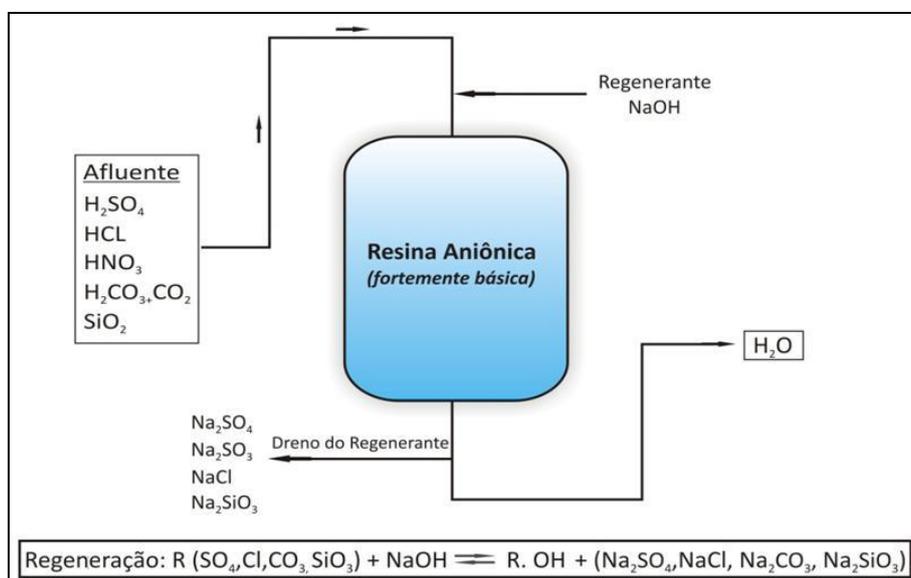
Em seguida, após passagem pelo trocador catiônico, a água flui em sentido a torre decarbonatadora, recebendo ar em contra fluxo afim de reduzir o teor de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) na água. A presença de gás carbônico na água favorece a geração de ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) acarretando em deixar a água mais ácida. A remoção de gás carbônico da água não é total, necessitando de correção com solução alcalina para o acerto do pH da água tratada.

A seguir, da torre de decarbonatação , a água é enviada para os vasos trocadores de ânions onde os ânions dos sais dissolvidos na água ficam retidos liberando, normalmente, os cátions sódio ( $\text{Na}^+$ ).



**Figura 39 - Ilustração da atuação da resina catiônica**

As resinas aniônicas são classificadas em duas categorias: fraca e forte. A resina aniônica de base fraca remove ânions fortemente ionizados, e a resina aniônica de base forte, remove ânions fracamente ionizados. A Figura 40 ilustra a resina aniônica retendo os sais aniônicos dissolvidos na água.



**Figura 40 - Resina aniônica**

O trocador de resina de leito misto é onde se dá o tratamento de polimento da água desmineralizada pela passagem de um trocador contendo resina catiônica e aniônica retendo residuais de íons cátionicos e aniônicos.

O sistema de regeneração das resinas catiônica e aniônica é executada através de retrolavagem dos vasos, onde água é inserida em contra-fluxo. Para o vaso de troca catiônica, é utilizada a solução de ácido clorídrico, repondo assim os íons hidrogênio a resina. Para o trocador aniônico, é utilizado solução de hidróxido de sódio, repondo o íons hidroxilas.

A água desmineralizada obtida, é direcionada para o sistema de remoção de oxigênio dissolvido antes de ser enviada para as caldeiras. Essa remoção ocorre, inicialmente, através da desaeração mecânica. No desaerador é adicionado vapor de baixa pressão na água desmineralizada onde através do aquecimento da água desmineralizada, diminui a solubilidade do oxigênio na água removendo cerca de 98% do oxigênio dissolvido. Para a remoção do residual de oxigênio dissolvido na água são dosados produtos que capturam o oxigênio dissolvido. Esses produtos reagem com o oxigênio dissolvido para formar nitrogênio e água. Entretanto, sob certas condições poderá também se decompor e formar amônia e nitrogênio. Entre esses produtos tem-se a hidrazina, carbohidrazida e sulfitos como químicos no tratamento para a remoção de pequenas quantidades de oxigênio dissolvido.

Como o processo de desmineralização da água tem alto custo faz-se necessário o retorno do condensado de vapor utilizado nas trocas térmicas nos equipamentos como cilindros secadores das máquinas de papel, trocadores de calor de contato indireto, sistema de aquecimento de ar de combustão das caldeiras e dos evaporadores de licor preto, entre outros. O condensado é então filtrado e misturado com a água desmineralizada antes da entrada nos desaeradores.

A água desmineralizada obtida tem pH entre 9,0 e 9,5 e condutividade abaixo de  $1 \mu\text{S/cm}$  para ser utilizada nas caldeiras, nos dessuperaquecedores, refrigeração das bicás de fundido entre outros.

Alguns parâmetros devem ser controlados, como:

**pH:** um dos parâmetros mais importantes da água para caldeiras, sendo dosados, normalmente dois produtos:

**Amina:** Por ser um álcali volátil, a amina mantém o pH do vapor. Para a sua dosagem deve manter baixo o índice de oxigênio dissolvido na água para evitar corrosão.

**Fosfato tri-sódico:** auxilia no controle do pH e na precipitação adequada dos sais, na captura ferro através da formação de flocos que são purgados da caldeira.

**Dureza:** está relacionada com a quantidade de sais dissolvidos na água causado por bicarbonatos, sulfato, cloretos e nitratos além de zinco, ferro e o alumínio. A produção de vapor, deve conter quantidades limitadas de sais e de sílica, para reduzir a formação de incrustações dos tubos das caldeiras e gerar danos nas turbinas, no caso de presença no vapor produzido pelas caldeiras.

**Ferro:** pode formar depósitos sobre a superfície de tubos onde há troca de calor, podendo conseqüentemente provocar rupturas ou bloqueá-los.

**Dióxido de Carbono :** pode favorecer o caracter ácido a água, formando ácido carbônico favorecendo ambiente corrosivo.

**Oxigênio Dissolvido:** altamente corrosivo sendo responsável por corroer a magnetita gerada pelo contato da água com o ferro da tubulação. Esta camada de magnetita protege a tubulação, evitando sua oxidação.

**Cloreto:** tende a diminuir o pH da água além de tender a reagir com materiais ferrosos gerando incrustações.

## **2.3.4 Controle ambiental**

### **2.3.4.1 Tratamento dos Efluentes Líquidos**

O tratamento de efluentes das empresas integradas de extração de celulose e fabricação de papel recebe efluentes proveniente de toda a planta, ou seja, da extração de celulose e da fabricação do papel além do efluente da área administrativa.

O tratamento primário destes dois efluentes é feito separadamente, enquanto que no tratamento secundário os efluentes são unidos.

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

A seguir tem-se o tratamento secundário que visa a remoção da matéria orgânica biodegradável. Esse tratamento é composto pelas lagoas de homogeneização, aeração e polimento (Silva, 2002), como mostra a Figura 41.

As estações de tratamento de efluentes pelo sistema aeróbico, tem uma lagoa específica para a contenção do efluente contaminado, a lagoa de emergência. Na lagoa

de emergência instalada na entrada do tratamento biológico é 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. Esse efluente armazenado é tratado quimicamente até as condições de qualidade permitidas no tratamento (Carreiro, 2009).

Vários parâmetros são utilizados para a determinação da qualidade da água tratada, como:

- DQO (Demanda Química de Oxigênio): quantidade de O<sub>2</sub> necessário para se oxidar todas as substâncias de um despejo;
- DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio): quantidade de O<sub>2</sub> necessária para que os microorganismos consumam toda a matéria orgânica presente no efluente.
- COT (Carbono Orgânico Total): quantidade de carbono das substâncias orgânicas do efluente. É um indicativo do carbono orgânico não-biodegradável quando medido na saída do efluente.
- OD (Oxigênio Dissolvido): indica se a aeração está sendo suficiente para o efluente tratado;
- pH: o efluente deve permanecer entre 5 e 9, para preservar a vida aquática ;
- Temperatura: na saída do efluente deve estar até 40 °C pois temperaturas elevadas torna a vida impraticável além de reduzir a solubilidade do oxigênio na água;
- Cor: a presença de cor na água afeta a penetrabilidade da luz na mesma, diminuindo a fotossíntese e reduzindo dessa maneira o O<sub>2</sub> dissolvido na água;
- Sólidos em suspensão: o índice de sólidos em suspensão da água deve ser menor que 1,0 mL / L.



**Figura 41** - Tratamento de efluentes através das lagoas de aeração.

### **2.3.4.2 Tratamento dos Efluentes Particulados**

As principais fontes de material particulado nas fábricas de extração de celulose são as caldeiras de recuperação, caldeira de biomassa, forno de cal e tanque de dissolução de fundidos. Essas partículas tem tamanhos entre 1-30  $\mu\text{m}$  e causam danos ao meio ambiente e as pessoas além de ter o caráter corrosivo.

Os gases de combustão emitidos pelas caldeira de recuperação, da caldeira de biomassa e do forno de cal arrastam cinzas provenientes do combustível utilizado como fonte energética. Esses gases passam por um precipitador eletrostático, para ser retido o material particulado que são carregados com os gases de combustão.

O material particulado retido nos precipitadores das caldeiras de recuperação são adicionados novamente no licor preto concentrado por ser composto basicamente de sulfato de sódio, contribuindo para a redução da perda de sulfato de sódio do sistema.

As cinzas coletadas pela caldeira de biomassa e estocada e enviada para as floresta fazendo parte do sistema de adubação nas fazendas contribuindo para o plantio do eucalipto.

Os gases de exaustão durante a combustão no forno de cal também passam pelo precipitador eletrostático. As cinzas coletadas pelo sistema são reintroduzidos novamente no forno.

Precipitador eletrostático é um equipamento que se destina ao tratamento do material particulado presente nos gases de combustão. O sistema possui dois sistemas de eletrodos nas câmaras, o eletrodo de descarga e de coleta. Os eletrodos são

alimentados por retificadores de alta voltagem sendo os eletrodos de emissão ligado ao polo negativo e os de captura aterrados. Os eletrodos de descarga emitem íons que carregam eletricamente com carga negativa as partículas sólidas contidas nos gases que migram em direção aos eletrodos de captura influenciadas pelo campo magnético. O pó depositado nos eletrodos são removidos periodicamente por mecanismos batedores. O material particulado que cai dos eletrodos de captura são depositados no fundo do precipitador que são removidos por raspadores. Esses equipamentos geralmente são muito eficientes e atingem remoções acima de 99% do material particulado presente nos gases. A Figura 42 mostra o precipitador adotado na saída dos gases do forno de cal e da caldeira de recuperação (Cunha, 2005).

Os gases que saem do tanque dissolvedor de smelt da caldeira de recuperação são introduzidos em um lavador de gases (*scrubber*) onde são lavados com água e reintroduzido novamente na caldeira juntamente com o ar terciário.



**Figura 42** - Precipitador eletrostático do forno de cal e da caldeira de recuperação.

### 2.3.4.3 Tratamento dos Efluentes Gasosos

As emissões gasosas oriundas do processo de extração de celulose *kraft* deve-se ao fato que o processo de polpação utiliza produtos a base de enxofre, ocorrendo reações com composto orgânicos presentes na madeira durante o processo de deslignificação nos digestores, originando a compostos gasoso com odor característico, os organossulfurados. Essa formação ocorre devido a presença de ions sulfeto ativos no licor de cozimento causa a formação de compostos gasosos, que mesmo em baixa

quantidade gerada, são suficientes para causar odor desagradável, característico do processo (Mieli, 2007).

Os compostos gerados nas emissões odoríferas das empresas de extração de celulose que utilizam o processo químico *kraft* são uma mistura de: Sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ); Metilmercaptana ( $CH_3SH$ ); Dimetilsulfeto [ $(CH_3)_2S$ ]; Dimetildissulfeto [ $(CH_3)_2S_2$ ].

A composição desses gases são conhecidos como TRS, do inglês, *Total Reduced Sulphur* ou enxofre reduzido total (ERT), ou ainda, compostos reduzidos de enxofre (Moura, 1999).

Os compostos reduzidos de enxofre são severos poluentes atmosféricos e quando puros são altamente tóxicos podendo levar à morte (Osses, 1991). Segundo Foelkel (2011), nas concentrações em que ocorrem nas proximidades das fábricas de celulose *kraft*, o odor não é problemático à saúde das pessoas, mas é definitivamente um desconforto aos moradores da comunidade. O sulfeto de hidrogênio pode ser percebido em concentrações de 0,4 a 2 ppb (partes por bilhão), enquanto as mercaptanas de 1 a 5 ppb, pelo olfato humano.

Os GNC (Gases Não Condensáveis), como o próprio nome indica, são poluentes aéreos expulsos do processo junto a grandes quantidades de vapor e umidade. Eles não conseguem ser eliminados por condensação, quando se promove a condensação desses vapores, sobrando como residuais na forma de gases ainda úmidos (Burgess, 1992).

Os gases não condensáveis do processo *kraft* do processo de extração de celulose são geralmente divididos em gases fortes e gases fracos, são tóxicos e inflamáveis. Segundo Lopes & Tamminem (1998) tem-se os gases fortes ou GNCC (Gases Não Condensáveis Concentrados) ou ainda LVHC (*Low Volume and High Concentration*) e os gases fracos ou GNCD (Gases Não Condensáveis Diluídos) ou ainda, HVLC (*High Volume and Low Concentration*).

Como citado por Villarroel (2002), as principais fontes de geração dos gases não condensáveis são:

- 1- Digestores;
- 2- Evaporação;
- 3- Lavagem da polpa;
- 4- Estocagem de licor preto, branco e verde;
- 5- Caldeira de recuperação;
- 6- Tanque dissolvedor de fundido;

- 7- Forno de cal;
- 8- Coluna de destilação de condensado contaminado e metanol;
- 9- Caustificação.

Os GNCD são provenientes dos sistemas de lavagem da polpa, respiros dos tanques de licores preto diluído e concentrado, respiros dos tanques de condensado contaminado das evaporações e do tanque de dissolução do fundido da caldeira de recuperação.

Os GNCD são emissões fugitivas de baixa concentração que são liberadas dos tanques de estocagem de licor preto, branco ou verde, do sistema de lavagem da polpa marrom, entre outros. Essas emissões fugitivas devem ser encapsulada das fontes, através de sistema de coleta destinando os gases para queima na caldeira de recuperação ou de biomassa ou nos fornos de cal.

Os GNCC são os gases coletados do sistema de digestão dos cavacos, do sistema de evaporação do licor preto, das colunas de destilação (*stripper*) do condensado contaminado das evaporações e de outros pontos com grande concentração de TRS.

Na Tabela 4 encontra-se a análise típica dos constituintes que compõem o GNCC citados por Burgess (2002).

**Tabela 4-** Análise típica dos constituintes que compõem o GNCC

<i>Composto</i>	<i>% Volume</i>
Sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	1,7
Metil mercaptana ( CH <sub>3</sub> SH)	2,1
Dimetil sulfeto (CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> )	2,1
Dimetil dissulfeto (CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub> )	1,7
Terebentina (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )	0,1
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	0,2
Vapor de água (H <sub>2</sub> O)	6,0
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	77,2
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	8,9

Segundo a CSCRB (2001) apud Packer (2004), os GNCD são gases cujas fontes de geração, encontram-se abaixo do Limite Inferior de Explosividade (LIE) , ou seja, uma mistura de ar/combustível pobre, ou seja, abaixo do limite que não permite combustão suficiente para suportar uma chama e os GNCC são gases cujas fontes de geração, encontram-se acima do Limite Superior de Explosividade (LSE), ou seja, uma

mistura de ar/combustível rica, ou seja, acima deste limite é muito rica em combustível e pobre em oxigênio para suportar uma chama.

Na Tabela 5 temos representado os limites de explosividade dos constituintes que compõem o GNC com a temperatura de ignição.

**Tabela 5** - Limite de explosividade dos gases não condensáveis

<i>Componentes dos gases</i>	<i>LIE (%)</i>	<i>LSE (%)</i>	<i>Temperatura de auto ignição (°C)</i>
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	6,7	36,5	464
Sulfeto de Hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	4,3	45	260
Metil mercaptana (CH <sub>3</sub> SH)	3,9	21,8	206
Dimetil sulfeto (CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> )	2,2	19,7	206
Dimetil Dissulfeto (CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub> )	1,1	8,0	300

Como citado por Villarroel (2002) o GNC contém na sua composição de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), assim como outros gases reduzidos de enxofre podem ser altamente nocivos para a saúde humana, pois são altamente tóxicos.

Na Tabela 6 estão representados os valores médios de percepção para o homem de cada composto de GNC expressos em ppm de TRS, citados por API (1977) apud Packer (2004).

**Tabela 6** - Valores de percepção dos compostos que compoem o TRS

<i>Componentes dos gases</i>	<i>Concentração média (ppm)</i>
Sulfeto de Hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	2,45
Metil mercaptana (CH <sub>3</sub> SH)	1,45
Dimetil sulfeto (CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> )	2,45
Dimetil Dissulfeto (CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub> )	5,6

Na Tabela 7 encontra-se os limites de toxicidade para o sulfeto de hidrogênio para o homem, citados por API (1977) apud Packer (2004). Como podemos verificar a toxicidade dos gases que compoem o TRS podem levar o homem a fatalidade.

Os GNC, especialmente os concentrados, são corrosivos para o aço carbono, pois possuem alto teor de metil mercaptanas (CH<sub>3</sub>SH) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) portanto, deve prever o uso de material como o aço inoxidável, que resistem satisfatoriamente a corrosividade destes gases (Burgess, 2002).

**Tabela 7** - Valores de limite de toxicidade do sulfeto de hidrogênio.

<i>Toxicidade</i>	<i>Concentração (ppm)</i>
Concentração aceita por 8h/dia	Abaixo de 10
Condição de vertigem	100 a 300
Condição de inconsciência	300 a 500
Condição letal	500 a 700

A necessidade de queimar os GNCC e os GNCD muitas vezes não é para aproveitar o poder calorífico do combustível e sim para abater a poluição odorífera por eles gerado. O poder calorífico dos principais componentes do GNC, pode ser visto na Tabela 8, reportados pelo CSCRB, 2001 apud Packer, 2004.

**Tabela 8** - Poder calorífico dos principais compostos que compoem o GNC

<i>Componentes dos gases</i>	<i>Poder calorífico superior (PCS) – kJ/kg</i>
Metanol Gasoso (CH <sub>3</sub> OH)	22734
Sulfeto de Hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	41616
Metil mercaptana (CH <sub>3</sub> SH)	26125
Dimetil sulfeto (CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> )	30899
Dimetil Dissulfeto (CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub> )	23655

O sistema de coleta e queima do GNC é efetuado de maneira diferente para o GNCCe GNCD.

O GNCD , também pode ser chamado de “ar com odor” e não como uma fonte de combustível propriamente dito, e isto se dá em função da sua baixa concentração de gases não condensáveis.

A coleta do GNCD das várias fontes geradoras, é feita geralmente através de ventiladores instalados em cada fonte geradora. Durante o transporte dos GNCD a umidade é reduzida através da condensação de gases condensáveis e água. Segundo o *Black Recovery Boiler Advisory Committee* (BLRBAC, 1999) sugere como temperatura máxima de 43°C ou menos para o transporte desses gases.

Os GNCD antes de ser enviados para a queima sofrem oxidação química através dos lavadores de gases, *scrubber*, onde podem ser utilizado água ou solução alcalina. Usualmente o fluido de lavagem é o licor branco fraco que em contato direto com os gases diminui a carga de TRS dos GNCD a ser incinerada absorvendo o sulfeto de

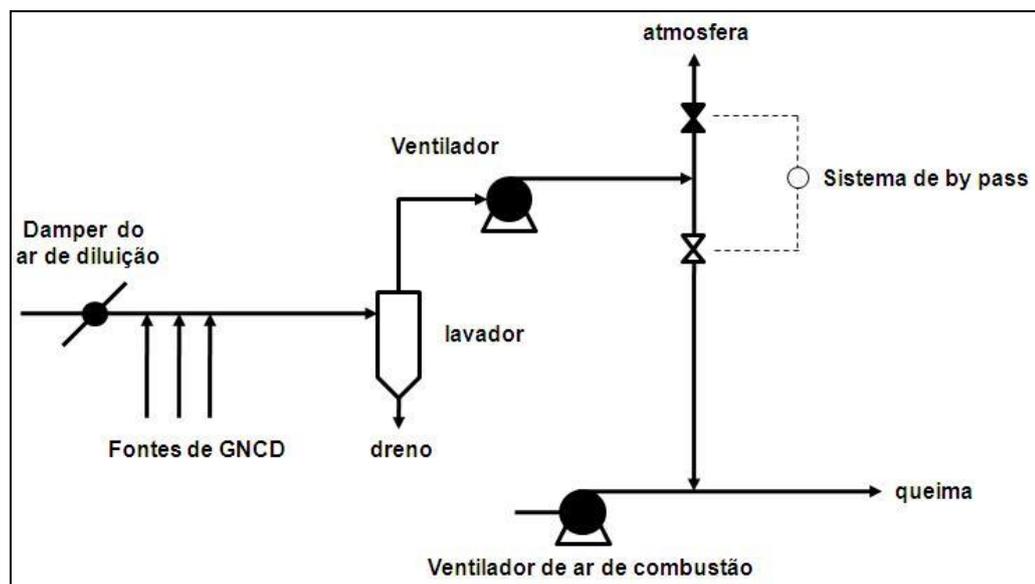
hidrogênio e metil mercaptanas, possibilitando o reuso e permitindo a reposição de compostos de enxofre como sulfato de sódio (Burgess, 1992).

A Figura 43 representa um fluxograma esquemático simplificado do sistema de coleta, transporte e tratamento dos GNCD.

Os GNCD podem ser oxidados termicamente, através de sua injeção nas caldeiras de recuperação ou de biomassa sendo a injeção feita de algumas formas (CSCRB, 2001):

- Na sucção dos ventiladores de ar primário, secundário ou terciário.
- Nos dutos de ar primário, secundário ou terciário, antes ou após o aquecimento do ar;
- Através de várias entradas (independe do ar) na região de combustão da fornalha.

Os GNCD substituem parte do ar de combustão das caldeiras de recuperação química e de biomassa e como opção de enviar direto para a atmosfera em casos de parada das caldeiras.



**Figura 43 - Sistema de transporte do GNCD.**

Os GNCD, antes de serem injetados na fornalha, devem ser aquecidos para prevenir a formação de condensado na entrada da caldeira evitando corrosão nos dutos de ar e outros componentes. A temperatura sugerida pelo BLRBAC (1999) é de 65°C e geralmente este aquecimento é feito através de um aquecedor a vapor de contato indireto.

Quando a incineração dos GNCD ocorre na caldeira de recuperação química faz-se necessário um sistema lógico de segurança para a queima segura na fornalha, conforme sugestão da BLRBAC (1999):

- Tempo de purga na fornalha;
- Fluxo de vapor acima de 30% da capacidade máxima da caldeira;
- Verificação dos ventiladores de transferência de GNCD, garantindo se os mesmos estão operantes;
- Temperatura dos GNCD após o condensador, abaixo do mínimo;
- Temperatura dos GNCD acima do mínimo, depois do aquecedor;
- Pressão do GNCD acima do mínimo.

Também deve possuir um sistema lógico de proteção para o desarme no sistema de GNCD conforme sugestão do BLRBAC (1999), quando houver:

- Desarme do sistema de combustível;
- Parada dos ventiladores de transferência de GNCD;
- Fluxo de vapor da caldeira abaixo de 30% da capacidade máxima da caldeira;
- Baixa temperatura dos GNCD após aquecedor;
- Temperatura alta dos GNCD após o condensador.

Nas caldeiras de recuperação química os gases que constituem o GNCD normalmente são oxidados concomitantemente com a combustão do licor preto através da sua oxidação injetados em conjunto com o ar secundário e no ar terciário .

A oxidação térmica dos gases malcheirosos ocorre conforme ilustra a reação representada pela Equação 7.



(\*) Representa a mistura de metil mercaptana , sulfeto de hidrogênio, dimetil sulfeto e dissulfeto de dimetila.

A oxidação térmica dos GNCD, através de sua incineração é uma alternativa muito utilizada no controle das emissões de TRS, porém, conforme Burgess (2002) exige três condições para ser efetiva:

- Temperatura mínima de 760°C;
- Tempo de residência mínimo de 0,5 segundos;
- Excesso de oxigênio entre 3 e 4%.

Em casos onde se tem temperatura mais elevada, o tempo de residência e o excesso de oxigênio podem ser reduzidos.

A combustão dos gases que compõem o GNCC tem diferença no transporte em relação ao GNCD que faz uso de ventiladores devido ao baixo limite de explosividade, eles não oferecem riscos de explosões. Já o GNCC é imprescindível o uso de ejetores a vapor, devido o alto limite de explosividade.

A oxidação térmica dos GNCC exige condições, conforme Burgess (2002):

- Temperatura mínima de 760°C;
- Tempo de residência mínimo de 0,5 segundos;
- Excesso de oxigênio entre 3 e 4%.

Os GNCC podem ser oxidados termicamente em incineradores dedicados, fornos de cal, caldeiras de recuperação química e caldeiras de biomassa.

Quando a queima do GNCC ocorrer na caldeira de recuperação o BLRBAC (1999) recomenda que o queimador de GNCC deve ter a adição de combustível auxiliar, para manter uma chama piloto. Essa chama serve como suporte para prover a queima mais estável e segura. As recomendações na lógica de segurança de permissão de partida e parada da queima do GNCC na caldeira de recuperação são listadas a seguir:

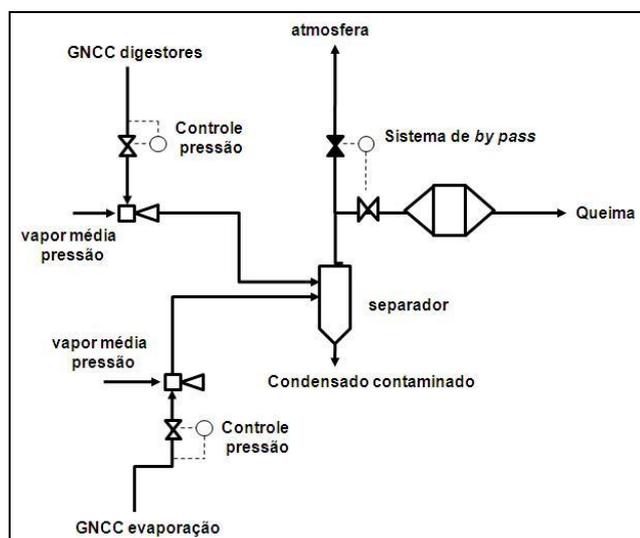
**Lógica de partida:**

- Condição de purga estabelecida e mantida;
- Fluxo de vapor maior que 50% da capacidade máxima contínua da caldeira;
- Ventilador de ar de combustão para o queimador de gases ligado;
- Fluxo de ar de combustão normal;
- Velocidade e temperatura do GNCC acima do mínimo;
- Pressão do GNCC;
- Chave do queimador na posição de partida.

**Lógica de Proteção de Desarme:**

- Desarme do sistema de combustível auxiliar;
- Ventilador de ar para queima de gases parado;
- Fluxo de ar para combustão anormal;
- Fluxo de vapor abaixo de 50% da capacidade máxima contínua da caldeira;
- Pressão do GNCC;
- Temperatura e velocidade do GNCC abaixo do mínimo;
- Chave do queimador na posição pare.

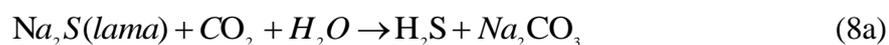
A Figura 44 representa um fluxograma esquemático simplificado do sistema de coleta, transporte e tratamento dos GNCC, citado por Burgess (1992).



**Figura 44** - Sistema de transporte do GNCC.

Os gases de exaustão após a incineração dos gases que compõem o TRS poderão ser lançados à atmosfera, ou podem enviados a um lavador de gases com água ou solução alcalina, caso o teor de SO<sub>2</sub> (dióxido de enxofre) esteja acima dos limites ambientais.

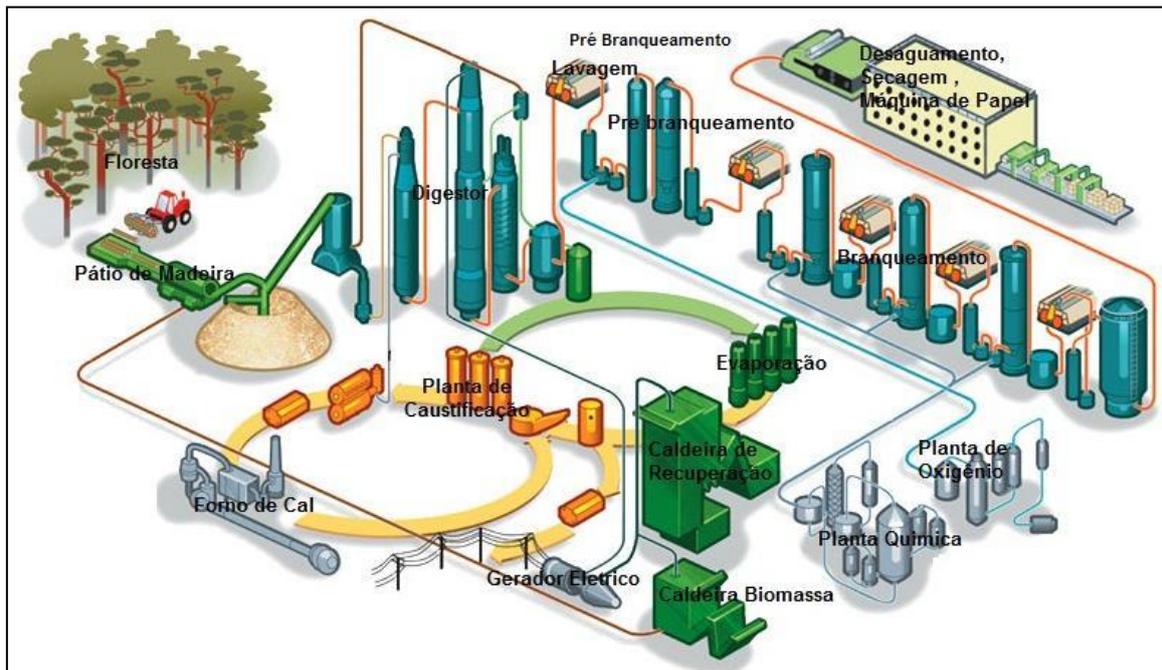
Nos fornos a emissão de TRS está intimamente ligada com a qualidade da lama de cal introduzida no forno. A lama deve ser exaustivamente lavada para a redução do teor de sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) que será “carregado” com a lama. A presença do sulfeto de sódio durante a reação de calcinação no forno de cal favorece a formação de sulfeto de hidrogênio como citado por Aminvaziri (2009). As reações de formação do sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) estão representadas pelas Equações 8 a, b, c e d.



Nos digestores, a emissão de TRS está associada com os gases do sistema de *flash* dos digestores e durante a descarga da polpa no tanque de descarga, *blow tank*. Outro fator importante é o controle da sulfidez do licor de cozimento utilizado nos

digestores. Valores elevados aumentam a emissão do TRS porém, valores de sulfidez baixos traz transtornos no processo de extração como perda de qualidade da popa extraída. Nesse caso aditivos, como a antraquinona, são utilizadas para compensar a baixa sulfidez do licor.

A Figura 45 representa a unidade de extração de celulose pelo processo químico *kraft* de forma ilustrativa com as principais etapas do processo.



**Figura 45** - Principais etapas do processo de extração de celulose pelo método químico *kraft*.

## Capítulo 3

### EXERGIA

#### 3.1 INTRODUÇÃO

A primeira lei da termodinâmica estabelece que a quantidade total de energia durante transformações ou transferências, por meio de trabalho ou de calor, em sistemas fechados é sempre conservada, ou seja, a energia não é destruída (Moran & Shapiro, 2002).

A segunda lei da termodinâmica impõe limitações a todos os processos de transformação energética. Segundo Valero e Lozano (1986), é este princípio o responsável pela degradação da energia nestes sistemas térmicos, pois todo fluxo energético acaba por converter-se em calor à temperatura ambiente e deixa de ser aproveitável.

Por esta razão, a análise de primeira lei (análise energética) não é suficiente para identificar perdas energéticas e eficiências destes sistemas, pois este princípio só leva em conta a quantidade da energia, mas não sua qualidade.

A exergia pode ser usada como medida da qualidade e quantidade de energia a qual envolve a primeira e a segunda lei da termodinâmica, por isso uma análise exérgica é útil para identificar, localizar e quantificar as eficiências termodinâmicas de um sistema térmico (Valero e Lozano, 1986).

Segundo Kotas (1985) e Szargut (2005), a exergia é o máximo trabalho no qual se pode obter de uma dada forma de energia, usando parâmetros ambientais como estado de referência.

Através da análise exérgica pode-se avaliar quantitativamente as perdas, através da análise pela Segunda Lei da Termodinâmica.

A aplicação da Segunda Lei da Termodinâmica na forma de balanço de disponibilidade ou exergia pode revelar essas perdas.

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.

## **3.2 ANÁLISE EXERGÉTICA**

A análise exérgica baseia-se no conceito de exergia, ou seja, a capacidade máxima de obter trabalho quando um sistema em desequilíbrio com o meio ambiente é levado até o equilíbrio com este, podendo ocorrer na forma térmica, mecânica e química. Para a identificação das irreversibilidades e a determinação da eficiência exérgica utiliza-se a análise pela segunda lei da termodinâmica (Tsatsaronis, 1993).

A análise exérgica, segundo Tsatsaronis (1993), supera as limitações de Primeira Lei (análise energética), podendo então num processo energético, quantificar e apontar a degradação de energia e calcular a magnitude real das perdas de exergia

### **3.2.1 Componentes da exergia**

Segundo Moran e Shapiro (2002), exergia é a propriedade que quantifica o potencial de uso. Os autores citam alguns importantes conceitos sobre a exergia, tais como:

1. Exergia é uma medida do desvio do estado de um sistema quando comparado ao do meio ambiente. Exergia é uma propriedade extensiva.

2. O valor de exergia não pode ser negativo.
3. A exergia não é conservada, mas pode ser destruída pelas irreversibilidades.
4. A exergia é vista como trabalho teórico máximo possível de ser obtido à medida que um sistema passa de um estado para o estado morto (quando um sistema de interesse está em  $T_0$  e  $P_0$  e em repouso em relação ao ambiente).
5. Quando um sistema está no estado morto, ele está em equilíbrio térmico e mecânico com o ambiente, e sua exergia tem valor zero.

Segundo Szargut (2005) a exergia específica ( $b$ ) total de um sistema pode ser dividida em cinco componentes, conforme representado na Equação 9.

- 1- exergia cinética ( $b_{kn}$ )
- 2- potencial ( $b_{pt}$ );
- 3- física ( $b_{ph}$ );
- 4- química ( $b_{ch}$ );
- 5- exergia nuclear ( $b_{nu}$ ).

$$b = b_{kn} + b_{pt} + b_{ph} + b_{ch} + b_{nu} \quad (9)$$

### 3.2.1.1 Exergia cinética e potencial

Quando o sistema considerar que a velocidade e a altura sejam nulas em relação ao ambiente do sistema analisado, a exergia passa a ser calculada pela combinação entre a exergia química e física.

Os componentes exergéticos que compõem a exergia cinética específica e a exergia potencial específica estão representados pelas Equações (10) e (11), respectivamente.

$$b_{kn} = \frac{c^2}{2} \quad (10)$$

$$b_{pt} = gz \quad (11)$$

### 3.2.1.2 Exergia física

A entalpia física, entropia e exergia são calculadas a partir do estado determinado pela temperatura ambiente ( $T_0$ ) e pressão ( $p_0$ ) sem qualquer alteração da composição química da substância considerada. A Equação 12 representa exergia física específica :

$$b_{ph} = h - T_0 s \quad (12)$$

A exergia física pode ser calculada em parcelas dependendo da pressão e outra dependendo da temperatura. A parte dependente da temperatura corresponde à variação de entalpia e entropia na pressão  $p_0$  (Van Wylen et al, 2005), sendo representada pela Equação 13.

$$b_{ph} = \dot{m}(\Delta h - T_0 \Delta s) \quad (13)$$

Onde  $\dot{m}$  é a vazão mássica (kg/s).

Para obter os valores da variação de entalpia,  $\Delta h$ , e da entropia,  $\Delta s$ , pode-se utilizar as Equações 14 e 15, reportadas por Perry *et al* (1999).

$$\Delta h = \int_{298,15}^T cp(T)dT \quad (14)$$

$$\Delta s = \int_{298,15}^T \frac{cp(T)}{T} dT \quad (15)$$

### 3.2.1.3 Exergia química

Quando o sistema atinge um equilíbrio térmico e mecânico, ainda é possível obter trabalho adicional até alcançar o equilíbrio químico com o estado de referência.

Exergia química é a quantidade máxima de trabalho obtida quando a substância é trazida do estado do ambiente para o estado de equilíbrio termodinâmico (estado morto), por processos que envolvem transferência de calor, sistemas reativos, e intercambio de substâncias apenas com o meio ambiente, sistemas não reativos (Kotas, 1985).

Em sistemas reativos obtém-se trabalho através da energia liberada em reações químicas.

Nos sistemas não reativos o trabalho mecânico pode ser obtido através da difusão dos componentes iniciais até o estado de equilíbrio com o entorno.

Exergia química expressa o conteúdo de exergia da substância na temperatura e na pressão ambiente através da diferença do potencial químico entre os dois estados (Szargut, 2005).

A exergia química padrão ou a de compostos químicos ou elementar pode ser calculada por meios do balanço de exergia (Szargut, 2005) através da Equação 16.

$$b_{ch}^0 = -\Delta_r G^0 + \sum_k B_{chk}^0 - \sum_j B_{chj}^0 \quad (16)$$

Sendo:

$\Delta_r G^0$  = energia livre de Gibbs padrão para a reação

$\sum_k B_{chk}^0, \sum_j B_{chj}^0$  = soma da exergia química padrão dos reagentes e dos produtos.

### 3.3 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA

A eficiência exergética é a relação entre a variação da exergia desejada e o consumo de exergia necessária ao processo.

O principal propósito de uma análise exergética é estimar o rendimento termodinâmico de um sistema energético e a eficiência dos componentes deste ao quantificar com a maior exatidão a geração de entropia do sistema (Kwak *et al.* 2003).

A eficiência exergética representa a porcentagem de exergia dos recursos que se encontram nos produtos de um sistema térmico ou em alguns de seus componentes.

Portanto, a eficiência exergética dá um inequívoco critério para avaliar o desempenho de um sistema térmico e de seus componentes.

Dois parâmetros importantes para a definição da eficiência exergética estão relacionados com os recursos (F) e os produtos (P) do sistema térmico estudado. Segundo Tsatsaronis (1993), os fluxos que pertencem a fonte de exergia se denominam recursos (F) necessários para a obtenção de um determinado produto (P).

Assim, a eficiência exergética ( $\Psi$ ) será dada pela Equação 17.

$$\psi = \frac{B_P}{B_F} \quad (17)$$

### 3.4 ANÁLISE EXERGÉTICA DO PROCESSO

A Figura 46 representa o ciclo de preparação do licor de cozimento utilizado no processo químico *kraft* de extração de celulose. Para o trabalho proposto será analisado os processos a partir dissolução do material fundido gerado nas caldeiras de recuperação química no tanque dissolvedor (1). Em seguida, o licor verde bruto e filtrado em filtros pressurizados para a remoção das impurezas (2), sendo as impurezas (*dregs*) filtrada em filtro rotativo à vácuo para elevar a consistência (3), o licor verde filtrado é encaminhado para reação de caustificação nos reatores (4). O licor branco bruto obtido passa pelo processo de filtração pressurizada para a remoção da lama de cal (5), a lama separada do licor branco passa por processo de lavagem e aumento de consistência (6). A lama obtida é calcinada no forno de cal (7), sendo que os gases de combustão do forno tem o controle ambiental através da passagem no precipitador eletrostático (8) e pelo lavador de gases (9) antes de serem descartados para a atmosfera.

As condições de operação para o trabalho proposto encontram-se resumidas na Figura 46.

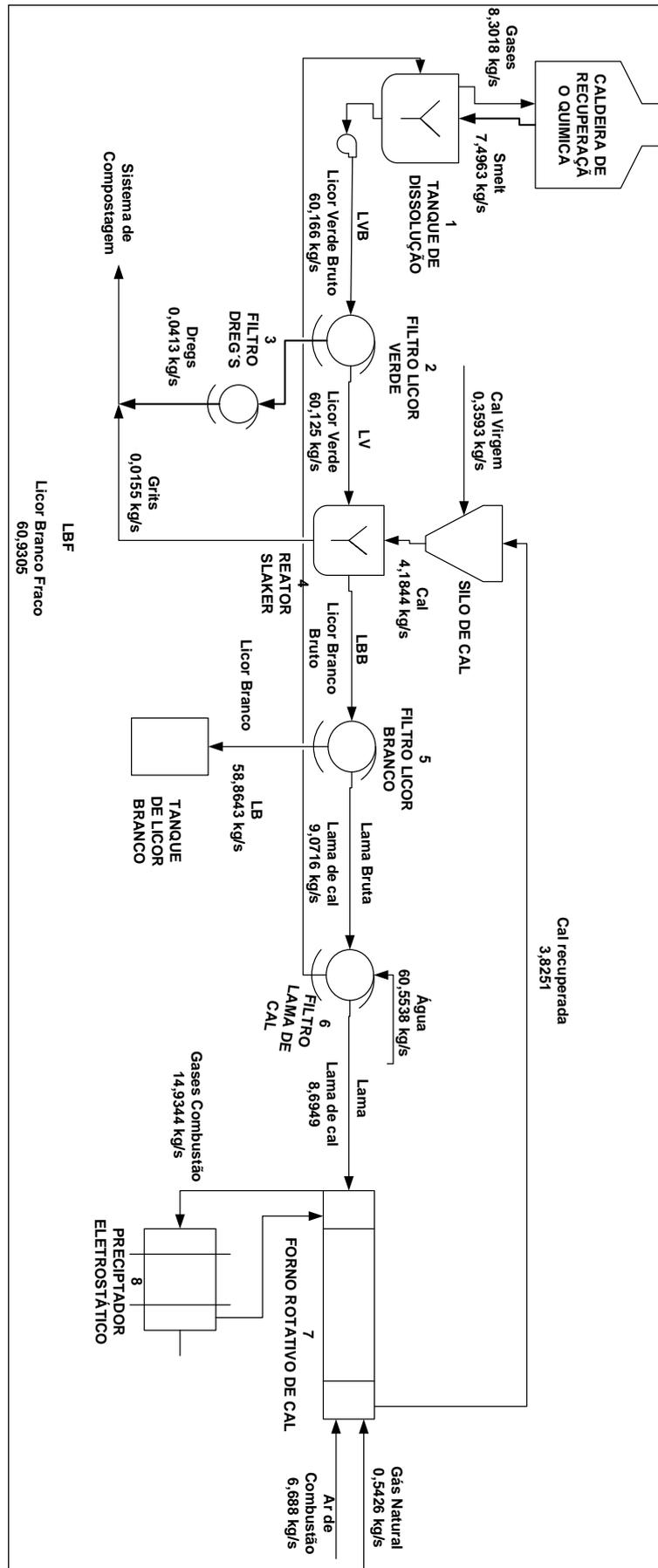


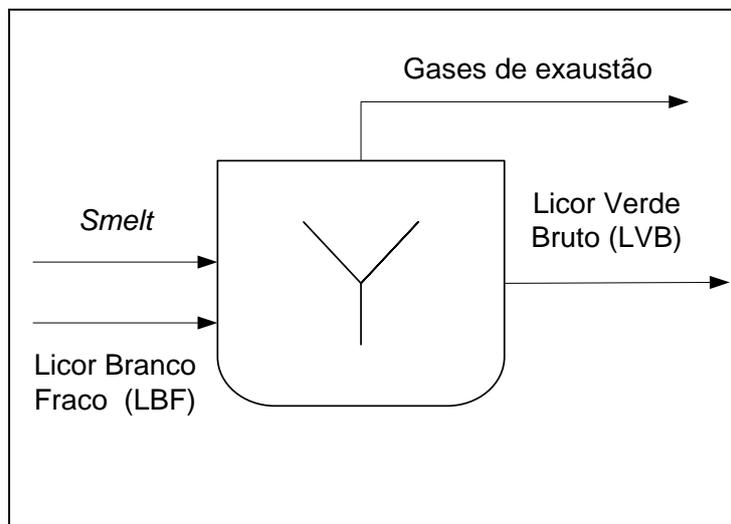
Figura 46- Volume de controle estudado para a preparação do licor de cozimento

## 3.5 OBTENÇÃO DO LICOR VERDE BRUTO

### 3.5.1 Tanque de dissolução do material fundido

O tanque de dissolução recebe o fundido obtido pela combustão do licor preto concentrado na caldeira de recuperação para fazer a diluição através da adição de licor branco fraco (LBF) proveniente do setor de caustificação obtido pela lavagem da lama de cal para a diluição do material fundido (*smelt*).

A Figura 47 representa o volume de controle do tanque dissolvedor, utilizado para a dissolução do fundido, obtendo-se assim o licor verde bruto.



**Figura 47** - Volume de controle do tanque de dissolução do material fundido.

#### 3.5.1.1 Exergia do material fundido (*smelt*)

O *smelt* é o produto gerado da fusão da matéria inorgânica presente no licor preto concentrado queimado na caldeira de recuperação.

Na Tabela 9, encontra-se os dados referentes ao volume de controle como a composição química do licor preto, vazão e concentração de sólidos.

**Tabela 9-** Dados do licor preto queimado na caldeira de recuperação química.

<i>Descrição</i>	<i>Valor</i>
Compostos orgânicos (%)	65
Compostos inorgânicos (%)	35
Teor de sólidos (%)	70
Massa específica (t/m <sup>3</sup> )	1,36
Vazão de licor preto seco (kg/s)	25,46

Para determinar a exergia do *smelt* foi utilizada a Equação 18, que segue.

$$B_{smelt} = n_{smelt} b_{smelt}^0 + bph_{smelt} \quad (18a)$$

Sendo:

- ✓  $n_{smelt}$  = vazão molar dos componentes que constituem o *smelt* , em kmol/s;  
 sendo MM = massa molecular do componente em g/mol e  $y_i$  =  
 % fração molar.

$$n_{smelt} = \sum_i \left[ \frac{m_{smelt}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (18b)$$

- ✓  $b_{smelt}^0$  = exergia química padrão, em kJ/kmol;

$$b_{smelt}^0 = \sum_i \left[ \frac{n_i \times b_i^0}{n_{smelt}} \right] \quad (18c)$$

$$n_i = \left[ \frac{m_{smelt}}{MM_i} \right] \times Y_i \quad (18d)$$

A composição química do *smelt* bem com os valores da exergia química padrão estão descritas na Tabela 10. Os valores de exergia química padrão seguem dados reportados por Zsargut (2005).

**Tabela 10 -** Composição química, porcentagem em massa e exergia química padrão dos compostos que constituem o *smelt*.

<b>Componente</b>	<b>Vazão (kg/s)</b>	<b>Massa molecular (kg/kmol)</b>	<b>Exergia química Padrão (kJ/kmol)</b>
Carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	5,6222	105,989	41500
Sulfeto de sódio (Na <sub>2</sub> S)	1,5742	78,044	921400
Sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,1049	142,041	21400

✓  $bph_{smelt}$  = exergia física do *smelt*, em kJ/s;

$$bph_{smelt} = \sum_i [n_i (\Delta h_i - T_0 \Delta s_i)] \quad (19a)$$

$$\Delta h = \int_{298,15}^T cp(T) dT \quad (19b)$$

$$\Delta s = \int_{298,15}^T \frac{cp(T)}{T} dT \quad (19c)$$

Como temperatura de referência foi adotado  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  e  $T = 900^\circ\text{C}$  a temperatura do *smelt*.

O calor específico, fornecido por Perry (1999), estão descritos na Tabela 11.

**Tabela 11** - Valores de calor específico para o sulfato e carbonato de sódio utilizados para a determinação da exergia física do *smelt*.

<i>Compostos</i>	<i>cp (kJ/kmol.K)</i>
Sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	32,8
Carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	28,9

Para o sulfeto de sódio os valores dos coeficientes usados no cálculo da entalpia e entropia foram obtidos a partir dos dados reportados por Carvalho *et al.* (1977) que estão reportadas na Tabela 12 com o auxílio das Equações 20 e 21.

$$\Delta h = AT + B \cdot 10^{-3} T^2 + C \cdot 10^5 T^{-1} + D \quad (20)$$

$$\Delta s = A \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + 2B \cdot 10^{-3} (T - T_0) + \frac{C}{2} \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \quad (21)$$

**Tabela 12** - Coeficientes utilizados para determinação da variação da entalpia e entropia para o sulfeto de sódio.

<b>Composto</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Sulfeto de sódio (Na <sub>2</sub> S)	19,81	0,82	0	-5979

### 3.5.1.2 Exergia do licor branco fraco (LBF)

A diluição do *smelt* para a obtenção do licor verde bruto é efetuado através da adição de líquido de lavagem chamado de licor branco fraco (LBF). Esse licor é proveniente do setor da caustificação sendo oriundo da lavagem da lama de cal, filtração dos *dregs* e recuperação de transbordo diversos no setor. A composição físico química do licor branco fraco está detalhado na Tabela 13.

**Tabela 13** - Dados físico-químicos referentes ao licor branco fraco (LBF).

Componentes	Valor (kg/s)	Massa molecular (kg/kmol)	Exergia química padrão (kJ/kmol)
Carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	3,3194	105,989	41500
Sulfeto de sódio (Na <sub>2</sub> S)	0,2002	78,044	921400
Sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,7327	142,041	21400
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,2878	40,069	74900
Água	56,5853	18,0153	3120
<b>Licor Branco Fraco</b>	<b>60,9305</b>	-	-

Para determinar a exergia do licor branco fraco foi utilizada a Equação 22, que segue.

$$B_{LBF} = n_{LBF} b_{LBF}^0 + bph_{LBF} \quad (22a)$$

Onde:

- ✓  $n_{LBF}$  = vazão molar dos componentes que constituem o licor branco fraco, em kmol/s;

Sendo MM = massa molecular do componente em g/mol e  $y_i$  = % fração molar.

$$n_{LBF} = \sum_i \left[ \frac{m_{LBF}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (22b)$$

- ✓  $b_{LBF}^0$  = exergia química padrão, em kJ/kmol;

$$b_{LBF}^0 = \sum_i \left[ \frac{n_i \times b_i^0}{n_{LBF}} \right] \quad (22c)$$

$$n_i = \left[ \frac{m_{LBF}}{MM_i} \right] \times Y_i \quad (22d)$$

Para a determinação da parcela referente a exergia física do licor branco fraco foi adotado como temperatura de referência  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  e  $T = 60^\circ\text{C}$  a temperatura do licor branco fraco gerada na lavagem da lama de cal.

✓  $bph_{LBF}$  = exergia física do licor branco fraco, em kJ/s;

$$bph_{LBF} = \sum_i [n_i (\Delta h_i - T_0 \Delta s_i)] \quad (23a)$$

$$\Delta h = \int_{298,15}^T cp(T) dT \quad (23b)$$

$$\Delta s = \int_{298,15}^T \frac{cp(T)}{T} dT \quad (23c)$$

O calor específico obtido para o hidróxido de sódio está descrito na Tabela 14, sendo que os valores dos coeficientes usados no cálculo da entalpia e entropia com as Equações 24 e 25, foram obtidos a partir dos dados reportados por Carvalho *et al.* (1977), conforme citado na Tabela 14.

$$\Delta h = AT + B \cdot 10^{-3} T^2 + C \cdot 10^5 T^{-1} + D \quad (24)$$

$$\Delta s = A \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + 2B \cdot 10^{-3} (T - T_0) + \frac{C}{2} \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \quad (25)$$

**Tabela 14** - Valores de calor específico utilizados para a determinação da exergia física do licor branco fraco (LBF).

Composto	A	B	C	D
Hidróxido de sódio (NaOH)	21,4	-0,69	0	-4423

### 3.5.1.3 Exergia dos gases de exaustão

Como descrito no item 2.3.4.3, os gases que são emitidos na dissolução do *smelt* são considerados como Gases Não Condesáveis Diluídos (GNCD) que também podem ser chamados de “ar com odor” e não como uma fonte de combustível propriamente dito, e isto se dá em função da sua baixa concentração.

Esse “ar” é lavado e misturado com ar atmosférico aquecido para então ser introduzido concomitantemente com o ar terciário na caldeira de recuperação.

A composição dos gases do tanque dissolvedor está representada na Tabela 15.

**Tabela 15** - Dados físico-químico dos gases do tanque dissolvedor.

Componentes	Vazão (kg/s)	Massa molecular (kg/kmol)	Exergia química padrão (kJ/kmol)
água (H <sub>2</sub> O)	8,3018	18,0153	3120

Para determinar a exergia dos gases do tanque dissolvedor foi utilizada a Equação 26, que segue.

$$B_{\text{gases}} = n_{\text{gases}} b_{\text{gases}}^0 + (T_g - T_0) \sum_i n_i c_{p_i} \quad (26a)$$

$$b_{\text{gases}}^0 = \sum_i y_i b_i^0 + RT_0 \sum_i y_i \ln(y_i) \quad (26b)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_{\text{gases}}} \quad (26c)$$

Sendo:

✓  $n_{\text{gases}}$  = vazão molar dos componentes que constituem os gases de exaustão, em kmol/s;

Sendo MM = massa molecular do componente em kg/kmol e  $y_i$  = fração molar.

$$n_{\text{gases}} = \sum_i \left[ \frac{m_{\text{gases}}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (26d)$$

✓  $b_{\text{gases}}^0$  = exergia química padrão, em kJ/kmol;

$$b_{\text{gases}}^0 = \sum_i \left[ \frac{n_i \times b_i^0}{n_{\text{gases}}} \right] \quad (26e)$$

$$n_i = \left[ \frac{m_{\text{gases}}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (26f)$$

Para a determinação da parcela referente a exergia física dos gases de exaustão do tanque dissolvedor a temperatura de referência foi adotada como  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  e a temperatura dos gases de exaustão na saída do tanque  $T = 100^\circ\text{C}$ .

✓  $bph_{LBF}$  = exergia física dos gases de exaustão, em kJ/s;

$$bph_{\text{gases}} = \sum_i [n_i (\Delta h_i - T_0 \Delta s_i)] \quad (27a)$$

$$\Delta h = \int_{298,15}^T cp(T) dT \quad (27b)$$

$$\Delta s = \int_{298,15}^T \frac{cp(T)}{T} dT \quad (27c)$$

### 3.5.1.4 Exergia do Licor Verde Bruto (LVB)

Com a diluição do material inorgânico fundido do licor preto (*smelt*) no tanque de dissolvedor na caldeira de recuperação com o licor de dissolução, temos o licor verde bruto. Esse licor contém as impurezas que serão removidas posteriormente, conhecidas como dregs. As características físico-química e os principais compostos que compõem o licor verde bruto estão expressos na Tabela 16.

**Tabela 16** - Dados físico-químico referentes ao licor verde bruto.

Componentes	Vazão (kg/s)	Massa molecular (kg/kmol)	Exergia química padrão (kJ/kmol)
Carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	8,9417	105,989	41500
Sulfeto de sódio (Na <sub>2</sub> S)	1,7744	78,044	921400
Sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,8376	142,041	21400
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,2878	40,069	74900
Água	48,2835	18,0153	3120
<b>Licor Verde Bruto</b>	<b>60,125</b>	-	-

Para determinar a exergia do licor verde bruto foi utilizada a Equação 28, que segue.

$$B_{LVB} = n_{LVB} b^0_{LVB} + bph_{LVB} \quad (28a)$$

Sendo:

✓  $n_{LVB}$  = vazão molar dos componentes que constituem o *licor verde bruto*, em kmol/s;

sendo  $MM$  = massa molecular do componente em kg/kmol e  $y_i$  = % fração molar.

$$n_{LVB} = \sum_i \left[ \frac{m_{LVB}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (28b)$$

✓  $b^0_{LVB}$  = exergia química padrão, em kJ/kmol;

$$b^0_{LVB} = \sum_i \left[ \frac{n_i \times b^0_i}{n_{LVB}} \right] \quad (28c)$$

$$n_i = \left[ \frac{m_{LVB}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (28d)$$

Para a determinação da parcela referente a exergia física do licor verde bruto foi adotado como temperatura de referência  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  e  $T = 90^\circ\text{C}$  a temperatura do licor verde no tanque de dissolução.

✓  $bph_{LVB}$  = exergia física do licor verde bruto, em kJ/s;

$$bph_{LVB} = \sum_i [n_i (\Delta h_i - T_0 \Delta s_i)] \quad (29a)$$

$$\Delta h = \int_{298,15}^T cp(T) dT \quad (29b)$$

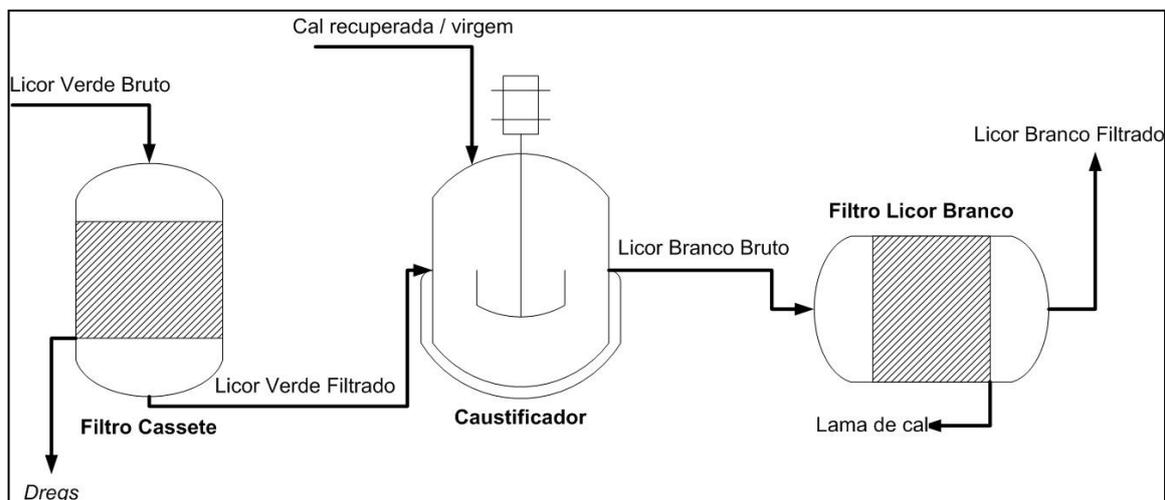
$$\Delta s = \int_{298,15}^T \frac{cp(T)}{T} dT \quad (29c)$$

O calor específico para todos os compostos presente no licor verde bruto foram anteriormente citados.

### 3.6 PREPARAÇÃO DO LICOR DE COZIMENTO

Para a preparação do licor de cozimento (licor branco) utilizado no processo de cozimento dos cavacos pelo digestor, o licor verde bruto obtido na diluição do material fundido na caldeira de recuperação é bombeado para o setor de caustificação passando: 1) pelo processo de filtragem, para a separação de impurezas contidas no licor provenientes da combustão do licor preto nas caldeiras de recuperação química, conhecidas como *dregs*, obtendo se assim o licor verde filtrado (LVF) ; 2) em seguida o

licor verde recebe a adição de óxido de cálcio através da dosagem de cal calcinada ou cal virgem ocorrendo assim a reação de caustificação, ou seja, a obtenção do licor branco bruto; 3) em seguida o licor branco bruto é filtrado para a remoção da lama de carbonato de sódio formada durante a reação de caustificação. Apresenta-se na Figura 48 o volume de controle do processo de preparação do licor branco.



**Figura 48** - Volume de controle do para a preparação do licor branco.

### 3.6.1 Processo de filtração do licor verde (Filtro K-7)

O licor verde bruto obtido na diluição do material fundido na caldeira de recuperação é bombeado para o setor de caustificação para passar pelo processo de filtração para a separação de impurezas contidas no licor, provenientes da combustão do licor preto nas caldeiras de recuperação química, conhecidas como *dregs*.

O processo de filtração do licor verde bruto em questão é efetuada em filtros pressurizados, filtro cassete, onde o licor é filtrado e forçado a passar por membranas porosas. Essa passagem ocorre devido à elevação da pressão do vaso forçando a passagem do licor pelas membranas e retendo as impurezas sólidas (*dregs*). O licor verde filtrado é enviado para a reação de caustificação e as impurezas removidas são enviadas ao filtro de *dregs*.

### 3.6.1.2 Exergia das impurezas (*dregs*)

Os *dregs* são impurezas insolúveis contidas no licor verde bruto oriundas do processo de combustão do licor preto concentrado na caldeira de recuperação. Durante o processo de formação do material fundido (*smelt*) temos a parcela de carbono não queimado que é extraído concomitantemente com o *smelt* que é enviado ao tanque de dissolução formando o licor verde. A composição dessas impurezas estão descritas na Tabela 17.

**Tabela 17** - Dados físico-químico dos *dregs*.

<i>Componentes</i>	<i>Vazão (kg/s)</i>	<i>Massa molecular (kg/kmol)</i>	<i>Exergia química padrão (kJ/kmol)</i>
Carbono (C)	0,0099	12,011	462640
Óxido de sódio (Na <sub>2</sub> O)	0,0080	61,979	296200
Óxido de cálcio (CaO)	0,0078	56,079	110200
Óxido de magnésio (MgO)	0,0068	40,304	59100
Sulfito de sódio(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	0,0066	126,038	249000
Óxido de magnésio (MnO)	0,0015	70,937	124800
Óxido de ferro II (Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	0,0008	175,692	12490
<b>Vazão mássica dos <i>dregs</i></b>	<b>0,0413</b>	-	-

Para determinar a exergia do *dregs* foi utilizada a Equação 30, que segue.

$$B_{dregs} = n_{dregs} b^0_{dregs} + bph_{dregs} \quad (30a)$$

Sendo:

- ✓  $n_{dregs}$  = vazão molar dos componentes que constituem o licor branco fraco, em kmol/s, sendo MM = massa molecular do componente em kg/kmol e  $y_i$  = fração molar.

$$n_{dregs} = \sum_i \left[ \frac{m_{dregs}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (30b)$$

- ✓  $b^0_{dregs}$  = exergia química padrão, em kJ/kmol;

$$b^0_{dregs} = \sum_i \left[ \frac{n_i \times b^0_i}{n_{dregs}} \right] \quad (30c)$$

$$n_i = \left[ \frac{m_{dregs}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (30d)$$

Para a determinação da parcela referente a exergia física do licor branco fraco foi adotado como temperatura de referência  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  e como  $T = 60^\circ\text{C}$  a temperatura do licor verde no tanque de dissolução.

✓  $bph_{\text{dregs}}$  = exergia física dos *dregs*, em kJ/s;

$$bph_{\text{dregs}} = \sum_i [n_i (\Delta h_i - T_0 \Delta s_i)] \quad (31a)$$

$$\Delta h = \int_{298,15}^T cp(T) dT \quad (31b)$$

$$\Delta s = \int_{298,15}^T \frac{cp(T)}{T} dT \quad (31c)$$

Os coeficientes para o cálculo do calor específico utilizado para a determinação da exergia física dos *dregs*, estão descritos na Tabela 18.

**Tabela 18** - Valores dos coeficientes para o cálculo do calor específico para a determinação da exergia física da cal, segundo Perry (1999).

<i>Composto</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Carbono (C)	4,03	0,57	2,04	-1936
Óxido de sódio (Na <sub>2</sub> O)	15,7	0	0	-4921
Óxido de cálcio (CaO)	11,67	0,54	1,56	-4051
Óxido de magnésio (MgO)	10,18	0,87	1,48	-3609
Sulfito de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	13,9	3,05	3,22	-5495
Oxido de manganês (MnO)	11,11	0,97	0,88	-3694

### 3.6.2 Exergia da reação de caustificação (Reator *Slaker*)

Na Figura 48, apresentada anteriormente é representado o volume de controle utilizado para demonstrar os fluxos para o reator de hidratação, tanque apagador ou reator *slaker*. Nesse reator, o óxido de cálcio dosado através da cal recuperada ou cal virgem, é hidratado através da reação com o licor verde para que possa ocorrer a reação de caustificação, conforme descrito nas Equações 2 e 3, anteriormente demonstradas.



Devido à presença de algumas impurezas na composição da cal, durante a reação da caustificação, ocorre a formação de partículas chamadas de *grit's*. Essas são removidas e enviadas para o aterro.

### 3.6.2.1 Exergia da cal (óxido de cálcio)

O óxido de cálcio necessário para realizar a reação de caustificação do licor verde é obtido através da adição de cal recuperada pelo forno de cal ou através de reposição com cal virgem proveniente da jazidas. A composição da cal está apresentada na Tabela 19.

**Tabela 19** - Dados da cal recuperada utilizada na reação de caustificação.

<i>Componentes</i>	<i>Vazão (kg/s)</i>	<i>Massa molecular (kg/kmol)</i>	<i>Exergia química padrão (kJ/kmol)</i>
Óxido de cálcio (CaO)	4,1840	56,079	110200
Carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> )	0,0820	100,089	15100
<b>Cal</b>	<b>4,1844</b>	-----	----

Para determinar a exergia da cal foi utilizada a Equação 32, que segue.

$$B_{cal} = n_{cal} b_{cal}^0 + b_{ph_{cal}} \quad (32a)$$

Sendo:

✓  $n_{cal}$  = vazão molar dos componentes que constituem a cal, em kmol/s, sendo

MM = massa molecular do componente em kg/kmol e  $y_i$  = fração molar.

$$n_{cal} = \sum_i \left[ \frac{m_{cal}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (32b)$$

✓  $b_{cal}^0$  = exergia química padrão, em kJ/kmol;

$$b_{cal}^0 = \sum_i \left[ \frac{n_i \times b_i^0}{n_{cal}} \right] \quad (32c)$$

$$n_i = \left[ \frac{m_{cal}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (32d)$$

Para a determinação da parcela referente a exergia física da cal foi adotado como temperatura de referência  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  e como  $T = 100^\circ\text{C}$  a temperatura da cal adicionada no reator.

✓  $bph_{\text{cal}}$  = exergia física da cal, em kJ/s;

$$bph_{\text{cal}} = \sum_i [n_i (\Delta h_i - T_0 \Delta s_i)] \quad (33a)$$

$$\Delta h = \int_{298,15}^T cp(T) dT \quad (33b)$$

$$\Delta s = \int_{298,15}^T \frac{cp(T)}{T} dT \quad (33c)$$

Estão descritos os valores do calor específico, fornecido por Perry (1999) na Tabela 20.

**Tabela 20** – Equações para a determinação da exergia física da cal.

<i>Compostos</i>	<i>Cp (kJ/kmol.K)</i>
CaO	$10 + 0,00484T - (1080000/T^2)$
CaCO <sub>3</sub>	$19,68 + 0,01189T - (307600/T^2)$

### 3.6.2.2 Exergia das impurezas (*grits*)

Os *grits* são impurezas que são removidas do processo de hidratação da cal no apagador de cal (*slaker*). A composição dessas impurezas estão descritas na Tabela 21.

**Tabela 21** - Dados físico-químico dos *grits*.

<i>Componentes</i>	<i>Valor (kg/m<sup>3</sup>)</i>	<i>Massa molecular (kg/kmol)</i>	<i>Exergia química padrão (kJ/kmol)</i>
Óxido de sódio (Na <sub>2</sub> O)	0,0001	61,979	296200
Óxido de cálcio (CaO)	0,0139	56,079	110200
Óxido de magnésio (MgO)	0,0002	40,304	59100
Óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,0008	126,038	249000
Óxido de silício (SiO <sub>2</sub> )	0,0004	60,090	2200
<b><i>Grits</i></b>	<b>0,0155</b>		

Para determinar a exergia dos *grits* foi utilizada a Equação 34, que segue.

$$B_{\text{grits}} = n_{\text{grits}} b_{\text{grits}}^0 + bph_{\text{grits}} \quad (34a)$$

Sendo:

- ✓  $n_{\text{grits}}$  = vazão molar dos componentes que constituem os *grits*, em kmol/s, sendo MM = massa molecular do componente em kg/kmol e  $y_i$  = fração molar.

$$n_{\text{grits}} = \sum_i \left[ \frac{m_{\text{grits}}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (34b)$$

- ✓  $b_{\text{grits}}^0$  = exergia química padrão, em kJ/kmol;

$$b_{\text{grits}}^0 = \sum_i \left[ \frac{n_i \times b_i^0}{n_{\text{grits}}} \right] \quad (34c)$$

$$n_i = \left[ \frac{m_{\text{grits}}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (34d)$$

Para a determinação da parcela referente a exergia física dos *grits* foi adotado como temperatura de referência  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  e como  $T = 85^\circ\text{C}$ .

- ✓  $bph_{\text{grits}}$  = exergia física dos *grits*, em kJ/s;

$$bph_{\text{grits}} = \sum_i [n_i (\Delta h_i - T_0 \Delta s_i)] \quad (35a)$$

$$\Delta h = \int_{298,15}^T cp(T) dT \quad (35b)$$

$$\Delta s = \int_{298,15}^T \frac{cp(T)}{T} dT \quad (35c)$$

Os dados do calor específico utilizado para a determinação da exergia dos *grits* fornecido por Perry (1999), estão descritos na Tabela 22.

**Tabela 22** – Equações para a determinação do calor específico dos *grits*.

<i>Compostos</i>	<i>Cp (kJ/kmol.K)</i>
CaO	$10 + 0,00484T - (1080000/T^2)$
CaCO <sub>3</sub>	$19,68 + 0,01189T - (307600/T^2)$
Na <sub>2</sub> O	$63,78 + 0,01171T - (1678000/T^2)$
SiO <sub>2</sub>	$10,87 + 0,008712T - (241200/T^2)$

### 3.6.2.3 Exergia do licor de cozimento filtrado

O licor de cozimento, licor branco bruto, obtido na reação de caustificação se encontra em fase heterogênia devido a presença da lama de carbonato de cálcio precipitada durante a reação. O processo de separação da lama formada ocorre através de processo de filtração efetuado nos filtros de licor branco, no estudo em questão o filtro utilizado chama-se PDW.

O licor branco filtrado é destinado ao setor de polpação para ser utilizado no digestor para efetuar o cozimento dos cavacos para a extração da celulose. A composição química do licor e a sua composição mássica está apresentada na Tabela 23.

**Tabela 23** - Dados físico-químico do licor branco filtrado.

<i>Componentes</i>	<i>Valor (kg/s)</i>	<i>Massa molecular (kg/kmol)</i>	<i>Exergia química padrão (kJ/kmol)</i>
Hidróxido de sódio (NaOH)	5,1611	40,0690	74900
Sulfeto de sódio (Na <sub>2</sub> S)	1,5494	78,0440	921400
Carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1,6423	105,989	15100
Água	50,5115	18,0153	3120
<b>Licor Branco</b>	<b>58,8643</b>	-	-

Para determinar a exergia do licor branco filtrado foi utilizada a Equação 36, que segue.

$$B_{LB} = n_{LB} b^0_{LB} + b p h_{LB} \quad (36a)$$

Sendo:

- ✓  $n_{LB}$  = vazão molar dos componentes que constituem o licor branco, em kmol/s;
- ✓ MM = massa molecular do componente em kg/kmol e  $y_i$  = fração molar.

$$n_{LB} = \sum_i \left[ \frac{m_{LB}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (36b)$$

- ✓  $b^0_{LB}$  = exergia química padrão, em kJ/kmol;

$$b^0_{LB} = \sum_i \left[ \frac{n_i \times b^0_i}{n_{LB}} \right] \quad (36c)$$

$$n_i = \left[ \frac{m_{LB}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (36d)$$

Para a determinação da parcela referente a exergia física do licor branco foi adotado como temperatura de referência  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  e como  $T = 90^\circ\text{C}$  a temperatura do licor branco.

✓  $bph_{LB}$  = exergia física do licor branco, em kJ/s;

$$bph_{LB} = \sum_i [n_i (\Delta h_i - T_0 \Delta s_i)] \quad (37a)$$

$$\Delta h = \int_{298,15}^T cp(T) dT \quad (37b)$$

$$\Delta s = \int_{298,15}^T \frac{cp(T)}{T} dT \quad (37c)$$

O calor específico para todos os compostos presente no licor branco foram anteriormente citados.

### 3.6.2.4 Exergia da lama de carbonato de cálcio (lama de cal)

O filtro de lama de cal tem como função promover a lavagem da lama de cal a fim de remover o máximo possível de licor de cozimento presente na polpa. A lavagem da lama tem como objetivo reduzir a concentração de álcali residual na lama diminuindo a presença principalmente de hidróxido de sódio, evitando assim possíveis formações de colagens, formação de anéis e pedras no forno rotativo e, também, a redução da presença de sulfeto de sódio que pode gerar a formação de compostos de enxofre percussores de emissões odoríferas (TRS). Após o processo de lavagem a lama de cal tem a concentração de sólidos situada em torno de 60-80% e o licor resultante dessa lavagem, licor branco fraco (LBF), é enviado ao tanque de dissolução de fundido na caldeira de recuperação química. Na Tabela 24 encontra-se os dados físico-químicos para a lama de cal.

**Tabela 24 - Dados físico-químico da lama de cal.**

<i>Componentes</i>	<i>Valor (kg/s)</i>	<i>Massa molecular (kg/kmol)</i>	<i>Exergia química padrão (kJ/kmol)</i>
Carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> )	6,8305	100,089	15100
Óxido de cálcio (CaO)	0,0632	56,079	110200
Hidróxido de sódio (NaOH)	0,0374	40,069	74900
Sulfeto de sódio (Na <sub>2</sub> S)	0,0248	78,044	921400
Água	1,7390	18,0153	3120
<b>Lama</b>	<b>8,6949</b>	-	-

Para determinar a exergia do licor branco filtrado foi utilizada a Equação 38, que segue.

$$B_{Lama} = n_{Lama} b^0_{Lama} + bph_{Lama} \quad (38a)$$

Sendo:

- ✓  $n_{Lama}$  = vazão molar dos componentes que constituem a lama de cal, em kmol/s;
- ✓ MM = massa molecular do componente em g/mol e  $y_i$  = % fração molar.

$$n_{Lama} = \sum_i \left[ \frac{m_{Lama}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (38b)$$

- ✓  $b^0_{Lama}$  = exergia química padrão, em kJ/kmol;

$$b^0_{Lama} = \sum_i \left[ \frac{n_i \times b^0_i}{n_{Lama}} \right] \quad (38c)$$

$$n_i = \left[ \frac{m_{Lama}}{MM_i} \right] \times y_i \quad (38d)$$

Para a determinação da parcela referente a exergia física da lama de cal foi adotado como temperatura de referência  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  e como  $T = 90^\circ\text{C}$  a temperatura da lama de cal.

- ✓  $bph_{Lama}$  = exergia física da lama de cal, em kJ/s;

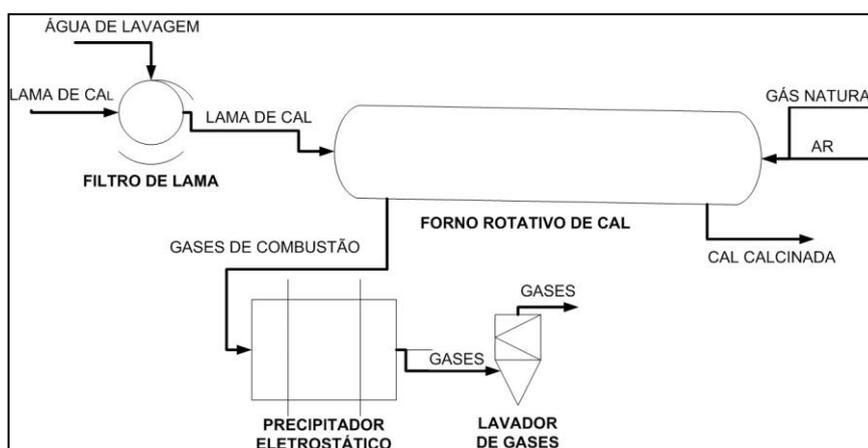
$$bph_{Lama} = \sum_i [n_i (\Delta h_i - T_0 \Delta s_i)] \quad (39a)$$

$$\Delta h = \int_{298,15}^T cp(T) dT \quad (39b)$$

$$\Delta s = \int_{298,15}^T \frac{cp(T)}{T} dT \quad (39c)$$

### 3.7 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA CAL CALCINADA

A obtenção da cal ocorre através dos processos: 1) da lavagem da lama de cal gerada na reação de caustificação do licor verde para remoção de residuais do licor de cozimento (hidróxido e sulfeto de sódio) para reduzir possíveis formações de pedras e anéis e emissão de TRS; 2) após a lavagem, a lama com teor de umidade em torno de 30-40% é inserida no forno rotativo de cal pelo lado oposto à queima do gás natural; 3) os gases de combustão passam pelo tratamento no precipitador eletrostático; 4) e em seguida pelo lavador de gases antes de ser descartado para a atmosfera. A Figura 49 mostra o volume de controle utilizado para a obtenção da cal calcinada.



**Figura 49** - Volume de controle para o processo de calcinação da lama de cal.

#### 3.7.1 Exergia do combustível (Gás Natural)

O gás natural utilizado como combustível pelo forno de cal é fornecido pela Companhia de Gás de São Paulo (COMGAS).

Para determinar a exergia do gás natural foi utilizada a Equação 40, que segue.

$$B_{GN} = n_{GN} b_{mGN}^o + (T - T_0) \sum_k n_{GNk} cp_{GNk}^b \quad (40a)$$

Considerando a temperatura dos gás natural e do ar de combustão de 25°C, considera-se que a exergia física é nula portanto, a equação para o cálculo de exergia para o gás natural é dada por:

$$B_{GN} = n_{GN} b_{mGN}^{\circ} \quad (40b)$$

Sendo :

$$b_{mGN}^{\circ} = \sum_k y_{GNk} b_{GNk}^{\circ} + RT_0 \sum_k (y_{GNk} \ln(y_{GNk})) \quad (40c)$$

✓  $n_{GN}$  = número de mols do gás natural ;

$$n_{GN} = \frac{PV}{RT} \quad (40d)$$

✓  $y_{GNk}$  = fração molar dos constituintes que compõem a mistura gasosa;

$$y_{GNk} = \frac{n_{GNk}}{n_{GN}} \quad (40e)$$

✓  $n_k$  = fração molar do componente do gás natural.

$$n_{GNk} = n_{GN} \%k \quad (40f)$$

A Tabela 25 e a Tabela 26 apresenta os dados físico-químico da composição do gás natural bem como os valores das frações molares para o volume de controle.

**Tabela 25** - Dados para o gás natural.

<i>Componentes (k)</i>	<i>(%)</i>	<i>Fração molar (n<sub>k</sub>) (kmol/s)</i>	<i>Massa molecular (kg/kmol)</i>	<i>Exergia química padrão (kJ/kmol)</i>
<b>Gás natural (n<sub>g</sub>)</b>	-----	<b>0,0292</b>	<b>18,328</b>	---
Metano (CH <sub>4</sub> )	89,22	0,026034	16,33	836510
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	5,77	0,001684	30,501	1504360
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	1,91	0,000557	44,671	2163190
I, N Butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0,69	0,000201	58,842	2819930
I, N Pentano (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0,18	0,000053	73,012	347050
Hexano (+C <sub>6</sub> )	0,07	0,000020	87,183	-
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	0,65	0,000189	28,013	720
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	1,51	0,000442	44,01	20140

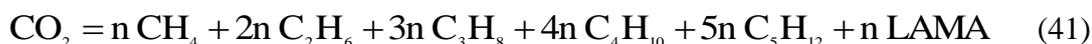
**Tabela 26** - Dados físico-químico do gás natural.

<i>descrição</i>	<i>valor</i>
Massa específica, kg/m <sup>3</sup>	0,76
Poder calorífico inferior (PCI), kJ/m <sup>3</sup>	37000
Pressão (P), N/m <sup>2</sup>	101325
Constante universal (R), Nm/kmolK	8314
Vazão (m), kg/s	0,5426
Temperatura (T), K	298,15

### 3.7.2 Exergia dos gases de combustão

A exergia dos gases de combustão gerados pela queima do gás natural no forno de cal foi calculada através do balanço de massa.

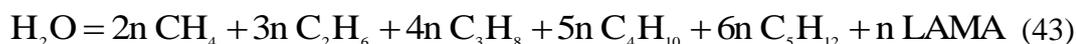
O balanço para o CO<sub>2</sub> a partir do carbono do combustível e da reação de calcinação do carbonato de cálcio presente na lama de cal está representado pela Equação 41.



A Equação 42 representa o balanço para o SO<sub>2</sub> a partir do enxofre presente na lama de cal .



O balanço para a água formada a partir do carbono do combustível e da reação de calcinação do carbonato de cálcio presente na lama de cal está apresentada pela Equação 43.



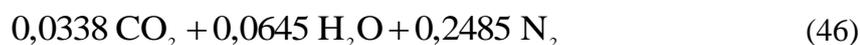
A Equação 44, apresentada o balanço para o oxigênio estequiométrico para a reação de combustão.



O balanço para o nitrogênio estequiométrico para a reação de combustão está escrito na Equação 45.



Portanto, a Equação 46 representa a reação estequiométrica para o gás natural.



E o número de mols total ( $n_T$ ) é calculado conforme a Equação 47.

$$n_T = n \text{CO}_2 + n \text{SO}_2 + N_2 \text{est} \quad (47)$$

A reação de combustão que ocorre com excesso de ar, considerando 2% de  $\text{O}_2$  livre na base seca, é calculada através da Equação 48.

$$O_{2\text{livre}} = \frac{[(\%O_2 \text{ livre})n_T]}{1 - 4,76(\%O_2 \text{ livre})} \quad (48)$$

De posse da Equação 49, pode-se calcular o balanço para o nitrogênio livre para a reação de combustão.

$$N_2 \text{ livre} = 3,76 O_2 \text{ livre} + N_2 \text{est} \quad (49)$$

Portanto, com a Equação (50), tem-se a reação de combustão para o gás natural.



Para calcular o número de mols total ( $n_T$ ), tem-se a Equação (51).

$$n_{\text{Total}} = n \text{CO}_2 + n \text{H}_2\text{O} + n \text{O}_2 \text{ livre} + n \text{N}_2 \text{ livre} + n \text{SO}_2 + n \text{H}_2\text{Olama} \quad (51)$$

O número de mols do ar de combustão necessário para a reação é calculada através da Equação 52.

$$n_{\text{ar}} = n \text{O}_2 \text{ livre} + n \text{N}_2 \text{ livre} \quad (52)$$

Para calcular a vazão mássica dos gases de combustão, foi utilizada a Equação 53:

$$n_{\text{gases}} = n \text{CO}_2 + n \text{H}_2\text{O} + n \text{H}_2\text{Olama} + n \text{SO}_2 + (n \text{O}_2 \text{ livre} + n \text{N}_2 \text{ livre}) \quad (53)$$

Na determinação da exergia dos gases de combustão do forno de cal foi utilizada a Equação 54, que segue.

$$B_g = nb_g^\circ + (T_g - T_0) \sum_k (ncp)_g \quad (54a)$$

Sendo :

$$b_g^\circ = \sum_k y_{gk} b_{gk}^\circ + RT_0 \sum_k (y_{gk} \ln(y_{gk})) \quad (54b)$$

✓  $nb_g^\circ$  = número de mols do gás natural ;

$$n_g = \frac{PV}{RT} \quad (54c)$$

✓  $y_{gk}$  = fração molar dos constituintes que compõem a mistura gasosa;

$$y_{gk} = \frac{n_k}{n_g} \quad (54d)$$

✓  $n_k$  = fração molar do componente do gás natural.

$$y_k = \frac{n_k}{n_g} \quad (54e)$$

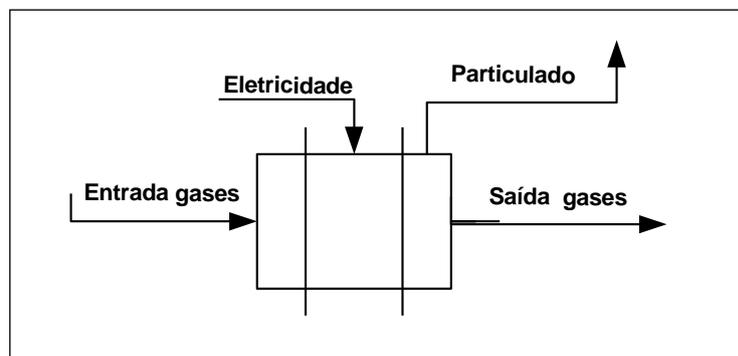
Na Tabelas 27 apresenta-se a composição dos gases de combustão..

**Tabela 27** - Dados da composição química dos gases de combustão.

<i>Componentes (k)</i>	<i>Fluxo molar (n<sub>k</sub>) (kmol/s)</i>	<i>Massa molecular (kg/kmol)</i>	<i>Exergia química padrão (kJ/kmol)</i>
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	0,2659	28,013	720
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	0,0993	44,010	20140
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	0,0075	31,999	397
Dioxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	0,0008	64,059	30350
Água (H <sub>2</sub> O)	0,1573	18,159	900
<b>Vazão gases de combustão</b>	<b>0,5307</b>	-	

### 3.8 PRECIPITADOR ELETROSTÁTICO

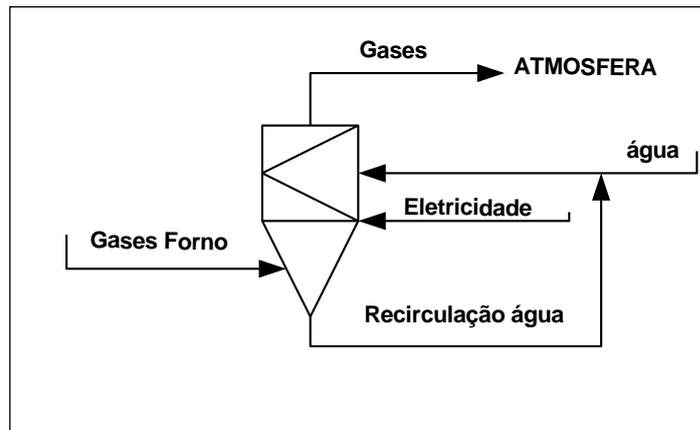
Para atender as leis ambientais vigente os gases de combustão do forno antes de serem descartados para a atmosfera passam pelo precipitador eletrostático. No precipitador, os gases provenientes da combustão ocorrida no forno de cal recebe descarga elétrica ionizante, que efetua a retenção das partículas sólidas presentes nos gases, reduzindo, assim, a emissão de particulados para a atmosfera. A Figura 50 representa o volume de controle referente ao precipitador eletrostático utilizado pelo forno de cal.



**Figura 50** - Volume de controle para o precipitador eletrostático.

### 3.9 LAVADOR DE GASES

Na Figura 51 é mostrado o volume de controle utilizado para esquematizar o lavador de gases. Esse sistema efetua a lavagem dos gases após a passagem pelo precipitador eletrostático, reduzindo a concentração de dióxido de enxofre emitido para o meio ambiente, e, dessa forma, as emissões odoríferas. A lavagem dos gases ocorre através da adição de água, onde também pode-se utilizar solução diluída de hidróxido de sódio ou licor branco fraco.



**Figura 51** - Volume de controle para o lavador de gases.

## **Capítulo 4**

# **ANÁLISE AMBIENTAL DO CICLO DE PREPARAÇÃO DO LICOR DE COZIMENTO**

A análise ambiental em questão visa somente os resíduos gerados no processo de preparação do licor de cozimento ou seja, os processos que envolvem o tanque de diluição do material fundido pela caldeira de recuperação, o processo de caustificação e o processo de calcinação da lama de cal nos fornos rotativos.

### **4.1 EMISSÕES NA CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO**

A caldeira de recuperação química, além da função de recuperar produtos químicos, a geração de energia na forma de calor utilizando como fonte de combustível o licor preto concentrado proveniente do processo de deslignificação da madeira (Moura, 1999).

### 4.1.1 Tanque de dissolução do material fundido

O tanque de dissolução recebe o material inorgânico fundido na fornalha da caldeira de recuperação que flui através das bicas de fundido para o tanque dissolvedor. Esse material fundido, chamado de smelt, é diluído através da adição de licor branco fraco (LBF), formando assim o licor verde bruto, uma solução, em maior concentração, carbonato de sódio e sulfeto de sódio.

O fundido quente, ao redor de 800-900°C, proporciona a geração de gases que consistem principalmente em ar e água evaporada, mas incluem também particulado e compostos de enxofre.

Esses gases liberados pelo tanque dissolvedor são reintroduzidos na caldeira de recuperação química para reduzir as emissões atmosféricas. Os gases gerados no tanque dissolvedor são considerados gases fracos ou GNCD ( gases não condensáveis diluídos).

A composição bem como os limites de explosividade para os gases não condensáveis estão relacionadas na Tabela 28.

**Tabela 28** - Limite de explosividade dos gases não condensáveis.

<i>Componentes dos gases</i>	<i>LIE (%)</i>	<i>LSE (%)</i>	<i>Temperatura de auto ignição (°C)</i>
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	6,7	36,5	464
Sulfeto de Hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	4,3	45	260
Metil mercaptana (CH <sub>3</sub> SH)	3,9	21,8	206
Dimetil sulfeto (CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> )	2,2	19,7	206
Dimetil Dissulfeto (CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub> )	1,1	8,0	300

O GNCD é chamado de “ar com odor” e não como uma fonte de combustível em função da baixa concentração de gases não condensáveis.

Esses GNCDs antes de serem enviados para a queima sofrem oxidação química através dos lavadores de gases (*scrubber*), como visto na Figura 52, onde pode ser utilizado água ou solução alcalina. Usualmente o fluido de lavagem é o licor branco fraco que em contato direto com os gases diminui a carga de TRS dos GNCD a ser incinerada absorvendo o sulfeto de hidrogênio e metil mercaptanas, possibilitando o reuso permitindo a reposição de compostos de enxofre como sulfato de sódio (Burgess,1992). Os gases refrigerados e secos são misturados com ar ambiente e a

mistura de gás quente/ar é introduzida na fornalha da caldeira de recuperação junto com o ar terciário.



**Figura 52** - Vista do lavador de gases do tanque dissolvedor.

A remoção de condensados das tubulações deve ser crítica para assegurar a condição segura da caldeira devendo o projeto de transporte incluir ejetores de vapor ou ventiladores, separador de gotículas, tubulação inclinada, drenos em pontos inferiores e bombas de coleta de condensados. Durante o transporte dos GNCD a umidade é reduzida através da condensação de gases condensáveis e água. Segundo o *Black Recovery Boiler Advisory Committee* (BLRBAC, 1999) sugere como temperatura máxima de 43°C ou menos para o transporte desses gases.

Esses gases são introduzidos concomitantemente com o ar terciário da caldeira, sem maiores problemas. O único inconveniente é que o enxofre neles presente tenderá a ser transformado em SOx. Entretanto, as caldeiras modernas são projetadas de forma tal que o SOx gerado poderá ser incorporado ao processo, sendo capturado pelos óxidos de sódio, formando inicialmente sulfato de sódio, que depois se converterá em sulfeto de sódio na zona redutora da caldeira.

Segundo o Anexo VII da resolução nº 436 do CONAMA item 3.1, os gases não condensáveis, concentrados e diluídos, gerados do processo de fabricação deverão ser coletados e encaminhados ao forno de cal, caldeira de recuperação ou outro sistema de

tratamento específico. A Tabela 29 estabelece os limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processos de extração de celulose.

**Tabela 29** - Limite de emissões segundo CONAMA N.º 436 de 22/12/2011 - Anexo VII .

<i>Equipamento</i>	<i>M.P (mg/Nm<sup>3</sup>) base seca 8% O<sub>2</sub></i>	<i>ERT</i>	<i>SOx (como SO<sub>2</sub>)</i>	<i>NOx ( como NO<sub>2</sub>)</i>
<i>Caldeira de Recuperação ( &lt;2000 tSS/d)</i>	<i>240</i>	<i>15</i>	<i>100</i>	<i>470</i>
<i>Caldeira Recuperação ( &gt;2000 tSS/d)</i>	<i>150</i>	<i>15</i>	<i>100</i>	<i>470</i>
<i>Tanque de dissolução</i>	<i>0,5 kg/tSS</i>	<i>0,08 kg/tSS</i>	<i>NA</i>	<i>NA</i>
<i>Forno de cal</i>	<i>180</i>	<i>30</i>	<i>NA</i>	<i>470</i>

## 4.2 EMISSÕES NA CAUSTIFICAÇÃO

Na caustificação, o licor verde bruto passa por processo de remoção das partículas suspensas conhecidas como *dregs*. Em seguida o licor verde filtrado recebe a adição de óxido de cálcio através da cal recuperada pelos fornos ou de cal virgem para que ocorra a reação de caustificação do carbonato de sódio ou seja, a transformação do carbonato de sódio em hidróxido de sódio. Durante a adição da cal, tem-se a reação da água com o óxido de cálcio formando assim o hidróxido de cálcio, reação de hidratação. No reator tem-se a formação e a remoção de impurezas conhecidas como *grits*. Em seguida o licor de cozimento obtido é filtrado a fim de separar a solução de hidróxido de sódio/sulfeto de sódio da lama de carbonato de cálcio formada. Essa separação ocorre através da utilização de filtros pressurizados. A lama de carbonato separada é lavada em filtros para posterior introdução no forno rotativo de cal. No forno a lama de carbonato de cálcio recebe calor através da queima de combustível (gás natural ou óleo combustível) fornecendo a energia necessária para que ocorra a reação de calcinação.

### 4.2.1 Dregs e Grits

Os *dregs* são impurezas insolúveis contidas no licor verde bruto proveniente do processo de combustão do licor preto concentrado na caldeira de recuperação química. No processo de fusão da matéria inorgânica contida no licor preto (smelt) a parcela de carbono não queimado presente no fundido é enviado ao tanque de dissolução formando os *dregs*.

Como citado por Ribeiro (2010), *dregs* (do inglês: escoria, sedimento precipitado) é um material sólido de cor escura com concentração abundante de fósforo (P), cálcio (Ca), sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg), enxofre (S), cobre (Cu) e zinco (Zn), facilmente solúveis.

Segundo Cornell (1992), o licor verde bruto usualmente contém concentração de 800-1200 ppm dessa impurezas mas, sem boas condições de queima nas caldeiras esse valor pode ultrapassar 4000 ppm.

A Tabela 30 apresenta a composição química típica básica dos constituintes que compõem os *dregs* (Cornell,1992).

**Tabela 30** - Composição química dos *dregs*.

<i>Componentes</i>	
Carbono	C
Óxido de sódio	Na <sub>2</sub> O
Óxido de cálcio	CaO
Óxido de magnésio	MgO
Sulfito de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Óxido de magnésio	MnO
Óxido de ferro II	Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>pH</b>	<b>&gt;12</b>

Os *dregs* são resíduos sólidos resultantes de processo de sedimentação ou por processos de filtração do licor verde bruto. Na Figura 51, é representado o sistema de filtração pressurizada do licor verde bruto.

Após o processo de remoção, os *dregs* são estocados e enviados ao sistema de lavagem para remoção de residual de álcali, sendo o filtrado estocado e enviado para as caldeiras de recuperação para a diluição do material fundido, reduzindo assim a perda

de álcali no processo. A Figura 52 mostra o filtro de lavagem dos *dregs* bem como o sistema de descarte após a lavagem e desaguamento.



**Figura 53** - Vista dos elementos filtrantes do filtro pressurizado de licor verde .



**Figura 54** - Vista do filtro lavador de *dregs*.

Após a lavagem os *dregs* são descartados em sistema de caçambas e destinados para aterros sanitários, reciclagem ou sistemas de compostagem.

Como citado por Miele (2007), os *dregs* representam de 10-15 kg/tonelada de polpa seca ao ar nas empresas de extração de celulose.

Outro resíduo gerado no setor de caustificação do licor verde , os *grits* (do inglês: grânulo, pedregulho) (Ribeiro, 2010), constituem-se de impurezas provenientes adição de cal recuperada ou virgem no licor verde filtrado no apagador de cal (primeira etapa da reação de caustificação, reação conhecida como hidratação ou apagamento da cal).

De acordo com Modolo (2006), *grits* são impurezas como areia, calcário e outras escórias introduzidas pelo *make up* de cal virgem e impurezas vítreas, fundidos que provocam a granulação da cal (peletização da cal) introduzidas pela cal recuperada pelos fornos.

Essas impurezas são removidas do reator através de sistema de roscas e são descarregados diretamente em caçambas. Na Tabela 31 contém a composição química básica dos *grits*.

**Tabela 31** - Composição química dos *grits*.

<i>Componentes</i>	<i>Fórmula</i>
Óxido de sódio	Na <sub>2</sub> O
Óxido de cálcio	CaO
Óxido de magnésio	MgO
Óxido de ferro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Miele (2007) cita que são produzidos cerca de 2-5 kg/tonelada de polpa seca ao ar nas empresas de extração de celulose.

Como citado por Ribeiro (2010) as indústrias de extração de celulose buscam a melhor gestão de seus resíduos com metas na redução na geração e também em aplicações diversas ao invés de simplesmente a disposição em aterros indústrias, apesar de hoje em dia a maioria das empresas ainda utilizar desse recurso.

A disposição de resíduos em aterros causa um custo relativamente elevado devido as despesas com o tratamento, transporte, disposição dos resíduos além de serviços de manutenção e monitoramento contínuo. Esses processos oneram a produção seja por desperdício de materiais ou matérias primas através da sua geração.

Nolasco (2011) cita as principais alternativas de disposição de resíduos como os *dregs* e *grits* são para a utilização como corretivo de acidez de solo.

Segundo Almeida (2007), devido a composição química dos *dregs* conter alta concentração de cálcio e por apresentar pH fortemente alcalino é indicado para corretivo e fornecedor de cálcio para o solo.

Na Tabela 32 estão descritas algumas aplicações citadas por Matias (2012) de algumas citações de literatura sobre a utilização dos *dregs*.

Ribeiro (2010) cita que os *grits* também contém valores elevados de cálcio e por isso também podem ser utilizados para correção de acidez de solo. O autor cita também estratégias para a gestão de resíduos sólidos pautada em três pilares básicos da sustentabilidade ambiental : redução, reutilização e reciclagem sendo:

- ✓ A Redução na geração de resíduos através da redução no consumo de reagentes químicos;
- ✓ A reutilização é a busca de recuperar o resíduo para a sua composição original e ser útil ao processo industrial, como a lama de cal ou água tratada;
- ✓ A reciclagem praticada através de pesquisas dos materiais através do aproveitamento na composição de novos materiais.

Segundo dados da BRACELPA (2007) empresas como CENIBRA e ARACRUZ efetuam tratamento de secagem e reutilizam os *dregs* como fonte de óxido de cálcio e magnésio e os *grits* como estabilizantes de solo em estradas.

No trabalho apresentado por Ribeiro (2010), os resíduos (*dregs* e *grits*) foram utilizados 10 % em massa dos resíduos para a produção de telhas e tijolos obtendo níveis de resistência mecânica apropriados para a aplicação dos produtos como mostrado na Figura 55.



**Figura 55** - Produção tijolo. A figura mostra a peça cru e após a queima.

**Tabela 32** – Propostas de utilização para os *dregs*.

<i>Utilização</i>	<i>Resultados</i>	<i>Resultado</i>
Alcalinizante de solo	Correção do pH do solo; Melhoria na qualidade do solo até 10 cm de profundidade; Elevação da relação Ca/Mg; Aumento da produtividade das culturas, aumento da densidade do solo, aumento da produtividade; diminuição da lixiviação de Na, não ocorre a lixiviação de K, Ca, Mg.	Muito bom
Neutralizante de efluentes ácido	A solubilidade do resíduo aumenta o pH do efluente	Bom
Substituição de calcário	Pode substituir os calcários naturais em diversas aplicações	Bom
Base e sub-base de construções rodoviárias	Resistência à compressão das estruturas; Misturado com cal tem efeito ligante aumentando resistência a tração solo-cal.	Bom, quando utilizado em baixa porcentagem de incorporação com adição de cal
Produção de cerâmica estrutural.	Aumenta resistência mecânica à flexão quando aplicado em baixa concentração; redução de plasticidade; aumenta a massa específica.	Bom para telhas, tijolos e blocos com baixa porcentagem de incorporação.

Outra opção para a reutilização para os *dregs* e *grits* baseia-se no sistema de compostagem que tem como fundamento a degradação biológica controlada de substratos orgânicos heterogêneos em estado sólido, sob condições aeróbicas. Esse processo passa por uma fase termofílica resultando no final em dióxido de carbono, vapor de água e uma matéria orgânica que pode ser empregada na agricultura sem provocar efeitos adversos.

Nesse sistema de compostagem os responsáveis por essa transformação são os inúmeros microrganismos, como as bactérias, fungos, actinomicetos e também outros seres maiores como larvas, insetos, centopéias, besouros e minhocas de todos os tamanhos como mostrado pela Figura 56.



**Figura 56** - Sistema de compostagem por microorganismo.

Os resíduos gerados no processo de obtenção do licor de cozimento no trabalho aqui apresentado são destinados para esse tipo de compostagem aqui mencionado.

A tendência das indústrias é de separar, reciclar e comercializar a maioria dos resíduos gerados no processo produtivo. Para a classificação de resíduos são realizados ensaios analíticos de lixiviação e solubilização, conforme Norma ABNT NBR 10.004:2004. Conforme análise desses resíduos eles são considerados como de Classe II A (resíduo não perigoso, não inerte) devido a presença de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e sódio ( $\text{Na}^+$ ), seja lixiviado ou solubilizado, com concentração acima dos limites aceitáveis. Nas Tabelas 33 e 34 encontra-se apresentado o laudo de amostras de *dregs* e *grits* da empresa estudada.

A gestão dos resíduos sólidos, que envolve todo o processo desde a geração, manuseio, transporte e disposição final segue as normas segundo o CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.

**Tabela 33** – Análise de solubilização de *dregs* conforme NBR 10.006.004.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>VMP</b>	<b>Resultados</b>
Alumínio (Al)	mg/L	0,2	<
Arsênio (As)	mg/L	0,01	<
Bário (Ba)	mg/L	0,7	<
Cádmio (Cd)	mg/L	0,005	<
Chumbo (Pb)	mg/L	0,01	<
Cianeto (CN)	mg/L	0,07	<
Cloreto (Cl)	mg/L	250	1840
Cobre (Cu)	mg/L	2	<
Crômio total (Cr)	mg/L	0,05	<
Fenóis totais	mg/L	0,01	0,05
Ferro (Fe)	mg/L	0,3	0,20
Fluoreto (F)	mg/L	1,5	0,64
Manganês (Mn)	mg/L	0,1	<
Mercúrio (Hg)	mg/L	0,001	<
Nitrato (expresso em N)	mg/L	10	<
Prata (Ag)	mg/L	0,05	<
Selênio (Se)	mg/L	0,01	<
Sódio (Na)	mg/L	200	7200
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/L	250	145
Surfactantes	mg/L	0,5	0,09
Zinco (Zn)	mg/L	5	<
pH final da solubilização			12,54

**Tabela 34** – Análise de solubilização de *grits* conforme NBR 10.006.004.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>VMP</b>	<b>Resultados</b>
Alumínio (Al)	mg/L	0,2	<
Arsênio (As)	mg/L	0,01	<
Bário (Ba)	mg/L	0,7	<
Cádmio (Cd)	mg/L	0,005	<
Chumbo (Pb)	mg/L	0,01	<
Cianeto (CN)	mg/L	0,07	<
Cloreto (Cl)	mg/L	250	239
Cobre (Cu)	mg/L	2	<
Crômio total (Cr)	mg/L	0,05	<
Fenóis totais	mg/L	0,01	<
Ferro (Fe)	mg/L	0,3	<
Fluoreto (F)	mg/L	1,5	0,26
Manganês (Mn)	mg/L	0,1	<
Mercúrio (Hg)	mg/L	0,001	<
Nitrato (expresso em N)	mg/L	10	<
Prata (Ag)	mg/L	0,05	<
Selênio (Se)	mg/L	0,01	<
Sódio (Na)	mg/L	200	1190
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/L	250	2058
Surfactantes	mg/L	0,5	0,03
Zinco (Zn)	mg/L	5	<
pH final da solubilização			12,56

#### 4.2.2 Material particulado

As principais fontes de material particulado nas fábricas de extração de celulose são as caldeiras de recuperação, caldeira de biomassa, forno de cal e tanque de dissolução de fundidos. As partículas possuem tamanhos entre 1-30 µm e causam danos ao meio ambiente e as pessoas além de ter o caráter corrosivo.

No processo de calcinação do carbonato de cálcio presente na lama de cal que alimenta o forno rotativo a fim de obter o óxido de cálcio (cal recuperada) faz-se necessária a queima de óleo combustível ou gás natural. Os gases de combustão emitidos pelos fornos de cal arrastam cinzas provenientes do combustível utilizado como fonte energética. Esses gases passam por um precipitador eletrostático, para reter o material particulado que são carregados com os gases de combustão, sendo as cinzas coletadas pelo precipitador reintroduzidas novamente no forno.

O precipitador eletrostático é um equipamento que se destina ao tratamento do material particulado presente nos gases de combustão. O sistema possui dois sistemas de eletrodos nas câmaras, o eletrodo de descarga e de coleta. Os eletrodos são alimentados por retificadores de alta voltagem sendo os eletrodos de emissão ligado ao polo negativo e os de captura aterrados. Os eletrodos de descarga emitem íons que carregam eletricamente com carga negativa as partículas sólidas contidas nos gases. Essas partículas migram em direção aos eletrodos de captura influenciadas pelo campo magnético. O pó depositado nos eletrodos são removidos periodicamente por mecanismos batedores. O material particulado que são removidos dos eletrodos de captura são depositados no fundo do precipitador que são transportados por raspadores. Esses equipamentos geralmente são muito eficientes e atingem remoções acima de 99% do material particulado presente nos gases (Cunha, 2005).

Segundo a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), estabelece a qualidade do ar por meio da presença ou não dos compostos:

- i) Partículas Totais em Suspensão (PTS): composição variada, incluindo metais pesados. Material sólido ou líquido suspenso no ar na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, com dimensões inferiores a 100  $\mu\text{m}$  produzidas por indústrias, veículos, suspensão do solo e queimadas;
- ii) Material Particulado ou partículas inaláveis ( $\text{MP}_{10}$ ): Material sólido ou líquido suspenso no ar na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, com dimensões inferiores a 10  $\mu\text{m}$  produzidas por indústrias, veículos, suspensão do solo e queimadas;
- iii) Dióxido de Enxofre ( $\text{SO}_2$ ): gás incolor, com odor forte, precursor de sulfatos e componente das partículas inaláveis ( $\text{MP}_{10}$ ). Produzido na combustão de óleo combustível, em refinarias de petróleo e indústria de papel. Responsável por doenças respiratórias provocadas por poluentes atmosféricos e agravamento de doenças cardíacas;
- iv) Dióxido de Nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ): gás marrom avermelhado de odor forte e irritante. Pode formar ácido nítrico, nitratos e compostos orgânicos tóxicos. É produzido na combustão veicular, processos industriais e incineração sob condições de temperatura elevada. Favorece ocorrência de infecções respiratórias e provoca danos à vegetação, em decorrência da formação de chuva ácida. Além do  $\text{NO}_2$ , outros óxidos de nitrogênio fazem parte do grupo genericamente chamado de  $\text{NO}_x$  tais como: óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ),  $\text{NO}$ , precursor do  $\text{NO}_2$ ;

- v) Monóxido de Carbono (CO): gás incolor, inodoro, insípido, formado na combustão incompleta de veículos. Forma Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) na presença de oxigênio que contribui para a elevação das temperaturas do planeta (efeito estufa);

O dióxido de carbono presente nos gases de exaustão do forno de cal é reutilizado a a fabricação do Carbonato de Cálcio Precipitado (PCC ou CCP). Esse, como mencionado por Souto (2008) é caracterizado como pó seco, e cor branca, inodoro, insípido, obtido pela reação da suspensão da solução da cal hidratada com gás carbônico. O PCC é constituído de carbonato de cálcio químicamente puro, microcristalizado na forma calcítica ou aragonítica , com no mínimo 90% de carbonato de cálcio.

O PCC é muito utilizado em diversas indústrias como as indústrias de plásticos, tintas, sabonetes, vidro, medicamentos, comidas, bebidas e na fabricação de papel.

## **Capítulo 5**

### **RESULTADOS**

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas os resultados respostas obtidos a partir dos cálculos realizados para a determinação da exergia para a preparação do licor de cozimento.

#### **5.1 EXERGIA DO LICOR VERDE BRUTO**

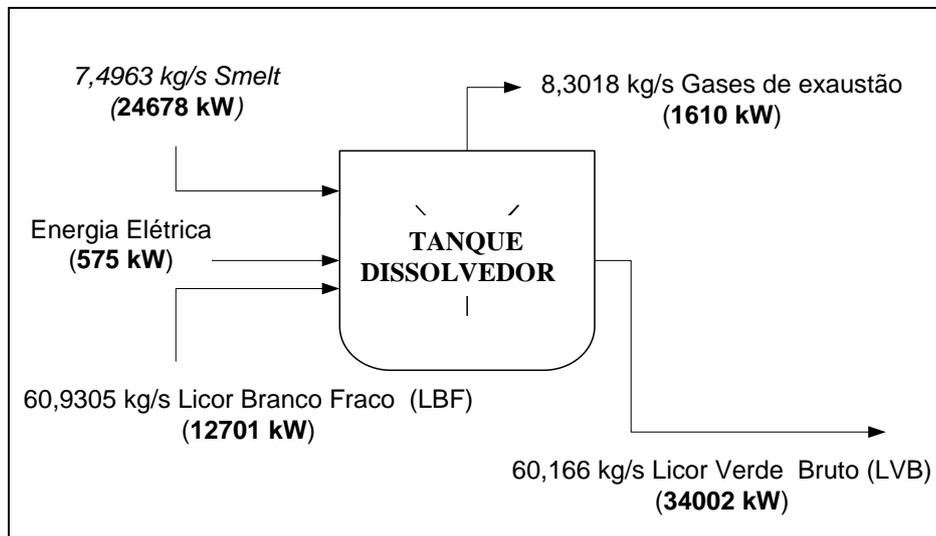
A obtenção do licor verde bruto obtido pela diluição do fundido da caldeira de recuperação química.

Na Tabela 35 estão relacionadas as variáveis dos fluxos de massa para o volume de controle que representa o tanque de diluição do fundido utilizados para a determinação da eficiência exergética da obtenção do licor verde bruto.

**Tabela 35** - Valores de referência para o tanque dissolvedor.

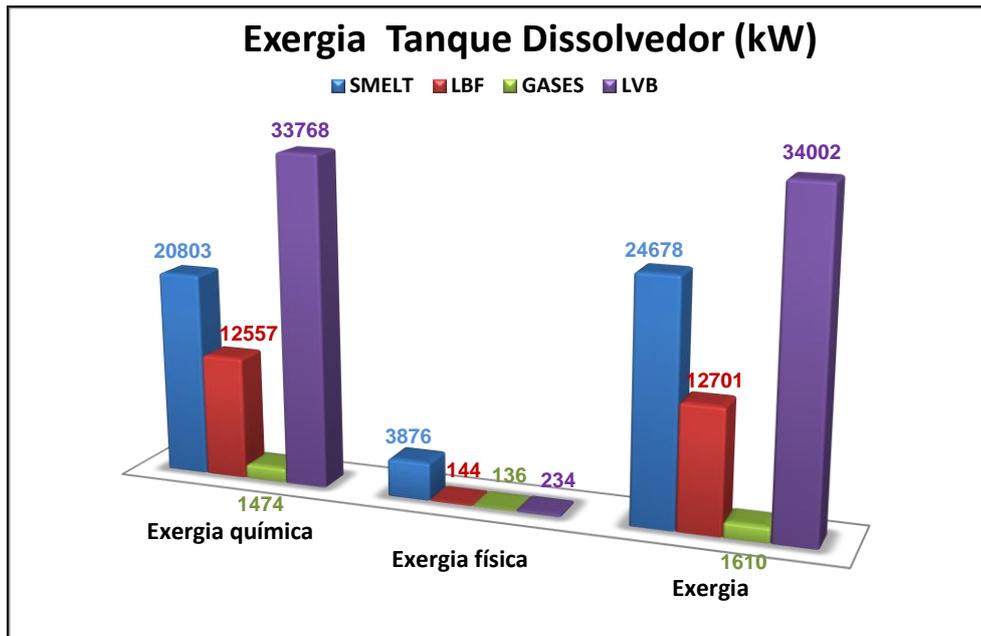
<i>Componentes</i>	<i>Vazão mássica (kg/s)</i>	<i>Exergia Química (kJ/kmol)</i>	<i>Exergia física (kJ/s)</i>	<i>Exergia produto (kJ/s)</i>
Fundido ( <i>smelt</i> )	7,4963	20803	3876	24678
Licor Branco Fraco (LBF)	60,9305	12557	144	12701
Licor Verde Bruto (LVB)	60,1660	33768	234	34002
Gases de exaustão	8,3018	1475	136	1610
Energia Elétrica	-----	-----	-----	575

Os fluxos que atravessam o volume de controle que representa o tanque dissolvedor de fundido da caldeira de recuperação química são mostrados na Figura 57.



**Figura 57** - Fluxo de massa e energia que atravessam o volume de controle do tanque dissolvedor de fundido para a preparação do licor verde bruto.

Apresenta-se na Figura 58 a contribuição das parcelas de exergia física e química que compõem o volume de controle para a processo de obtenção do licor verde bruto.



**Figura 58** - Parcela química e física da exergia dos componentes do volume de controle para a obtenção do licor verde bruto.

Como pode-se notar na Figura 59 a maior contribuição na exergia no processo de obtenção do licor verde bruto está na exergia química.

Para a determinação da eficiência exérgica envolvida no tanque dissolvedor tem-se como Produto: o Licor Verde Bruto (LVB) e como Recursos: o *Smelt*, Licor Branco Fraco (LBF) e a Energia Elétrica (EE).

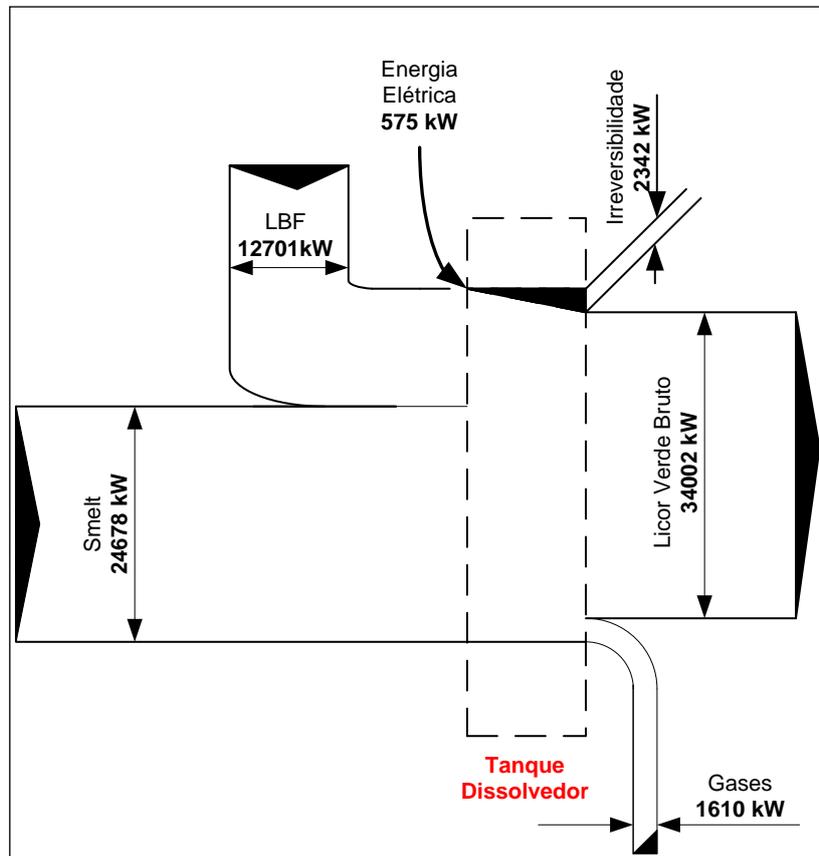
De posse da Equação (55), foi calculada a eficiência exérgica para o tanque dissolvedor, com os dados da Figura 59, onde tem-se:

$$\psi_{iq} = \frac{\text{exergia LVB}}{\text{exergia smelt} + \text{exergia LBF} + \text{EE}} \quad (55)$$

$$\psi_{iq} = \frac{34002}{24678 + 12701 + 575} \quad \boxed{\psi_{iq} = 89,59\%}$$

Esse valor deve-se ao fato que a parcela da exergia do *smelt* é transferida para o licor branco fraco e assim transferida para o licor verde bruto. Com essa transferência de exergia tem-se um valor elevado de eficiência exérgica no tanque dissolvedor e uma pequena irreversibilidade (destruição exergia) no volume de controle para o tanque dissolvedor.

De posse dos valores que compõem o volume de controle para a obtenção do licor verde bruto, foi elaborado um diagrama de Grassman, representado pelo Figura 59, onde pode-se visualizar os fluxos de exergia de entrada e saída (em kW) e a irreversibilidade do processo no tanque dissolvedor.



**Figura 59** - Diagrama de Grassman para o processo de obtenção do licor verde bruto (LVB) no tanque dissolvedor da caldeira de recuperação química.

## 5.2 EXERGIA DO LICOR DE COZIMENTO

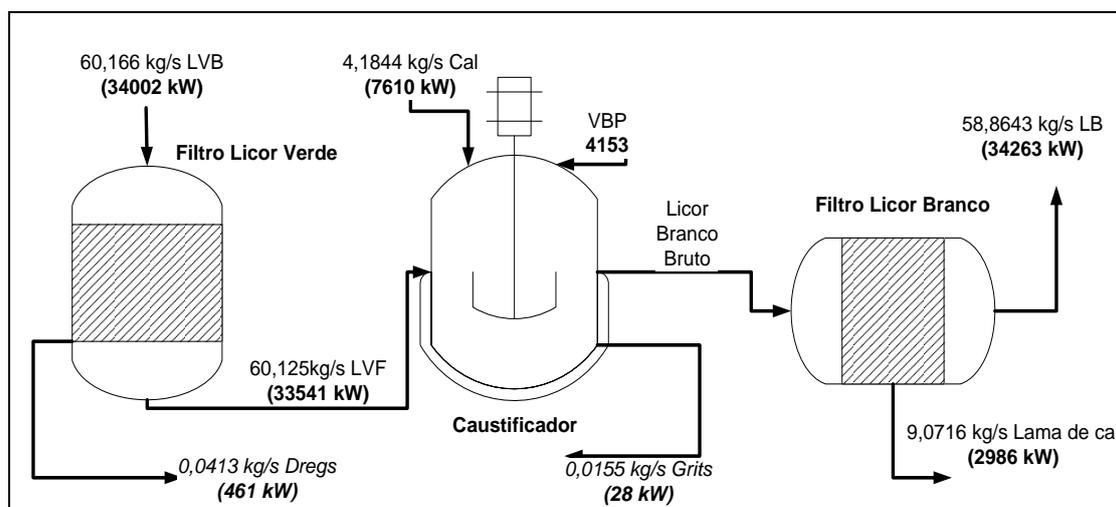
Na obtenção do licor de cozimento, licor branco, os fluxos que compõem o volume de controle estão relacionados na Tabela 36.

O volume de controle estudado pela Figura 60 compreende o processo de filtração do licor verde bruto, onde a remoção das impurezas conhecidas como *dregs*, em seguida o licor verde filtrado recebe a adição de cal para que ocorra a reação de

caustificação no caustificador obtendo-se assim o licor branco bruto que é filtrado no filtro de licor branco para a remoção da lama de cal formada e o licor de cozimento obtido para o cozimento dos cavacos.

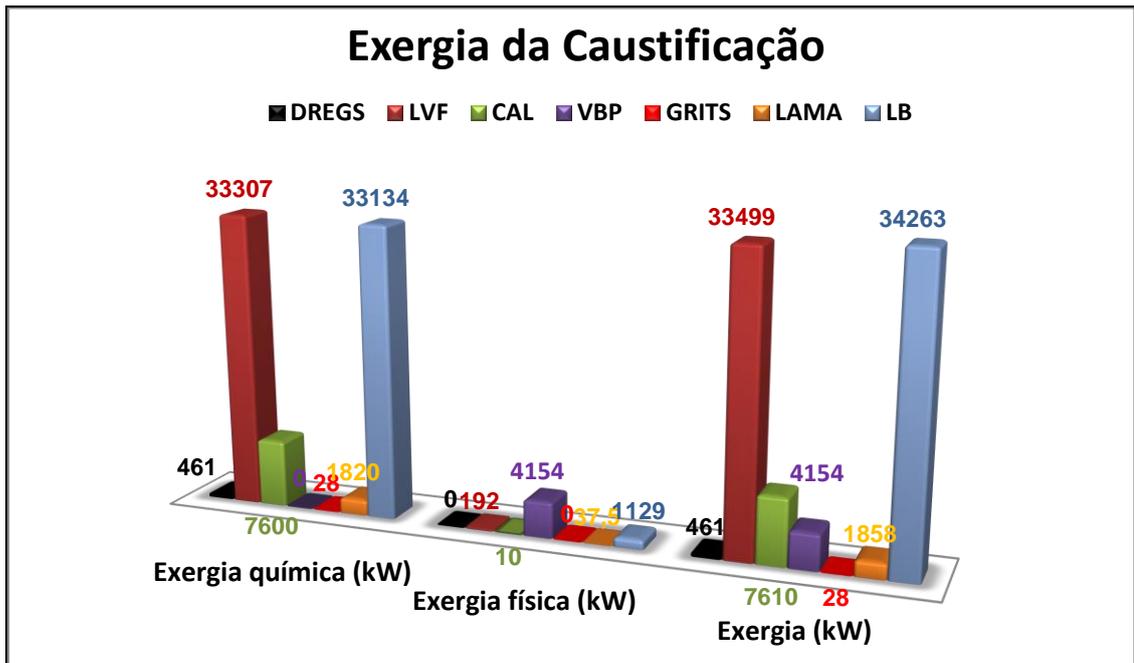
**Tabela 36** - Valores de referência para o volume de controle da caustificação.

<i>Componentes</i>	<i>Vazão mássica (kg/s)</i>	<i>Exergia Química (kJ/kmol)</i>	<i>Exergia física (kJ/s)</i>	<i>Exergia produto (kJ/s)</i>
Licor Verde Bruto (LVB)	60,166	33768	234	34002
Impurezas ( <i>Dregs</i> )	0,0413	461	0,10	461
Licor verde filtrado (LV)	60,125	33307	191,90	33541
Cal	4,1844	7601	9,64	7610
Impurezas ( <i>Grits</i> )	0,0155	27,99	0,09	28,08
Vapor (VBP)	0,0278	----	4153	4153
Carbonato de cálcio (lama cal)	9,0716	2904	82	2986
Licor branco (LB)	58,8643	33134	1129	34263
Energia elétrica (EE)	-	-	-	400



**Figura 60** - Fluxos de massa e energia que atravessam o volume de controle da conversão do licor verde bruto em licor de cozimento (Licor Branco – LB).

A Figura 61 apresentada mostra a contribuição das parcelas de exergia física e química que compõem o volume de controle para a processo de obtenção do licor verde bruto.



**Figura 61** - Parcela química e física da exergia dos componentes do volume de controle para a caustificação do licor verde.

Verifica-se através da Figura 61 que nesse processo também é predominante a parcela química frente à física na exergia dos compostos que atravessam o volume de controle, exceto ao vapor de baixa pressão (VBP) que é predominante a parcela física da exergia.

Para a determinação da eficiência exergética envolvida na reação de caustificação do licor verde tem-se como Produto desejado o Licor de cozimento, chamado de Licor Branco (LB) e como Recursos o Licor Verde (LV), o óxido de cálcio (cal), o vapor de baixa pressão (VBP) e a Energia Elétrica (EE).

O cálculo da eficiência exergética para a reação de caustificação foi efetuado com a Equação (56), portanto, a exergia envolvida no volume de controle é:

$$\psi_{CAUST} = \frac{\text{exergia LB}}{\text{exergia LV} + \text{exergia cal} + \text{exergia VBP} + \text{EE}} \quad (56)$$

$$\psi_{CAUST} = \frac{B_{LB}}{B_{LV} + B_{cal} + B_{vbp} + EE}$$

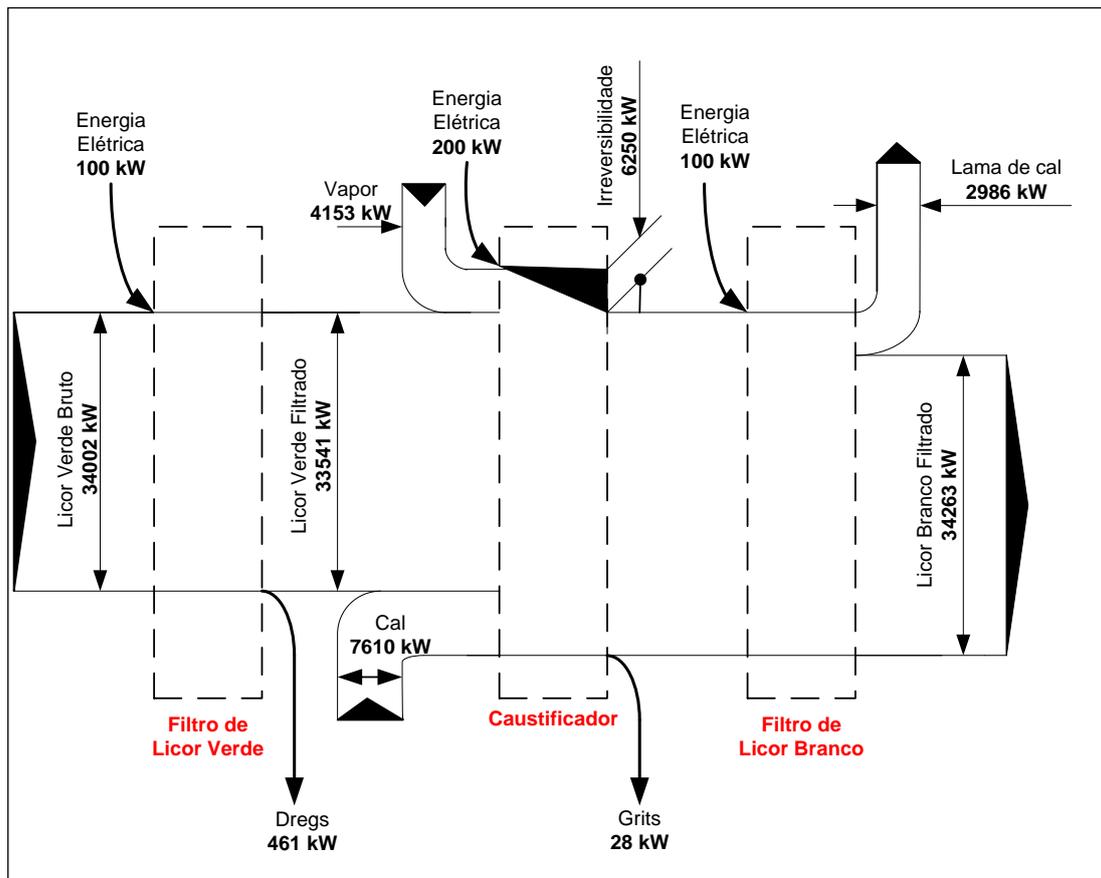
$$\psi_{CAUST} = \frac{34263}{33541 + 7611 + 4154 + 400}$$

$$\psi_{CAUST} = 74,96\%$$

A parcela de irreversibilidade do processo de caustificação deve-se ao fato que a reação de hidratação da cal ser uma reação exotérmica e que a reação de conversão do

carbonato de sódio em hidróxido de sódio eficiência exergetica é uma reação de duplo sentido tendo um ponto de conversão máxima de 85%.

A Figura 62 representa o diagrama de Grassman elaborado para representar as etapas envolvidas na caustificação do licor verde para a obtenção do licor branco e tendo como subproduto a lama de cal. Nele pôde-se verificar os fluxos de exergia de entrada e saída dos processos de filtração e da reação de caustificação, onde nessa etapa tem-se a irreversibilidade do processo de preparação do licor branco.



**Figura 62** - Diagrama de Grassman para o processo de caustificação do licor verde.

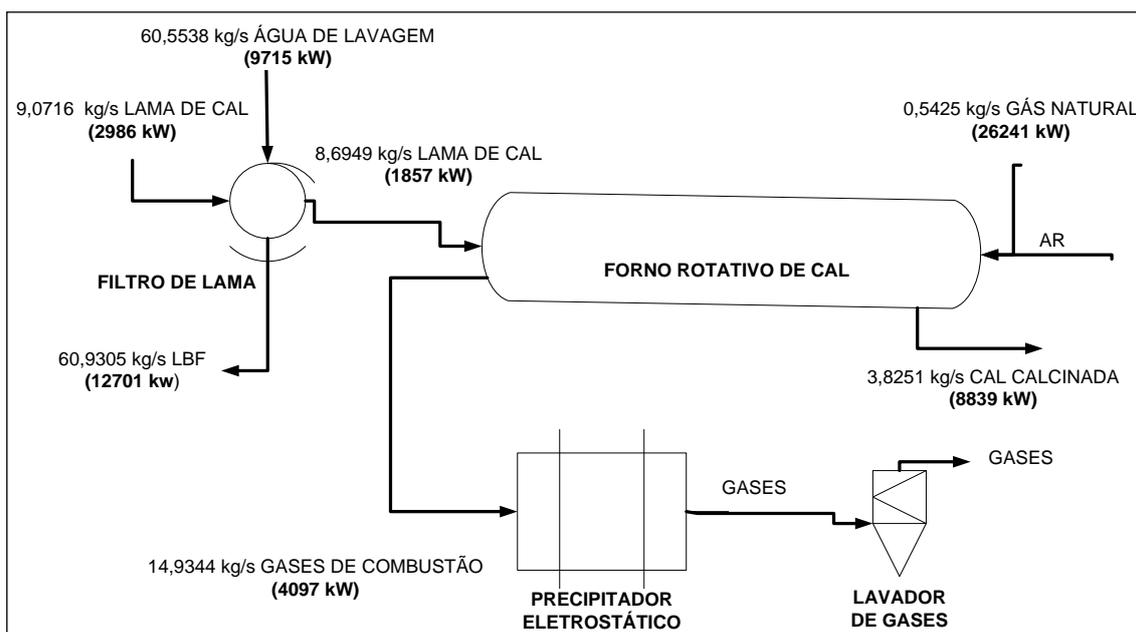
### 5.3 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA CAL CALCINADA

Para o processo de obtenção da cal calcinada os dados que foram analisados no volume de controle estão relacionados na Tabela 37 .

A Figura 63 mostra o volume de controle com as etapas de preparação da cal calcinada iniciando pela lavagem da lama no filtro em seguida sendo introduzida no forno de cal para ocorrer a reação de calcinação através da queima de gás natural.

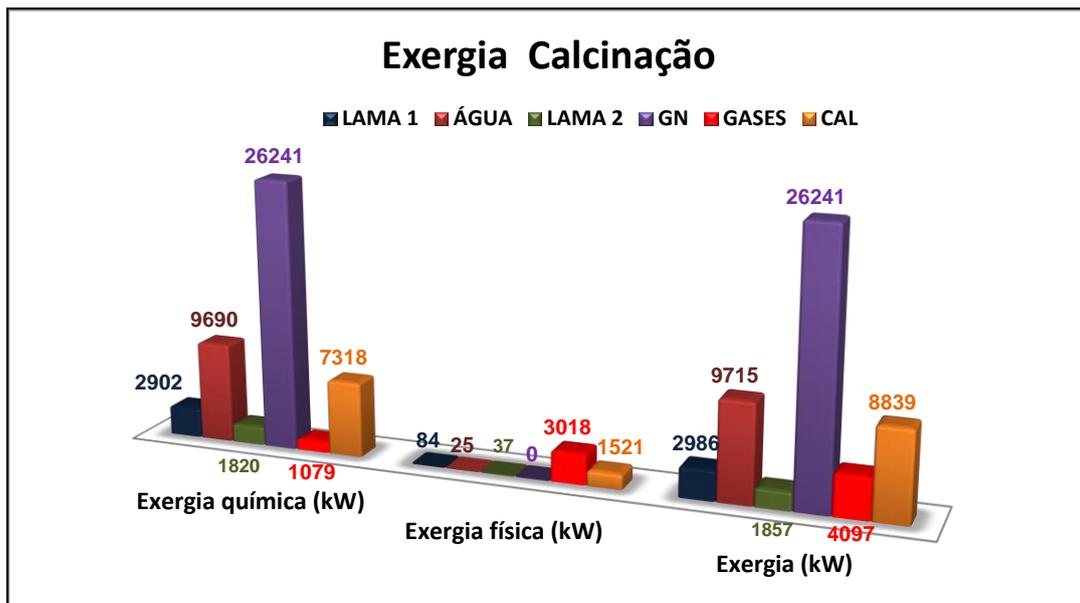
**Tabela 37** - Fluxos do volume de controle para a obtenção da cal calcinada.

<i>Componentes</i>	<i>Vazão mássica (kg/s)</i>	<i>Exergia Química (kJ/kmol)</i>	<i>Exergia física (kJ/s)</i>	<i>Exergia (kJ/s)</i>
Lama de cal (antes filtro)	9,0716	2902	84	2986
Água lavagem da lama	60,5538	9690	25	9715
Licor Branco Fraco (LBF)	60,9305	12557	144	12701
Lama de cal (após filtro)	8,6949	1820	37	1857
Gás Natural (GN)	0,5426	26241	---	26241
Cal recuperada (cal)	3,8251	7318	1521	8839
Gases de combustão (gases)	14,9344	1079	3018	4097
Energia elétrica (EE)	-	-	-	1000



**Figura 63** - Fluxos de massa e exergia que atravessam o volume de controle da obtenção da cal calcinada.

Na Figura 64 é mostrada a contribuição das parcelas de exergia física e química para o volume de controle do processo de calcinação da lama de cal.



**Figura 64** - Parcelas química e física para o volume de controle que representa a obtenção da cal calcinada

Para a determinação da eficiência exérgica no processo de obtenção da cal calcinada pelo forno tem-se como produto desejado a cal calcinada (CALrec) e como recursos a Lama de Cal (LAMA), Gás Natural (GN) e a Energia Elétrica (EE).

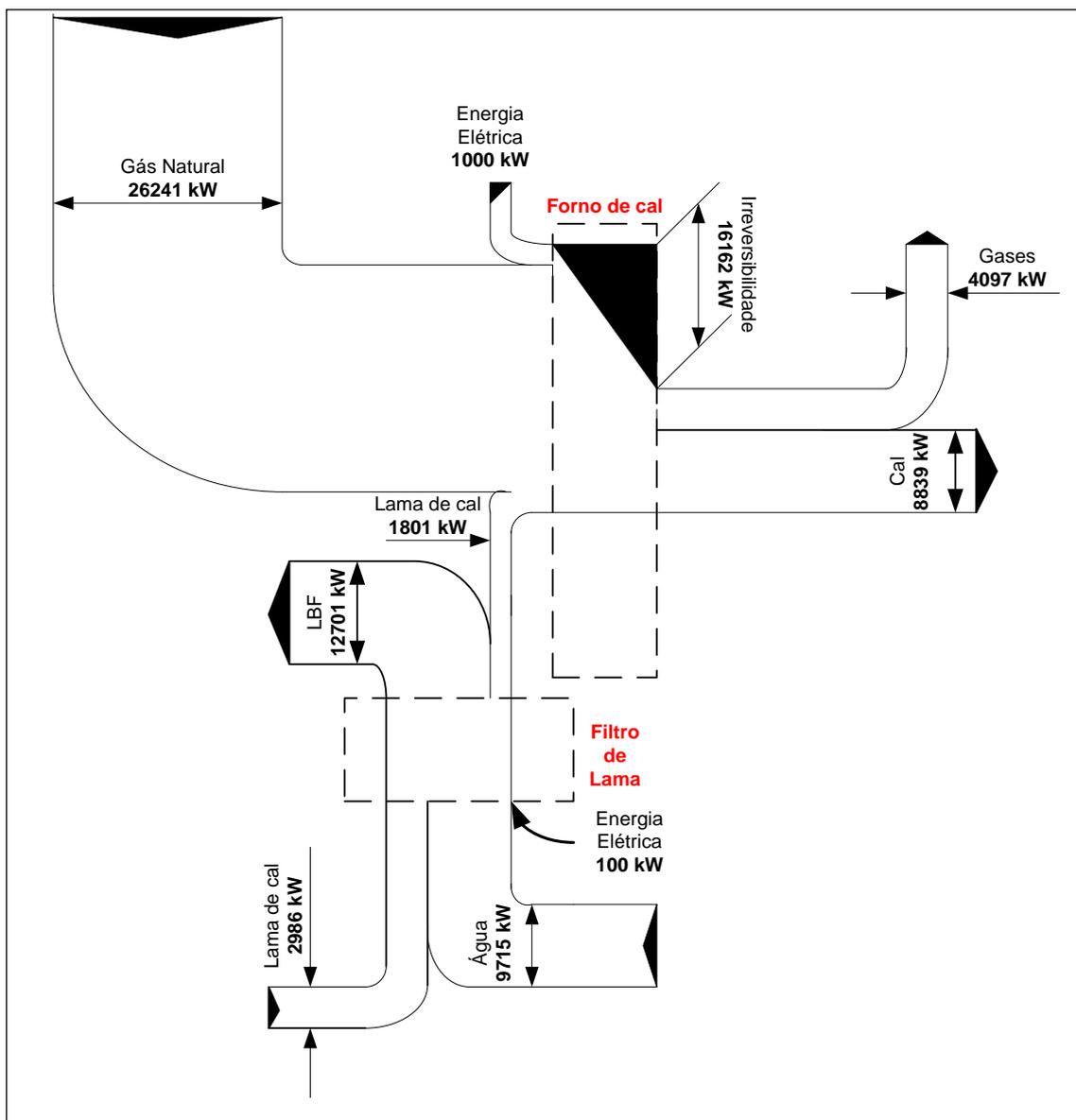
O cálculo da eficiência exérgica para a reação de calcinação foi realizado pela Equação 57.

$$\psi_{CALC} = \frac{\text{exergia cal calcinada}}{\text{exergia lama} + \text{exergia combustível} + EE} \quad (57)$$

$$\psi_{CALC} = \frac{B_{CALrec}}{B_{LAMA} + B_{GN} + EE}$$

$$\psi_{CALC} = \frac{8839}{1857 + 26241 + 1000} \quad \boxed{\psi_{CALC} = 30,4\%}$$

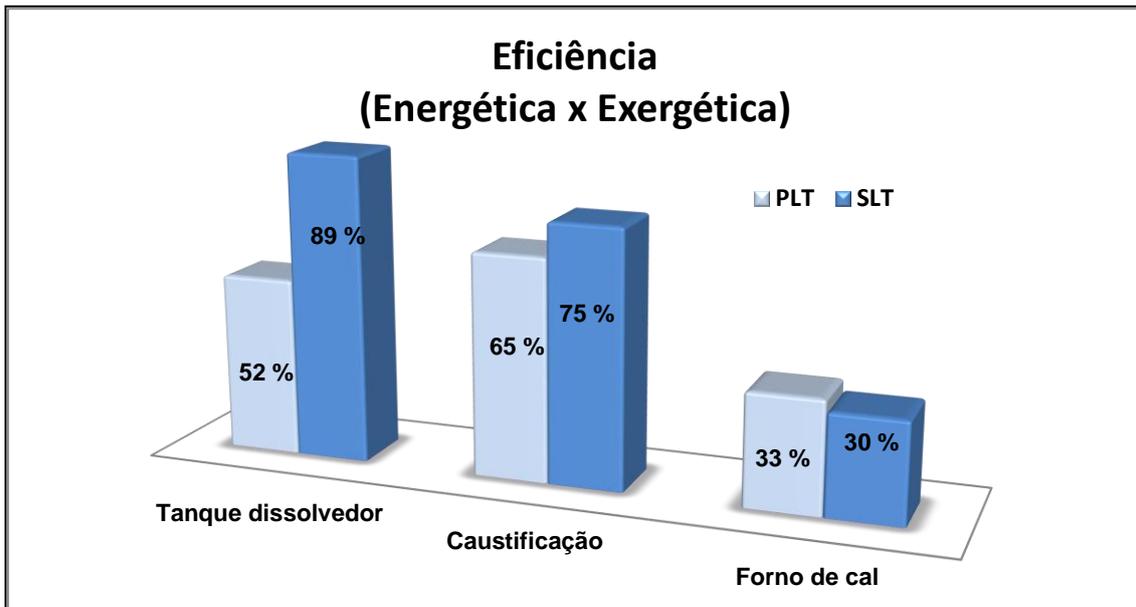
O baixo valor da eficiência exérgica do processo de calcinação da lama de cal no forno é devido a grande parcela de irreversibilidade da reação de combustão do gás natural.



**Figura 65** - Diagrama de Grassman para o processo de obtenção do cal calcinada.

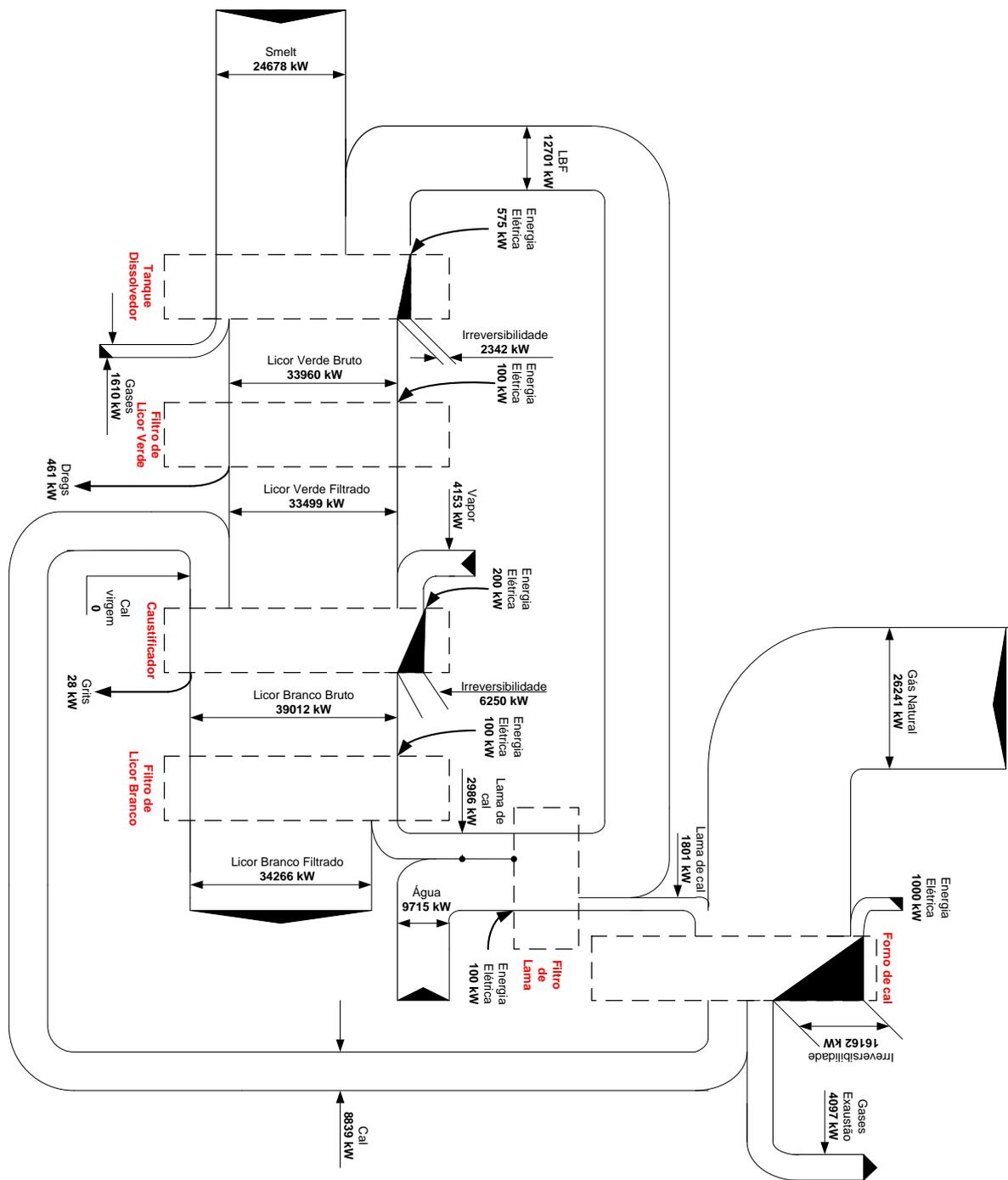
A Figura 65 representa o diagrama de Grassman elaborado a partir dos fluxos que atravessam o volume de controle nas etapas envolvidas na obtenção da cal calcinada no forno. Nele pode-se verificar que é alta a irreversibilidade no processo de calcinação da lama de cal no forno rotativo.

Foi realizado um comparativo entre a Primeira (PLT) e Segunda Lei da Termodinâmica (SLT) entre as etapas de preparação do licor de cozimento. A Figura 66 apresenta um comparativo entre os valores encontrados.



**Figura 66** - Comparativo entre PLT e SLT entre as etapas do processo de preparação do licor de cozimento *kraft*.

Na Figura 67, o diagrama de Grassman apresenta todos os fluxos que fazem parte do processo de obtenção do licor de cozimento pelo processo químico *kraft* através dos volumes de controle estudados.



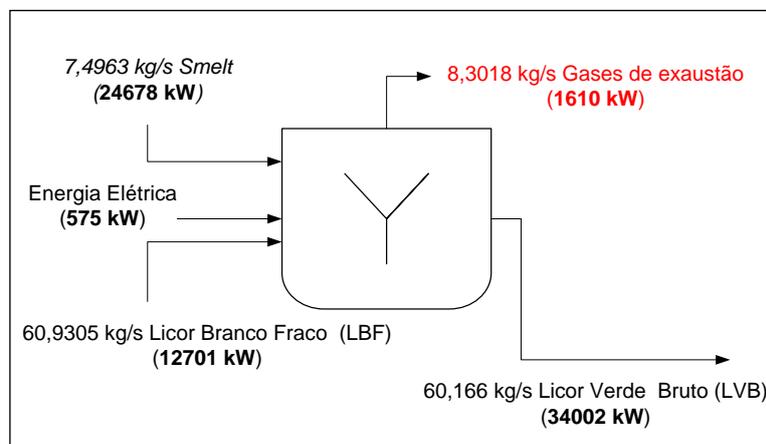
**Figura 67** - Diagrama de Grassman representando todas as etapas e os fluxos de exergia (em kW) do processo de preparação do licor de cozimento *kraft* estudada.

## 5.4 RESÍDUOS AMBIENTAIS

Os gases de exaustão gerados no tanque dissolvedor do *smelt* nas caldeiras de recuperação são classificados como GNCD (Gases Não Condensáveis Diluídos) e possuem em sua composição compostos de enxofre a base de mercaptanas, terebintina e sulfeto de hidrogênio. Esses gases são emissões fugitivas de baixa concentração, que não são tão perigosos e nem explosivos devido a baixa concentração mas, são tóxicos e corrosivos e ao serem liberados para atmosfera causam desconforto ao olfato humano.

Os gases de exaustão gerados no tanque dissolvedor do *smelt* na caldeira de recuperação, mesmo com um pequeno valor de exergia, como visto na Figura 68, são enviados para o lavador de gases e misturado com ar aquecido para controle de temperatura antes da injeção no ar terciário da caldeira de recuperação para que ocorra a sua oxidação.

Através do processo de queima do GNCD na caldeira de recuperação reduz-se o impacto ambiental causado pela emissão de compostos odorífero para a atmosfera, reduzindo assim o odor desagradável que seria emitido aos arredores da empresa.

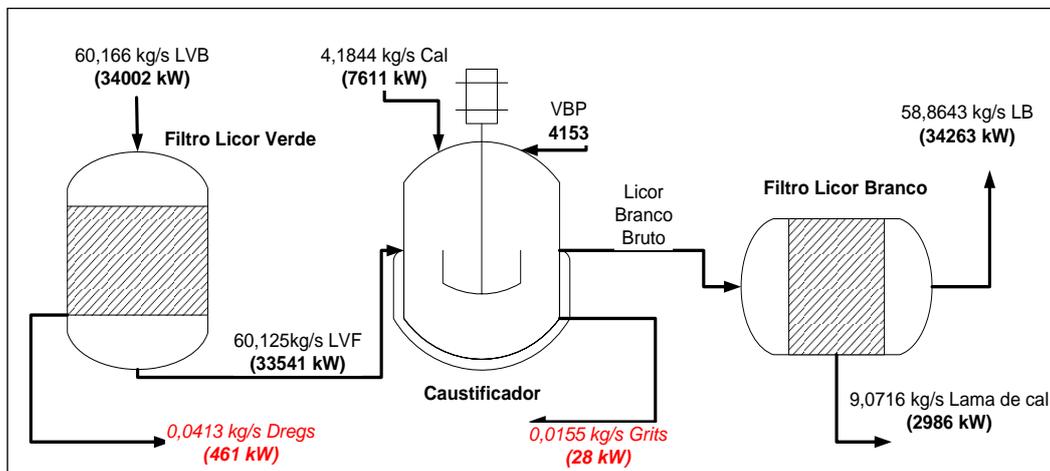


**Figura 68** - Vazão mássica e exergia dos gases de exaustão do tanque dissolvedor.

No setor de caustificação, tem-se o processo de filtração do licor verde bruto, que gera as impurezas conhecidas como *dregs*. Esse material separado do licor verde bruto, e lavado e posteriormente descarregados em caçambas. Após o processo de filtração o licor verde filtrado recebe a adição de cal para que ocorra a reação de caustificação no reator. Durante esse processo tem-se a remoção de impurezas chamadas de *grits*. Como

pode ser visto na Figura 69, ambos possuem pequenos valores de vazão e exergia porém, essas impurezas devem ser removidas para não se acumularem no sistema de licores durante o processo de recuperação química pois podem causar grandes transtornos ao processo de filtração tanto do licor verde bruto, licor branco e durante a lavagem da lama de cal.

Os resíduos sólidos, *dregs* e *grits*, são coletados e enviados juntos com outros rejeitos do processo para o sistema de compostagem orgânica. Na central de compostagem, esses resíduos são tratados através da mistura com outros resíduos através de sistema de leiras revolvidas e ao final da degradação, em média 60 dias, são utilizados nas fazendas para o plantio do eucalipto. Na Figura 70 tem-se o sistema de compostagem adotada pela empresa estudada.

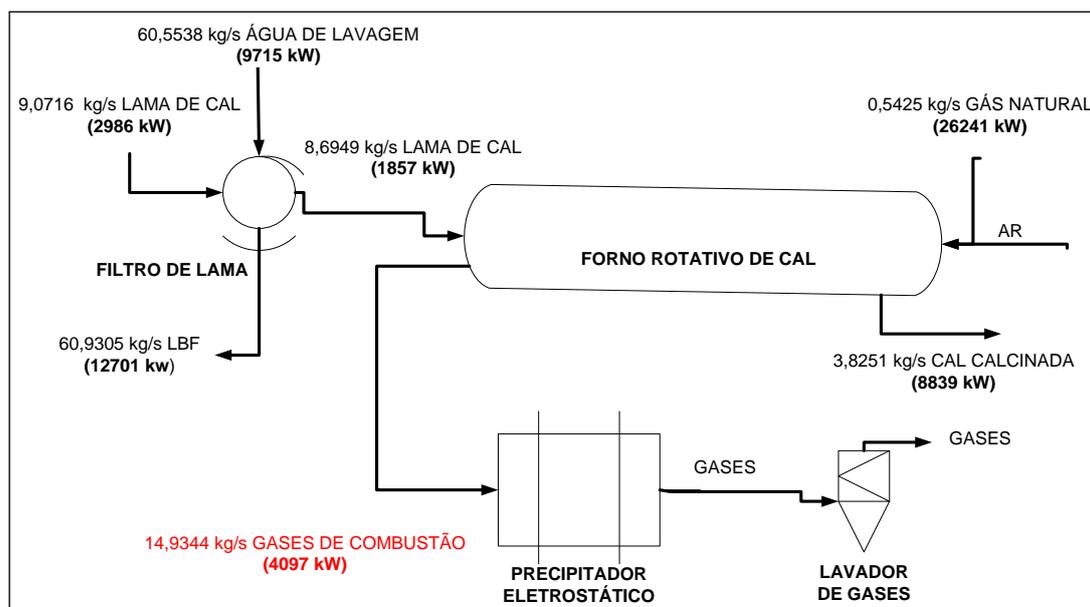


**Figura 69-** Vazão mássica e exergia dos *dregs* e *grits* gerados na caustificação.



**Figura 70 -** Sistema de compostagem por leiras revolvidas.

No forno de cal, tem-se a reação de calcinação da lama de carbonato de cálcio. Durante o processo de calcinação, os gases da combustão do gás natural arrastam consigo partículas sólidas que devem ser controladas antes de serem descartados para o meio ambiente. Esse tratamento, na empresa estudada, é efetuado através do precipitador eletrostático. A Figura 70 apresenta a vazão mássica e a exergia dos gases de combustão para o forno rotativo de cal no trabalho estudado.



**Figura 71** - Gases de exaustão para o forno de cal.

Na Tabela 38 apresenta a composição e a vazão dos gases de combustão para o forno de cal durante a reação de calcinação da lama de cal.

**Tabela 38** – Tipo e destino dos resíduos gerados na preparação do licor de cozimento.

<i>Componentes (k)</i>	<i>Fluxo molar (n<sub>k</sub>) (kmol/s)</i>
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	0,2658
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	0,0975
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	0,0074
Dioxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	0,0008
Água (H <sub>2</sub> O)	0,0607
<b>Vazão gases de combustão</b>	<b>0,5226</b>

Segundo a resolução do CONAMA nº 436 de 22/12/ 2011 e da CETESB o limite de emissão de material particulado pelo forno de cal para o Estado de São Paulo tem o

valor máximo permitido (VMP) de 180 mg/Nm<sup>3</sup> pelo CONAMA e de 115 mg/Nm<sup>3</sup> pela CETESB. Nos fornos a emissão de TRS ou ERT está intimamente ligada com a qualidade da lama de cal introduzida no forno. A lama deve ser exaustivamente lavada para a redução do teor de sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) que será “carregado” com a lama. A presença do sulfeto de sódio durante a reação de calcinação no forno de cal favorece a formação de sulfeto de hidrogênio como expresso pela Equação 8. Para os valores de ERT (Enxofre Reduzido Total). Como pode ser visto na Figura 72, seguindo a recomendação da CETESB, a análise dos gases de exaustão no forno rotativo durante a elaboração do trabalho encontra-se abaixo do máximo permitido.

Parâmetro	Amostragem			Média	VMP
	1	2	3		
Material Particulado Corrigida a 10% O <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	24,6	25,8	17,3	22,5	115
Enxofre Reduzido Total Corrigida a 10% O <sub>2</sub> (ppm v/v)	2,16	2,21	2,51	2,29	4,0

**Figura 72** - Valores de pariculado e ERT nos gases de exaustão do forno de cal.

Nos gases de exaustão do forno tem-se também a parcela referente ao dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) emitido tanto pela reação de combustão do gás natural como o liberado pela reação de calcinação, como representado pela Equação 4. O CO<sub>2</sub> emitido pelo forno de cal é utilizado para a fabricação de carbonato de cálcio precipitado (PCC) através da reação com óxido de cálcio (cal virgem). Com a utilização do CO<sub>2</sub> gerado pela a reação de calcinação da lama de cal no forno além da redução do impacto causado pela emissão desse gás para a contribuição dos gases que causam o efeito estufa, diminui o custo de preparação do PCC pois se assim reduz a utilização de CO<sub>2</sub> liquido que seria utilizado preparação do carbonato de cálcio precipitado. Na Tabela 39, encontra-se os destinos dos resíduos provenientes das sub etapas envolvidas no preparo do licor de cozimento.

**Tabela 39** – Tipo e destino dos resíduos gerados na preparação do licor de cozimento.

<i>Processo</i>	<i>Emissão</i>	<i>Destino</i>
Tanque dissolvedor	GNCD	Caldeira Recuperação
Filtro de licor verde	<i>Dregs</i>	Compostagem
Caustificador	<i>Grits</i>	Compostagem
Forno de cal	Particulado	Precipitador eletrostático
	Dióxido de carbono	Fabricação de PCC

## Capítulo 6

# CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

## 6.1 CONCLUSÃO

Desde 2008 o setor de celulose e papel brasileiro está em forte ritmo de crescimento e é apontado como um dos cinco setores mais promissores para o futuro da economia brasileira, segundo dados da BRACELPA.

Um dos insumos mais importantes para a contribuição dos custos para o processo fabril de extração de celulose pelo método químico *kraft* é o licor de cozimento. A boa performance das sub-etapas envolvidas no processo de obtenção do licor tem influência direta na qualidade, na quantidade e, conseqüentemente, no custo do produto obtido.

A análise exérgica permite distinguir a relação entre irreversibilidade, calor, trabalho e fluxo de energia de um sistema, podendo indicar possíveis formas de melhorias para esses processos, identificando os componentes com maior destruição de exergia e avaliando a eficiência, em cada etapa do processo. A aplicação desse conceito fornece informações para o planejamento de longo prazo de uma gestão eficiente dos recursos.

O conceito de exergia também fornece uma medida valiosa de emissões e fluxos de resíduos gerados no processo que também indicam o seu impacto ambiental. As

indústrias de extração de celulose e fabricação de papel têm uma alta demanda de trabalho e de calor, o que as tornam adequadas para estudos de exergia.

Na dissertação apresentada o foco da análise exergética e ambiental nas etapas envolvidas para o preparo do licor de cozimento kraft.

Os resultados obtidos na dissertação em questão, mostra que no tanque dissolvedor, responsável por diluir a matéria inorgânica do licor preto (smelt) o valor encontrado na eficiência exergética dessa sub-etapa de preparo do licor de cozimento foi de 89,47% . Esse resultado nos mostra que a perda de exergia nesse sistema não possui um valor muito elevado. Isso, como pode-se verificar através dos dados expressos no Figura 60, deve-se ao fato que a parcela de exergia química do smelt é a mais representativa do que a exergia física , sendo que a parcela da exergia química é transferida para o licor branco fraco (LBF) formando assim, o licor verde bruto (LBB).

Na sub-etapa da planta de caustificação, onde ocorre a filtração do licor, a reação de caustificação e a obtenção do licor de cozimento, a eficiência exergética encontrada para os sistema foi de 75,04%. Nessa etapa, pode-se verificar que as perdas têm um valor significativo. Essas perdas devem-se ao fato de que a reação de caustificação é do tipo exotérmica e que parte da exergia do processo está presente na lama de cal formada na reação de caustificação. Para ocorrer a elevação da eficiência exergética nesse processo deve-se estudar a melhor relação entre a concentração de carbonato de sódio presente no licor verde bruto e adição de óxido de cálcio afim de encontrar a melhor relação na taxa de conversão de carbonato em hidróxido de sódio.

No processo de recuperação da cal , através da calcinação da lama de carbonato de calcio formada na reação de caustificação do licor verde, verifica-se através dos resultados apresentados na Figura 66 que a exergia mais expressiva encontra-se no gás natural. Como a reação de calcinação necessita de calor, a fonte dessa energia ocorre através da combustão de gás natural no forno rotativo. Como pode-se verificar através dos resultados obtidos, a eficiência exergética nessa sub-etapa do preparo do licor, o valor encontra-se em torno de 30,4%. A baixa eficiência deve-se ao fato das irreversibilidades do processo de combustão ocorrida para o fornecimento da energia para a conversão do carbonato de cálcio em óxido de cálcio. Para elevar a eficiência exergética do processo de calcinação pode-se reduzir a vazão mássica de gás natural através de melhorias em queimadores de gás e também através da adição da lama de cal com menor umidade, necessitando-se assim de menor energia para atingir a temperatura necessária para que ocorra a reação de calcinação.

Do ponto de vista ambiental, as empresas de extração de celulose pelo método químico kraft adotam medidas de controle a fim de buscar a redução nas emissões atmosféricas, equipamento mais eficientes e destinos mais nobres para os resíduos sólidos. Hoje em dia, as empresas desse tipo de processo reduzem o odor gerado através de coleta, lavadores do tipo *scrubber*, melhores práticas no processo de produção e a incineração dos gases em incineradores, caldeiras ou fornos.

No trabalho aqui apresentado, os gases diluídos não concentrados (GNCD) são oxidados na caldeira de recuperação química ou na falta dessa, na caldeira de biomassa, os gases não condensáveis concentrados (GNCC) são oxidados em um incinerador, evitando assim o lançamento para a atmosfera sem que ocorra a oxidação dos compostos de enxofre.

O dióxido de carbono gerado na reação de calcinação da lama de cal no forno rotativo é destinado para o processo de fabricação de carbonato de cálcio precipitado (PCC). O carbonato de cálcio precipitado obtido é utilizado como aditivo na fabricação de papel.

No processo de preparação do licor de cozimento são gerados resíduos sólidos, como apresentado na Tabela 38. Esses resíduos podem ser reutilizados em diversos processos, como citados no trabalho, como aditivo na fabricação de tijolos, telhas, acerto de pH de solo, etc. Na etapa de queima do licor preto na caldeira de recuperação, tem-se a obtenção do licor verde bruto. No processo de filtração do licor verde bruto tem-se a separação das impurezas conhecidas como *dregs*. A geração dessas impurezas está ligada diretamente a boa eficiência do processo de queima do licor preto na caldeira de recuperação, bem como na qualidade do licor branco fraco (LBF) enviado para a etapa de diluição do smelt no tanque dissolvedor. Como apresentado na Tabela 38 os *dregs*, são destinados para o processo de compostagem. Para reduzir a geração de *dregs* pode-se melhorar a eficiência do processo de combustão na caldeira de recuperação, bem como a qualidade dos filtros de lavagem da lama de cal.

Outro resíduo sólido gerado no processo, os grits, gerados na etapa de hidratação do licor verde filtrado no apagador da cal, também são destinados para o processo de compostagem. A quantidade na geração desse resíduo está diretamente relacionada na qualidade da cal adicionada no licor verde filtrado no apagador sendo que quanto menor a eficiência da cal obtida no forno rotativo, maior a geração de *grits* no processo. Quando se faz o uso de cal virgem, devido á falta da cal recuperada, também, pode-se ter a elevação da geração de *grits* no processo.

## **6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como recomendação para trabalhos futuros, pode-se realizar uma análise termoeconômica e exergoeconômica do processo de preparação do licor de cozimento para identificar as possíveis irreversibilidades associadas ao custo financeiro do processo;

Alterar os parâmetros operacionais do processo, para analisar os efeitos sobre a eficiência das sub-etapas do preparo do licor de cozimento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAF – Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. Anuário Estatístico 2012, ano base 2011. Disponível em: <http://www.abraflor.org.br/estatisticas.asp>. Acesso em dezembro de 2012.

ADAMS, T.N. General Characteristics of Kraft Black Liquor Recovery Boilers In: Chapter 1 in Kraft Recovery Boilers. 1rd Edition. USA:Tappi-Press 1997. Chapter 1. p. 3-37.

ALMEIDA, H.C.; SILVEIRA, C.B. da; CAMPOS, M.L.; ALMEIDA, D. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose. IN: Química Nova, São Paulo. 2007. v. 30. P. 1669-1672.

AMINVAZIRI, B. Reduction of TRS emissions from lime kilns. 2009. 49 f. Thesis (Master's of Engineering). Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry. University of Toronto.

ASSUMPÇÃO, R.M.V.; PINHO, M.R.R.; CAHEN, R.; PHILIPP, P. Polpação química. In: IPT, Celulose e Papel. Edição. São Paulo, 1988. 559 p. Capítulo 6. P.171-218.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. Relatório Estatístico 2011. Disponível em : <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/34> . Acesso em outubro de 2012.

BERTOLA, A. Eucalipto: Verdades e mentiras. Setor de Inventário Florestal – V&M Florestal Ltda. 2003. Disponível em: < [http://www.celuloseonline.com.br/dr\\_celulose\\_files/dc009.pdf](http://www.celuloseonline.com.br/dr_celulose_files/dc009.pdf)>. Acesso em janeiro de 2013.

BLRBAC – Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee . Recommended good practice for the thermal oxidation of waste strams in a black liquor recovery

boiler. 2012. Disponível em : <  
<http://blrbac.org/sites/default/files/Waste%20Streams%20%28February%202012%209.pdf>>. Acesso em janeiro de 2013.

BONIFACE, A. Introduction and principals of chemical recovery In: GREEN, R. P., HOUGH, G. Chemical Recovery in The Alkaline Pulping Processes, 3<sup>rd</sup> Edition., chapter 1, TAPPI Press, Atlanta, USA, 1992

BURGESS, E. Noncondensable gases In:GREEN, Robert, HOUGH, Gerald. Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes. 3rd Edition. USA: TAPPI-Press 1992. Chapter 3. p.37-44.

CARDOSO, M. Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo kraft, avaliando alternativas de processamento. 1998. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas.

CARREIRO, M.R.M. Análise exergética e ambiental do processamento do licor negro gerado em fábricas de celulose e papel. 2009. 162 f. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia). Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá.

CARVALHO, J.L.R.; ASSIS, P.S.; CAMILO, R.D.;FIGUEIRA, R.M.; CAMPOS, V.F. Dados Termodinâmicos para Metalurgistas. Departamento de Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1977.

CSCRB – Comitê de Segurança em Caldeiras de Recuperação do Brasil. Práticas recomendadas para oxidação térmica de gases não condensáveis em caldeiras de recuperação. Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel (ABTCP). 2001.

CORNELL, C.F. Cooking Liquor Preparation In:GREEN, R., HOUGH, G. Chemical Recovery In: the Alkaline Pulping Processes. 3rd Edition. USA: TAPPI, 1992. Chapter 3. p.117-152.

CUNHA, E.J. Análise da influência das variáveis da caldeira de recuperação química no sistema de abate do material particulado da indústria de celulose e papel. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) . 2005. 164 f. Universidade Federal de Itajubá.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. Pulping Cleanchinh: Principles and Praticce. Atlanta: TAPPI. 1996.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Aspectos socioeconômicos, ambientais e legais da eucaliptocultura. 2010. Disponível em: [http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Eucalipto/CultivodoEucalipto\\_2ed/Aspectos\\_Eucaliptocultura.htm](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Eucalipto/CultivodoEucalipto_2ed/Aspectos_Eucaliptocultura.htm). Acesso em dezembro de 2012.

FRANSCISCO, R.P. Avaliação do comportamento de polpa CTMP frente ao branqueamento com peróxido de hidrogênio: utilização de dióxido de carbono no estado sub/supercrítico. 2009. 261 f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Berlin and New York, Walter de Gruyter & Co, 613 p., 1984.

FOELKEL, C. Utilização dos conceitos da Ecoeficiência na gestão das emissões atmosféricas do processo de fabricação de celulose *kraft* de eucalipto. Março de 2011.

GONG, M. Exergy analysis of pulp and paper mill. International Journal of Energy Research. p.79-93, John Wiley & Sons, Ltd.

GRACE, T.M. Chemical recovery process chemistry. In: GREEN, R., HOUGH, G. Chemical Recovery In: the Alkaline Pulping Processes. 3rd Edition. USA: TAPPI, 1992. Chapter 3. p.58-78.

HERNÁNDEZ, J.A. Lignina Organosolv de Eucalyptus Dunnii Maiden, Alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira. 2007. 93 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná.

HUPA, M. Recovery boiler chemistry In: Chapter 1 in Kraft Recovery Boilers. 1rd Edition. USA:Tappi-Press 1997. Chapter 1. p. 41-57.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológica dp Estado de São Paulo; Escola SENAI “Theonbaldo De Nigris” – Departamento Regional de São Paulo. Celulose e Papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica . Vol 1 . 2ed. São Paulo:1988.

KOTAS, T. J. The exergy method of thermal plant analysis. London: Butherworths. 1985. 293p.

KWAK, H.Y.; KIM, D.J. *et al.* Exergetic and thermoeconomic analyses of power plants. Energy, v.28, p.343–360. 2003.

LOPES, P. H.C; TAMMINEM, A. Incineração de GNC na caldeira de recuperação. In: Congresso Anual de Celulose e Papel, 31. São Paulo. Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel (ABTCP), 1988. 19/23 out, 1998.

MACEDO, J.C.F. Análise Térmica e ambiental da queima do lodo primário da fabricação de papel e celulose em caldeira de biomassa à grelha. 2006. 216 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.

MATIAS, D.V.S. Análise do potencial de valorização dos resíduos de licor verde da indústria de pasta de papel. 2012. 69f. Dissertação (mestrado em Engenharia do Ambiente – Departamento de Engenharia Mecânica. Faculdade de Ciências e Tecnologia de Universidade de Coimbra.

MIELE, J.C.A. Sistemas de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel. 2007. 99 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa.

MODOLO, R. C. E. Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil. 2006. 119 p. Dissertação (Mestrado em Gestão Ambiental Materiais e Valorização de Resíduos). Engenharia Civil. Universidade de Aveiro, Portugal.

MORAN, M.L.; SHAPIRO, H.N. Princípios de termodinâmica para Engenharia. Rio de Janeiro: Editora LTC. 2002.

MOURA, A.M. Caracterização de compostos reduzidos de enxofre gerados na produção de celulose *kraft* e pré hidrolise *kraft*. 1999. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Engenharia Florestal. Universidade Federal de Santa Maria.

NOLASCO, A. M.; GUERRINI, I. A.; BENEDETTI, V. Uso de resíduos urbanos e industriais como fontes de nutrientes e condicionadores de solos florestais. In: PÉRTILE, P.; Resíduo Alcalino da Indústria de Celulose em Solos Ácidos e Área Degradada. 2011. 107 p. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo). Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

OSSES, M. Las emissones de olores de uma planta de celulose kraft. Celulos y papel. 1991. 10 RECH, P.M.

PACKER, G. Tecnologia de processamento de GNC (Gases Não Condensáveis) no processo *kraft* de produção de celulose. 2004. 46 p. Monografia (Pós Graduação Lato Sensu em Tecnologia de Celulose e Papel). Centro de Ciências Agrárias. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa.

PASTOR, J.F.C.; HORTAL, J.A.G. El proceso al sulfato. Caustification. , Cataluna, Spain: Tecnografic, 1990. Volume III.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. Perry's Chemical Engineers Handbook, 7rd ed. McGraw-Hill Companies, Inc. 1999.

REDKO, B.V.P. Aspecto do branqueamento da celulose. Rio Grande do Sul. Mar. 1999. Disponível em: [http://celso-foelkel.com.br/artigos/outros/08\\_Branqueamento.pdf](http://celso-foelkel.com.br/artigos/outros/08_Branqueamento.pdf). Acesso em 02 mar. 2013.

RIBEIRO, A.P.; Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose e materiais cerâmicos. 2010. 142 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, SP: Escola Politécnica/USP.

SANTOS, S.R. Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* e do processo *kraft* de polpação na qualidade da polpa branqueada. 2005. 160 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais). Engenharia Florestal. Piracicaba, SP: ESALQ/USP.

SILVA, J. Análise termoeconômica do processo de geração de vapor e potência do segmento de celulose e papel. 2002. 222 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG.

SOUTO, E. C. S. Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado. 2008. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Engenharia Química. Uberlândia, MG.

SOUZA, A. H. C. B. Guia técnico ambiental da indústria de papel e celulose. São Paulo: CETESB, 2008. 49p. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao\\_limpa/documentos/papel.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/papel.pdf). Acesso em dezembro de 2012.

SZARGUT, J. Exergy method. Technical and Ecological Applications. WIT Press. 2005.

TSATSARONIS, G. Thermoeconomic Analysis and Optimization of Energy Systems. Prog. Energy Combusti. Sci. 1993.

VAKKILAINEN, E. K. Kraft Recovery Boilers – Principles and Practice. WIT Press. 2004.

VALERO, A.; LOZANO, M. A. Determinacion de la exergia para sustancias de interes industrial. Revista de Ingenieria Química. Zaragoza. 1986. p. 119 – 128.

VENKATESH, V. Lime Reburning: The Rotary Lime Kiln, Chapter 8 in Chemical Recovery in the AlkaLine , Pulping Processes, 3rd Edition, Edited by Green, R.P.and Hough, G., TAPPI-Press, 1992. p.153-279.

VILLARROEL, R. Tratamento de gases não condensáveis. Curso de recuperação de produtos químicos. Associação Brasileira Técnica em Celulose e Papel (ABTCP), São Paulo, Jul. 29/Ago. 02, 2002.

WYLEN, G. J. V., BORGNAKKE, C. e SONNTAG, R. E. Fundamentos da Termodinâmica Clássica 4<sup>a</sup>.ed., Editora Edgard Blücher Ltda. 2005.

# Apendice

## CALCULOS DA EXERGIA NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO LICOR DE COZIMENTO

### 1 - Tanque de dissolução nas caldeiras

$$\text{vazão de licor preto (tss/dia)} \quad tss := 2200 \frac{\text{tss}}{\text{dia}} \quad tss2 := \frac{tss}{86,4} = 25,463 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\text{vazão de smelt} \quad m_{\text{smelt}} := \frac{tss \cdot \text{inorg} \cdot 1000 \cdot 0,92}{24 \cdot 3600} = 7,4963 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$\text{Vazão de dregs} \quad 1000 \frac{\text{ppm}}{\text{m}^3} \quad 20 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad 3 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$\text{teor de inorgânico LP} \quad \text{inorg} := 0,32$$

$$\text{temperatura do smelt} \quad t_{\text{smelt}} := 900 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Vazão licor verde bruto} \quad v_{\text{LV}} := 185 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

$$c_{\text{PCaOH}} := 1,30628 \quad c_{\text{Pcal}} := 0,8322$$

$$c_{\text{Plama}} := 3,68 \quad c_{\text{PLV}} := 3,55 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$c_{\text{PCaCO}_3} := 1,07 \quad c_{\text{Psmelt}} := 1,42$$

$$c_{\text{PLB}} := 2,9$$

### 1.2 - Smelt

concentração (%)

vazão mássica (kg/s)

vazão molar (kmol/s)

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{Na}_2\text{CO}_3 := 0,75 \quad m_{\text{SMELTNa}_2\text{CO}_3} := (m_{\text{smelt}} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3) = 5,6222$$

$$\text{Na}_2\text{S} \quad \text{Na}_2\text{S} := 0,21 \quad m_{\text{SMELTNa}_2\text{S}} := (m_{\text{smelt}} \cdot \text{Na}_2\text{S}) = 1,5742$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad \text{Na}_2\text{SO}_4 := 0,014 \quad m_{\text{SMELTNa}_2\text{SO}_4} := (m_{\text{smelt}} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1049$$

$$n_{\text{SMELTNa}_2\text{CO}_3} := \frac{m_{\text{SMELTNa}_2\text{CO}_3}}{105,989} = 0,053$$

$$n_{\text{SMELTNa}_2\text{S}} := \frac{m_{\text{SMELTNa}_2\text{S}}}{78,044} = 0,0202$$

$$n_{\text{SMELTNa}_2\text{SO}_4} := \frac{m_{\text{SMELTNa}_2\text{SO}_4}}{142,041} = 0,0007$$

$$n_{\text{smelt}} := n_{\text{SMELTNa}_2\text{CO}_3} + n_{\text{SMELTNa}_2\text{S}} + n_{\text{SMELTNa}_2\text{SO}_4} = 0,074 \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

### 1.3 - Exergia química do smelt (bq)- (kJ/kmol)

Exergia padrão dos compostos - SZARGUT (kJ/kmol)

$$b_{\text{Na}_2\text{CO}_3} := n_{\text{SMELTNa}_2\text{CO}_3} \frac{b_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{n_{\text{smelt}}} = 29766,4382$$

$$b_{\text{Na}_2\text{S}} := n_{\text{SMELTNa}_2\text{S}} \frac{b_{\text{Na}_2\text{S}}}{n_{\text{smelt}}} = 251307,9848$$

$$b_{\text{Na}_2\text{SO}_4} := n_{\text{SMELTNa}_2\text{SO}_4} \frac{b_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{n_{\text{smelt}}} = 213,7994$$

$$b_{\text{Na}_2\text{CO}_3} := 41500$$

$$b_{\text{Na}_2\text{S}} := 921400$$

$$b_{\text{Na}_2\text{SO}_4} := 21400$$

$$b_{\text{NaCl}} := 14300$$

$$b_{\text{K}_2\text{S}} := 943000$$

$$b_{\text{NaOH}} := 74900$$

$$b_{\text{H}_2\text{O}} := 3120$$

$$b_{\text{qsmelt}} := b_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + b_{\text{Na}_2\text{S}} + b_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 281288,2223 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

### 1.4- Exergia física do smelt (bf) - (kJ/s)

$$t_{\text{smelt}} = 900 \text{ } ^\circ\text{C} \quad T_0 := 298,15 \quad \text{temperatura do smelt} \quad T_{\text{smelt}} := t_{\text{smelt}} + 273,15 = 1173,15$$

$$\Delta H_{\text{Na}_2\text{CO}_3} := \int_{T_0}^{T_{\text{smelt}}} 28,9 \, dT \cdot 4,1868 = 105873,705$$

$$\Delta S_{\text{Na}_2\text{CO}_3} := \left( \int_{T_0}^{T_{\text{smelt}}} \frac{28,9}{T} \, dT \cdot 4,1868 \right) = 165,7499$$

$$b_{\text{fNa}_2\text{CO}_3} := n_{\text{SMELTNa}_2\text{CO}_3} \left[ \Delta H_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - T_0 \cdot (\Delta S_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) \right] = 2994,6936$$

$$A_{\text{Na}_2\text{S}} := 19,81 \quad B_{\text{Na}_2\text{S}} := 0,82 \quad C_{\text{Na}_2\text{S}} := 0 \quad D_{\text{Na}_2\text{S}} := -5979$$

$$\Delta H_{\text{Na}_2\text{S}} := 4,1868 \left[ A_{\text{Na}_2\text{S}} (T_{\text{smelt}}) + B_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot 10^{-3} (T_{\text{smelt}})^2 + D_{\text{Na}_2\text{S}} + C_{\text{Na}_2\text{S}} \frac{10^5}{T_{\text{smelt}}} \right] = 76993,7944$$

$$\Delta S_{\text{Na}_2\text{S}} := 4,1868 \left[ A_{\text{Na}_2\text{S}} \ln \left( \frac{T_{\text{smelt}}}{T_0} \right) + 2B_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot 10^{-3} (T_{\text{smelt}} - T_0) + \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}}}{2} \cdot 10^5 \left( \frac{1}{T_{\text{smelt}}^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \right] = 119,6242$$

$$b_{\text{fNa}_2\text{S}} := n_{\text{SMELTNa}_2\text{S}} \left( \Delta H_{\text{Na}_2\text{S}} - T_0 \cdot (\Delta S_{\text{Na}_2\text{S}}) \right) = 833,6221$$

$$\Delta H_{\text{Na}_2\text{SO}_4} := \int_{T_0}^{T_{\text{smelt}}} 32,8 \, dT \cdot 4,1868 = 120161,16$$

$$\Delta S_{\text{Na}_2\text{SO}_4} := \left( \int_{T_0}^{T_{\text{smelt}}} \frac{32,8}{T} \, dT \cdot 4,1868 \right) = 188,1176$$

$$b_{\text{fNa}_2\text{SO}_4} := n_{\text{SMELTNa}_2\text{SO}_4} \left( \Delta H_{\text{Na}_2\text{SO}_4} - T_0 \cdot (\Delta S_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \right) = 47,3415$$

$$b_{\text{fsmelt}} := b_{\text{fNa}_2\text{CO}_3} + b_{\text{fNa}_2\text{S}} + b_{\text{fNa}_2\text{SO}_4} = 3875,6572 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}$$

### 1.5 - Exergia do smelt

$$b_{\text{smelt}} := b_{\text{fsmelt}} + (b_{\text{qsmelt}} \cdot n_{\text{smelt}}) = 24678,3707 \text{ kW}$$

$$b_{\text{qsmelt}} \cdot n_{\text{smelt}} = 20802,7135$$

$$\text{PLT} \quad \frac{\text{kJ}}{\text{s}}$$

$$\Delta H_{\text{smelt}} := \left( \int_{T_0}^{T_{\text{smelt}}} c_{\text{Psmelt}} \, dT \right) = 1242,5$$

$$\text{PLT}_{\text{SMELT}} := n_{\text{smelt}} \cdot \Delta H_{\text{smelt}} = 9314,1481$$

$$\text{PLT}_{\text{SMELT}2} := n_{\text{SMELTNa}_2\text{CO}_3} \cdot \Delta H_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + n_{\text{SMELTNa}_2\text{S}} \cdot \Delta H_{\text{Na}_2\text{S}} + n_{\text{SMELTNa}_2\text{SO}_4} \cdot \Delta H_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7257,927$$

## 2- LICOR VERDE BRUTO

	vazão de licor $v_{LV} = 185 \frac{m^3}{h}$	densidade $d_{LV} := 1.17 \frac{t}{m^3}$	vazão mássica $m_{LV} := \left( v_{LV} \cdot d_{LV} \cdot \frac{1000}{3600} \right) = 60.125 \frac{kg}{s}$
	concentração (kg/m <sup>3</sup> )	vazão mássica (kg/s)	vazão molar (kmol/s)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\frac{Na_2CO_3}{m} := 174$	$m_{LV_{Na_2CO_3}} := v_{LV} \cdot \frac{Na_2CO_3}{3600} = 8.9417$	$n_{LV_{Na_2CO_3}} := \frac{m_{LV_{Na_2CO_3}}}{105.989} = 0.0844$
Na <sub>2</sub> S	$\frac{Na_2S}{m} := 28$	$m_{LV_{Na_2S}} := m_{SMELTNa_2S} + m_{LBFNa_2S} = 1.7744$	$n_{LV_{Na_2S}} := \frac{m_{LV_{Na_2S}}}{78.044} = 0.0227$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\frac{Na_2SO_4}{m} := 16.3$	$m_{LV_{Na_2SO_4}} := v_{LV} \cdot \frac{Na_2SO_4}{3600} = 0.8376$	$n_{LV_{Na_2SO_4}} := \frac{m_{LV_{Na_2SO_4}}}{142.041} = 0.0059$
NaOH	$\frac{NaOH}{m} := 5.6$	$m_{LV_{NaOH}} := v_{LV} \cdot \frac{NaOH}{3600} = 0.2878$	$n_{LV_{NaOH}} := \frac{m_{LV_{NaOH}}}{58.443} = 0.0049$
H <sub>2</sub> O	$m_{LV_{H_2O}} := m_{LV} - (m_{LV_{Na_2CO_3}} + m_{LV_{Na_2S}} + m_{LV_{Na_2SO_4}} + m_{LV_{NaOH}}) = 48.2835$		$n_{LV_{H_2O}} := \frac{m_{LV_{H_2O}}}{18.0153} = 2.6801$
$m_{LV_2} := m_{LV_{Na_2CO_3}} + m_{LV_{Na_2S}} + m_{LV_{Na_2SO_4}} + m_{LV_{NaOH}} + m_{LV_{H_2O}} = 60.12 \frac{kg}{s}$		$n_{LV} := n_{LV_{Na_2CO_3}} + n_{LV_{Na_2S}} + n_{LV_{Na_2SO_4}} + n_{LV_{NaOH}} + n_{LV_{H_2O}} = 2.79 \frac{kmol}{s}$	

### 2.1 - Exergia Química do licor verde bruto

$$b_{q_{Na_2CO_3}} := n_{LV_{Na_2CO_3}} \cdot \frac{b^o_{Na_2CO_3}}{n_{LV}} = 1251.2635 \quad b_{q_{Na_2S}} := n_{LV_{Na_2S}} \cdot \frac{b^o_{Na_2S}}{n_{LV}} = 7487.0144 \quad b_{q_{Na_2SO_4}} := n_{LV_{Na_2SO_4}} \cdot \frac{b^o_{Na_2SO_4}}{n_{LV}} = 45.1024$$

$$b_{q_{NaOH}} := n_{LV_{NaOH}} \cdot \frac{b^o_{NaOH}}{n_{LV}} = 131.8104 \quad b_{q_{H_2O}} := n_{LV_{H_2O}} \cdot \frac{b^o_{H_2O}}{n_{LV}} = 2988.5106$$

$$b_{q_{LV}} := b_{q_{Na_2CO_3}} + b_{q_{Na_2S}} + b_{q_{Na_2SO_4}} + b_{q_{NaOH}} + (b_{q_{H_2O}}) = 11903.7014 \quad \frac{kJ}{kmol}$$

### 2.2 Exergia Física do Licor Verde (kJ/kmol)

$$TEMPERATURA DO LICOR VERDE = 90 \quad T_0 = 298.15 \quad T_{LV} := t_{LV} + 273.15 = 363.15$$

$$\Delta H_{Na_2CO_3} := \int_{T_0}^{T_{LV}} 28.9 \, dT \cdot 4.1868 = 7864.9038 \quad \Delta S_{Na_2CO_3} := \int_{T_0}^{T_{LV}} \frac{28.9}{T} \, dT \cdot 4.1868 = 23.8632$$

$$b_{f_{Na_2CO_3}} := n_{LV_{Na_2CO_3}} \cdot (\Delta H_{Na_2CO_3}) - T_0 \cdot (\Delta S_{Na_2CO_3}) = 63.2798$$

$$A_{Na_2S} := 19.81 \quad B_{Na_2S} := 0.82 \quad C_{Na_2S} := 0 \quad D_{Na_2S} := -5979$$

$$\Delta H_{Na_2S} := 4.1868 \cdot \left[ A_{Na_2S} \cdot (T_{LV}) + B_{Na_2S} \cdot 10^{-3} \cdot T_{LV}^2 + D_{Na_2S} + C_{Na_2S} \cdot \frac{10^5}{T_{LV}} \right] = 5539.7284$$

$$\Delta S_{Na_2S} := 4.1868 \cdot \left[ A_{Na_2S} \cdot \ln\left(\frac{T_{LV}}{T_0}\right) + 2B_{Na_2S} \cdot 10^{-3} \cdot (T_{LV} - T_0) + \frac{C_{Na_2S}}{2} \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T_{LV}^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \right] = 16.8038$$

$$b_{f_{Na_2S}} := n_{LV_{Na_2S}} \cdot (\Delta H_{Na_2S}) - T_0 \cdot (\Delta S_{Na_2S}) = 12.0429$$

$$\Delta H_{Na_2SO_4} := \int_{T_0}^{T_{LV}} 32.8 \, dT \cdot 4.1868 = 8926.2576$$

$$\Delta S_{Na_2SO_4} := \int_{T_0}^{T_{LV}} \frac{32.8}{T} \, dT \cdot 4.1868 = 27.0835$$

$$b_{f_{Na_2SO_4}} := \Delta H_{Na_2SO_4} - T_0 \cdot (\Delta S_{Na_2SO_4}) = 851.3011$$

$$A_{NaOH} := 21.4 \quad B_{NaOH} := -0.69 \quad C_{NaOH} := 0 \quad D_{NaOH} := -4423$$

$$\Delta H_{NaOH} := 4.1868 \cdot \left[ A_{NaOH} \cdot (T_{LV}) + B_{NaOH} \cdot 10^{-3} \cdot T_{LV}^2 + D_{NaOH} + C_{NaOH} \cdot \frac{10^5}{T_{LV}} \right] = 13638.1419$$

$$\Delta S_{NaOH} := 4.1868 \cdot \left[ A_{NaOH} \cdot \ln\left(\frac{T_{LV}}{T_0}\right) + 2B_{NaOH} \cdot 10^{-3} \cdot (T_{LV} - T_0) + \frac{C_{NaOH}}{2} \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T_{LV}^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \right] = 17.2948$$

$$b_{f_{NaOH}} := n_{LV_{NaOH}} \cdot (\Delta H_{NaOH}) - T_0 \cdot (\Delta S_{NaOH}) = 41.7645$$

$$\Delta H_{H_2O} := \int_{T_0}^{T_{LV}} 4.18 \, dT = 271.7$$

$$\Delta S_{H_2O} := \left( \int_{T_0}^{T_{LV}} \frac{4.18}{T} \, dT \right) = 0.8244$$

$$bf_{H_2O} := n_{LV,H_2O} (\Delta H_{H_2O}) - T_0 (\Delta S_{H_2O}) = 69.4481$$

$$bf_{LV} := bf_{Na_2CO_3} + bf_{Na_2S} + bf_{Na_2SO_4} + bf_{NaOH} + bf_{H_2O} = 233.8769$$

### 2.3 - Exergia do licor verde

$$B_{LV} := (n_{LV} \cdot bq_{LV}) + bf_{LV} = 33541.1447$$

$$B_{smelt} = 24678.3707 \quad \text{kW}$$

$$(n_{LV} \cdot bq_{LV}) = 33307.2678$$

Primeira Lei

$$\Delta H_{LV} := \left( \int_{T_0}^{T_{LV}} c_{pLV} \, dT \right) = 230.75$$

$$PLT_{LV} := m_{LV} \cdot \Delta H_{LV} = 13873.8438 \quad n_{LV} \cdot bq_{LV} = 33307.2678$$

### 3- Exergia dos gases do tanque dissolvidor

#### 3.1- Exergia física dos gases (bf) em kJ/kmol

$$\Delta H_{gases} := \int_{T_0}^{T_1} c_{pgases} \, dT = 151.5$$

$$\Delta S := \left( \int_{T_0}^{T_1} \frac{c_{pgases}}{T} \, dT \right) = 0.4533$$

$$bf_{gases1} := m_{gases1} (\Delta H_{gases} - T_0 \Delta S) = 135.8335$$

$$\text{vazão gases } v_{gases} := 50000 \frac{m^3}{h} \quad \text{volume específico } ve := 1.67 \frac{m^3}{kg} \quad c_{pgases} := 2.02 \frac{kJ}{kgK}$$

$$\text{temperatura } t_g := 100 \text{ } ^\circ\text{C} \quad T_1 := t_g + 273.15 = 373.15 \quad R_{gases} := 0.2871$$

$$\text{vazão mássica } m_{gases1} := \left( \frac{v_{gases}}{ve} \right) = 8.3018 \frac{kg}{s}$$

#### 3.2 - Exergia química dos gases (bq) em kJ/kmol

$$b^{\circ}_{H_2O} := 3200 \frac{kJ}{kmol}$$

$$n_{H_2O} := \frac{m_{gases1}}{18.0153} = 0.4608$$

$$n_{H_2O} \cdot b^{\circ}_{H_2O} = 1474.6197 \quad \text{kW}$$

$$bq_{H_2O} = 2988.5106$$

#### 3.3 - Exergia dos gases do tanque dissolvidor

$$B_{gases} := n_{H_2O} \cdot bq_{H_2O} + bf_{gases1} = 1610.4532 \quad \text{kW}$$

$$PLT_{GASES} := \Delta H_{gases} \cdot m_{gases1} = 1257.7207$$

### 4- Exergia da LBF/LVF

$$\text{vazão de LBF (líquido de diluição do smelt)} \quad m_{LBF} := (m_{LV} - m_{smelt} + m_{gases1}) = 60.9305 \frac{kg}{s}$$

concentração (kg/m<sup>3</sup>)

vazão mássica (kg/s)  
calculado (LV-smelt)

vazão molar (kmol/s)

NaOH

$$m_{LBF,NaOH} := m_{LV,NaOH} = 0.2878$$

$$n_{LBF,NaOH} := \frac{m_{LBF,NaOH}}{39.997} = 0.0072$$

Na<sub>2</sub>S

$$m_{LBF,Na_2S} = 0.2002$$

$$n_{LBF,Na_2S} := \frac{m_{LBF,Na_2S}}{78.044} = 0.0026$$

$$m_{LBF,Na_2CO_3} := m_{LV,Na_2CO_3} - m_{SMELT,Na_2CO_3} = 3.3194$$

$$m_{LBF,Na_2CO_3} = 3.3194$$

$$n_{LBF,Na_2CO_3} := \frac{m_{LBF,Na_2CO_3}}{105.989} = 0.0313$$

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$$m_{LBF,Na_2SO_4} := m_{LV,Na_2SO_4} - m_{SMELT,Na_2SO_4} = 0.7327$$

$$n_{LBF,Na_2SO_4} := \frac{m_{LBF,Na_2SO_4}}{142.041} = 0.0052$$

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

H<sub>2</sub>O

$$m_{LBF,H_2O} := m_{LV,H_2O} + m_{gases1}$$

$$m_{LBF,H_2O} = 56.5853$$

$$n_{LBF,H_2O} := \frac{m_{LBF,H_2O}}{18.0153} = 3.141$$

$$n_{LBF} := n_{LBF,Na_2CO_3} + n_{LBF,Na_2S} + n_{LBF,NaOH} + n_{LBF,Na_2SO_4} + n_{LBF,H_2O} = 3.1872$$

$$n_{LBF2} := n_{LBF,Na_2S} + n_{LBF,NaOH} + n_{LBF,H_2O} = 3.1507$$

#### 4.1- Exergia química da LBF (bq) em kJ/kmol

$$b_{Na_2CO_3} := n_{LBF,Na_2CO_3} \cdot \frac{b^{\circ}_{Na_2CO_3}}{n_{LBF}} = 407.7971$$

$$b_{Na_2S} := n_{LBF,Na_2S} \cdot \frac{b^{\circ}_{Na_2S}}{n_{LBF}} = 741.5906$$

$$b_{Na_2SO_4} := n_{LBF,Na_2SO_4} \cdot \frac{b^{\circ}_{Na_2SO_4}}{n_{LBF}} = 34.6348$$

$$b_{NaOH} := n_{LBF,NaOH} \cdot \frac{b^{\circ}_{NaOH}}{n_{LBF}} = 169.0842$$

$$b_{H_2O,LBF} := n_{LBF,H_2O} \cdot \frac{b^{\circ}_{H_2O}}{n_{LBF}} = 3074.7375$$

$$bq_{LBF} := bq_{Na_2CO_3} + bq_{Na_2S} + bq_{NaOH} + bq_{Na_2SO_4} + bq_{H_2O,LBF} = 4427.8443 \quad \frac{kJ}{Kmol}$$

$$b_{LBF2} := n_{LBF,Na_2S} + n_{LBF,NaOH} + n_{LBF,H_2O} = 3.1507$$

$$bq_{LBF2} := bq_{Na_2S} + bq_{NaOH} + bq_{H_2O,LBF} = 3985.4124$$

## 4.2 - Exergia física da LBF (bf) em kJ/s

temperatura da LBF  $t_{LBF} := 90$   $T_0 = 298.15$   $T_{LBF} := t_{LBF} + 273.15 = 363.15$

$$A_{NaOH} := 21.4 \quad B_{NaOH} := -0.69 \quad C_{NaOH} := 0 \quad D_{NaOH} := -4423$$

$$\Delta H_{NaOH} := 4.1868 \cdot \left[ A_{NaOH} (T_{LBF}) + B_{NaOH} \cdot 10^{-3} \cdot T_{LBF}^2 + D_{NaOH} + C_{NaOH} \cdot \frac{10^5}{T_{LBF}} \right] = 13638.1419$$

$$\Delta S_{NaOH} := 4.1868 \cdot \left[ A_{NaOH} \cdot \ln\left(\frac{T_{LBF}}{T_0}\right) + 2B_{NaOH} \cdot 10^{-3} \cdot (T_{LBF} - T_0) + \frac{C_{NaOH}}{2} \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T_{LBF}^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \right] = 17.2948$$

$$bf_{NaOH} := n_{LBFNaOH} \cdot (\Delta H_{NaOH}) - T_0 \cdot (\Delta S_{NaOH}) = 61.0257$$

$$A_{Na2S} := \left[ A_{Na2S} (T_{LBF}) + B_{Na2S} \cdot 10^{-3} \cdot T_{LBF}^2 + D_{Na2S} + C_{Na2S} \cdot \frac{10^5}{T_{LBF}} \right] = 5539.7284$$

$$\Delta S_{Na2S} := 4.1868 \cdot \left[ A_{Na2S} \cdot \ln\left(\frac{T_{LBF}}{T_0}\right) + 2B_{Na2S} \cdot 10^{-3} \cdot (T_{LBF} - T_0) + \frac{C_{Na2S}}{2} \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T_{LBF}^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \right] = 16.8038$$

$$bf_{Na2S} := n_{LBFNa2S} \cdot (\Delta H_{Na2S}) - T_0 \cdot (\Delta S_{Na2S}) = 1.3588$$

$$\Delta H_{Na2CO3} := \int_{T_0}^{T_{LBF}} 28.9 \, dT \cdot 4.1868 = 7864.9038$$

$$\Delta S_{Na2CO3} := \int_{T_0}^{T_{LBF}} \frac{28.9}{T} \, dT \cdot 4.868 = 27.7458$$

$$bf_{Na2CO3} := n_{LBFNa2CO3} \cdot (\Delta H_{Na2CO3}) - T_0 \cdot (\Delta S_{Na2CO3}) = -12.7629$$

$$\Delta H_{Na2SO4} := \int_{T_0}^{T_{LBF}} 32.8 \, dT \cdot 4.1868 = 8926.2576$$

$$\Delta S_{Na2SO4} := \int_{T_0}^{T_{LBF}} \frac{32.8}{T} \, dT \cdot 4.1868 = 27.0835$$

$$bf_{Na2SO4} := n_{LBFNa2SO4} \cdot (\Delta H_{Na2SO4}) - T_0 \cdot (\Delta S_{Na2SO4}) = 4.3913$$

$$\Delta H_{H2O} := \int_{T_0}^{T_{LBF}} 4.18 \, dT = 271.7$$

$$\Delta S_{H2O} := \int_{T_0}^{T_{LBF}} \frac{4.18}{T} \, dT = 0.8244$$

$$bf_{H2O} := n_{LBFH2O} \cdot (\Delta H_{H2O}) - T_0 \cdot (\Delta S_{H2O}) = 81.3889$$

$$bf_{LBF} := n_{Na2CO3} \cdot bf_{Na2CO3} + n_{Na2S} \cdot bf_{Na2S} + n_{NaOH} \cdot bf_{NaOH} + n_{Na2SO4} \cdot bf_{Na2SO4} + n_{H2O} \cdot bf_{H2O} = 135.4018 \frac{kJ}{s}$$

$$bf_{LBF2} := n_{Na2S} \cdot bf_{Na2S} + n_{NaOH} \cdot bf_{NaOH} + n_{H2O} \cdot bf_{H2O} = 143.7734$$

$$PLT \quad C_{PLBF} := 4.18 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

$$\Delta H_{LBF} := \int_{T_0}^{T_{LBF}} C_{PLBF} \, dT = 271.7$$

$$PLT_{LBF} := n_{LBF} \cdot \Delta H_{LBF} = 16554.8142$$

$$b_{qH2OLBF2} := n_{LBFH2O} \cdot b_{H2O} = 9799.7856 \quad T_{agua} := 333.15 \quad b_{H2O} = 3120$$

$$\Delta H_{H2O2} := \int_{T_0}^{T_{agua}} 4.18 \, dT = 146.3 \quad \Delta S_{H2O2} := \int_{T_0}^{T_{agua}} \frac{4.18}{T} \, dT = 0.464$$

$$bf_{H2O2} := n_{LBFH2O2} \cdot (\Delta H_{H2O2}) - T_0 \cdot (\Delta S_{H2O2}) = 25.0309 \quad B_{agua} := b_{H2O2} + b_{qH2OLBF2} = 9824.8164$$

**4.3 - Exergia da LBF**  $BF2 := n_{LBF2} \cdot b_{qLBF2} + bf_{LBF2} = 12700.6804$   $n_{LBF2} \cdot b_{qLBF2} = 12556.9071$

## 5- DREG'S

dregs 800-1000mg/m<sup>3</sup>  $vazão = 20 \text{ m}^3/\text{h}$

	concentração (kg/m <sup>3</sup> )	vazão mássica (kg/s)	vazão molar (kmol/s)
C	$C_C := 0.193$	$m_C := \frac{(v_{LV} \cdot C)}{3600} = 0.0099$	$n_C := \frac{m_C}{12.011} = 0.0008$
Na <sub>2</sub> O	$Na_2O := 0.155$	$m_{Na_2O} := \frac{(v_{LV} \cdot Na_2O)}{3600} = 0.008$	$n_{Na_2O} := \frac{m_{Na_2O}}{61.979} = 0.0001$
CaO	$CaO := 0.152$	$m_{CaO} := \frac{(v_{LV} \cdot CaO)}{3600} = 0.0078$	$n_{CaO} := \frac{m_{CaO}}{56.079} = 0.0001$
MgO	$MgO := 0.132$	$m_{MgO} := \frac{(v_{LV} \cdot MgO)}{3600} = 0.0068$	$n_{MgO} := \frac{m_{MgO}}{40.304} = 0.0002$
SO <sub>3</sub>	$SO_3 := 0.128$	$m_{SO_3} := \frac{(v_{LV} \cdot SO_3)}{3600} = 0.0066$	$n_{SO_3} := \frac{m_{SO_3}}{126.038} = 0.0001$
MnO	$MnO := 0.029$	$m_{MnO} := \frac{(v_{LV} \cdot MnO)}{3600} = 0.0015$	$n_{MnO} := \frac{m_{MnO}}{70.937} = 0$
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$Fe_2O_4 := 0.015$	$m_{Fe_2O_4} := \frac{(v_{LV} \cdot Fe_2O_4)}{3600} = 0.0008$	$n_{Fe_2O_4} := \frac{m_{Fe_2O_4}}{175.692} = 0$
H <sub>2</sub> O	$m_{DREGSH_2O} := 5.55 - (m_C + m_{Na_2O} + m_{CaO} + m_{MgO} + m_{SO_3} + m_{MnO} + m_{Fe_2O_4}) = 5.5087$	$n_{DREGSH_2O} := \frac{m_{DREGSH_2O}}{18} = 0.306$	

$$m_{dregs} := m_C + m_{Na_2O} + m_{CaO} + m_{MgO} + m_{SO_3} + m_{MnO} + m_{Fe_2O_4} = 0.0413$$

$$n_{dregs} := n_C + n_{Na_2O} + n_{CaO} + n_{MgO} + n_{SO_3} + n_{MnO} + n_{Fe_2O_4} = 0.0013$$

foi retirada a parcela da água devida a mesma voltar como LBF

### 5.1 - Exergia química dos DREG's

$$b^{\circ}_{C} := 462640 \quad b^{\circ}_{MgO} := 59100 \quad b^{\circ}_{Na_2O} := 296200 \quad b^{\circ}_{SO_3} := 249000 \quad b^{\circ}_{CaO} := 110200 \quad b^{\circ}_{MnO} := 124800 \quad b^{\circ}_{Fe_2O_4} := 12490$$

$$b^{\circ}_{H_2O} := 900$$

$$b_{qC} := n_C \frac{b^{\circ}_C}{n_{dregs}} = 285211.6597 \quad b_{qMgO} := n_{MgO} \frac{b^{\circ}_{MgO}}{n_{dregs}} = 7426.073 \quad b_{qSO_3} := n_{SO_3} \frac{b^{\circ}_{SO_3}}{n_{dregs}} = 9701.8324 \quad b_{qH_2O} := n_{DREGSH_2O} \frac{b^{\circ}_{H_2O}}{n_{dregs}} = 712863.9021$$

$$b_{qNa_2O} := n_{Na_2O} \frac{b^{\circ}_{Na_2O}}{n_{dregs}} = 28419.6118 \quad b_{qMnO} := n_{MnO} \frac{122390}{n_{dregs}} = 1919.628 \quad b_{qCaO} := n_{CaO} \frac{b^{\circ}_{CaO}}{n_{dregs}} = 11459.6374 \quad b_{qFe_2O_4} := n_{Fe_2O_4} \frac{b^{\circ}_{Fe_2O_4}}{n_{dregs}} = 40.9117$$

$$b_{qdregs} := b_{qC} + b_{qNa_2O} + b_{qCaO} + b_{qMgO} + b_{qSO_3} + b_{qMnO} = 344138.4424 \quad \frac{kJ}{Kmol}$$

### 5.2 - Exergia física dos DREG's

temperatura dregs  $t_{dregs} := 80$   $T_{dregs} := t_{dregs} + 273.15 = 353.15$

Entalpia	Entropia	$T0 := 298.15$	
$\Delta H_C := 688$	$\Delta S_C := 2$		$b_{fC} := n_C (\Delta H_C - T0 \cdot \Delta S_C) = 0.0757$
$\Delta H_{Na_2O} := 3267$	$\Delta S_{Na_2O} := 13$		$b_{fNa_2O} := n_{Na_2O} (\Delta H_{Na_2O} - T0 \cdot \Delta S_{Na_2O}) = -0.0783$
$\Delta H_{CaO} := 2879$	$\Delta S_{CaO} := 8.7$		$b_{fCaO} := n_{CaO} (\Delta H_{CaO} - T0 \cdot \Delta S_{CaO}) = 0.0397$
$\Delta H_{MgO} := 2554$	$\Delta S_{MgO} := 7.7$		$b_{fMgO} := n_{MgO} (\Delta H_{MgO} - T0 \cdot \Delta S_{MgO}) = 0.0435$
$\Delta H_{SO_3} := 3523$	$\Delta S_{SO_3} := 10.7$		$b_{fSO_3} := n_{SO_3} (\Delta H_{SO_3} - T0 \cdot \Delta S_{SO_3}) = 0.0174$
$\Delta H_{MnO} := 2975$	$\Delta S_{MnO} := 9$		$b_{fMnO} := n_{MnO} (\Delta H_{MnO} - T0 \cdot \Delta S_{MnO}) = 0.0061$
$\Delta H_{Fe_2O_4} := 4757$	$\Delta S_{Fe_2O_4} := 14.4$		$b_{fFe_2O_4} := n_{Fe_2O_4} (\Delta H_{Fe_2O_4} - T0 \cdot \Delta S_{Fe_2O_4}) = 0.002$

$$\Delta H_{H_2O} := \left( \int_{T0}^{T_{dregs}} 4.18 \, dT \right) = 229.9 \quad \Delta S_{H_2O} := \left( \int_{T0}^{T_{dregs}} \frac{4.18}{T} \, dT \right) = 0.7077 \quad b_{fH_2O} := n_{DREGSH_2O} (\Delta H_{H_2O} - T0 \cdot \Delta S_{H_2O}) = 5.7877$$

$$b_{fdregs} := b_{fC} + b_{fNa_2O} + b_{fCaO} + b_{fMgO} + b_{fSO_3} + b_{fMnO} = 0.1041 \quad \text{foi retirada a parcela da água devida a mesma voltar como LBF}$$

### 5.3 - Exergia dos DREG's

$$B_{dregs} := n_{dregs} b_{qdregs} + b_{fdregs} = 461.0569 \quad kW$$

$$\Delta H_{dregs} := \left( \int_{T0}^{T_{LV}} c_{PLV} \, dT \right) = 230.75 \quad PLT_{dregs} := n_{dregs} \cdot \Delta H_{dregs} = 9.5338$$

$$(n_{LV} b_{qLV}) + n_{dregs} b_{qdregs} = 33768.2206$$

$$b_{fdregs} = 0.1041 \quad b_{fLV} = 233.8769 \quad b_{fdregs} + b_{fLV} = 233.981$$

### CÁLCULO DA EFICIÊNCIA PRIMEIRA E SEGUNDA LEI NA OBTENÇÃO DO LICOR VERDE FILTRADO

energia elétrica	$ee := 575$ kW		EFICIÊNCIA - PRIMEIRA LEI
smelt	$B_{smelt} = 24678.3707$ kW		$\psi^1_{LVF} := \left[ \frac{(PLT_{LV} + PLT_{dregs})}{(PLT_{SMELT} + PLT_{LBF} + ee)} \right] \cdot 100 = 52.5011$
licor verde	$B_{LV} = 33541.1447$ kW	$B_{LVB} := B_{LV} + B_{dregs} = 34002.2017$	
licor branco fraco	$B_{LBF2} = 12700.68$ kW		EFICIÊNCIA - SEGUNDA LEI
dreg's	$B_{dregs} = 461.057$ kW		$\psi^2_{LVF} := \left[ \frac{(B_{LV} + B_{dregs})}{(B_{smelt} + B_{LBF2} + ee)} \right] \cdot 100 = 89.5878$
gases	$B_{gases} = 1610.453$ kW		

## REAÇÃO DE CAUSTIFICAÇÃO - OBTENÇÃO DO LICOR DE COZIMENTO E DA LAMA DE CAL

**6- SLAKER** VAZÃO LICOR VERDE FILTRADO  $v_{LV2} := 185 \frac{m^3}{h}$  conversão de  $Na_2CO_3$  em  $NaOH$   $conv := 0.8$  massa de cal = 80-90 kg/m<sup>3</sup>LV  
 vazão mássica de carbonato de sódio  $m_{LVNa_2CO_3} := v_{LV2} \cdot \frac{Na_2CO_3}{3600} = 8.9417$   $Na_2CO_3 = 174$   $\frac{(v_{LV2} \cdot 1.17 \cdot 1000)}{3600} = 60.12 \frac{kg}{s}$

que processamos

concentração (kg/m <sup>3</sup> )	vazão mássica (kg/s)	vazão molar (kmol/s)
	CaO total	CaO reativo
CaO $C_{CaO} := 0.94$ $\% CaO := 0.98$	$m_{SLKCaO} := \frac{(conv \cdot m_{LVNa_2CO_3} \cdot \frac{56}{106})}{\% CaO} = 3.8562$	$n_{SLKCaO} := \frac{m_{SLKCaO}}{56} = 0.0689$ $m_{reatCaO} := (conv \cdot m_{LVNa_2CO_3} \cdot \frac{56}{106}) = 3.7791$
cal adicionada no slaker	$m_{SLKcal} := \frac{m_{SLKCaO}}{CaO} = 4.1024 \frac{kg}{s}$	CaO que não reagiu $m_{SOBRACaO} := m_{SLKCaO} - conv \cdot m_{LVNa_2CO_3} \cdot \frac{56}{106} = 0.0771 \frac{kg}{s}$
CaCO <sub>3</sub> $C_{CaCO_3} := 0.02$	$m_{SLKCaCO_3} := (m_{SLKcal} \cdot CaCO_3) = 0.082$	$n_{SLKCaCO_3} := \frac{m_{SLKCaCO_3}}{100} = 0.0008$
$m_{SLKcal} := m_{SLKCaO} + m_{SLKCaCO_3} = 0.0697$	$m_{Cal\ total} := m_{SLKcal} + m_{SLKCaCO_3} = 4.184 \frac{kg}{s}$	

### 6.1 -Exergia química da cal na entrada do slaker

$b^{\circ}_{CaO} = 110200$   $b^{\circ}_{SiO_2} = 2200$   $b^{\circ}_{Fe_2O_3} = 12400$   $b^{\circ}_{Na_2O} = 296200$   $b^{\circ}_{CaCO_3} = 15100$

$b_{qCaO} := n_{SLKCaO} \frac{b^{\circ}_{CaO}}{n_{SLKcal}} = 108902.439$   $b_{qCaCO_3} := n_{SLKCaCO_3} \frac{b^{\circ}_{CaCO_3}}{n_{SLKcal}} = 177.7965$

$b_{qSLKcal} := b_{qCaO} + b_{qCaCO_3} = 109080.2355 \frac{kJ}{Kmol}$

### 6.2- Exergia física do cal temperatura da cal $t_{cal} := 70$ °C $T_{cal} := t_{cal} + 273.15 = 343.15$ K

$\Delta H_{CaO} := \int_{T_0}^{T_{cal}} 10 + 0.00484T - \frac{108000}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 1977.572$

$\Delta S_{CaO} := \int_{T_0}^{T_{cal}} \frac{10 + 0.00484T - \frac{108000}{T^2}}{T} dT \cdot 4.1868 = 6.174$

$b_{fCaO} := n_{SLKCaO} (\Delta H_{CaO} - T_0 (\Delta S_{CaO})) = 9.4201$

$\Delta H_{CaCO_3} := \int_{T_0}^{T_{cal}} 19.68 + 0.01189T - \frac{307600}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 3859.6825$

$\Delta S_{CaCO_3} := \int_{T_0}^{T_{cal}} \frac{19.68 + 0.01189T - \frac{307600}{T^2}}{T} dT \cdot 4.1868 = 12.0474$

$b_{fCaCO_3} := n_{SLKCaCO_3} (\Delta H_{CaCO_3} - T_0 (\Delta S_{CaCO_3})) = 0.2197$   $b_{fSLKcal} := b_{fCaO} + b_{fCaCO_3} = 9.6398$

### 6.3 -Exergia da cal na entrada do slaker

$B_{cal} := n_{SLKcal} b_{qSLKcal} + b_{fSLKcal} = 7610.567$  kW

$n_{SLKcal} b_{qSLKcal} = 7600.9273$

$\Delta H_{cal} := \int_{T_0}^{T_{cal}} c_{p,cal} dT = 37.449$

$PLT_{cal} := m_{SLKcal} \Delta H_{cal} = 153.6303$

$\Delta H_{cal2} := \int_{T_0}^{T_{cal}} 10 + 0.00484T - \frac{108000}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 1977.572$

$PLT_{cal2} := n_{SLKcal} \Delta H_{cal2} = 137.8011$

### 7- Exergia do vapor de baixa pressão

$p_1 := 5.3$  bar  $T_1 := 423.15$  K  $T_0 := 298.15$  K  $R_c := 8.314 \frac{kJ}{kg \cdot K}$   $p_0 := 1.0$  bar

$v_{VBP} := 100 \frac{kg}{h}$   $h_1 := 2750 \frac{kJ}{kg}$

$m_{VBP} := \frac{v_{VBP}}{3600} = 0.0278 \frac{kg}{s}$   $h_0 := 104.879 \frac{kJ}{kg}$

$s_0 := 0.3674 \frac{kJ}{kg \cdot K}$

$s_1 := 6.844 \frac{kJ}{kg \cdot K}$

$B_{vbp} := m_{VBP} [(h_1 - h_0) - T_0 (s_1 - s_0)] + R_c T_0 \ln \left( \frac{p_1}{p_0} \right) = 4153.7803$  W

$PLT_{VBP} := m_{VBP} (h_1 - h_0) = 73.4756$

### 8- Vazão de Grits

vazão  $v_{grits} := 55.66 \frac{kg}{h}$

concentração (kg/m<sup>3</sup>)

massa  $m_{grits} := \frac{v_{grits}}{3600} = 0.0155 \frac{kg}{s}$

vazão mássica (kg/s)

$m_{grits} \cdot 86.4 = 1.3358 \frac{t}{dia}$

vazão molar (kmol/s)

CaO	$C_{CaO} := 0.90$	$m_{gritsCaO} := (m_{grits} \cdot CaO) = 0.0139$
SiO <sub>2</sub>	$C_{SiO_2} := 0.025$	$m_{gritsSiO_2} := (m_{grits} \cdot SiO_2) = 0.0004$
MgO	$C_{MgO} := 0.013$	$m_{gritsMgO} := m_{grits} \cdot MgO = 0.0002$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$C_{Fe_2O_3} := 0.05$	$m_{gritsFe_2O_3} := (m_{grits} \cdot Fe_2O_3) = 0.0008$
Na <sub>2</sub> O	$C_{Na_2O} := 0.006$	$m_{gritsNa_2O} := (m_{grits} \cdot Na_2O) = 0.0001$
MnO	$C_{MnO} := 0.0004$	$m_{gritsMnO} := (m_{grits} \cdot MnO) = 0$

$m_{grits1} := m_{gritsCaO} + m_{gritsSiO_2} + m_{gritsMgO} + m_{gritsFe_2O_3} + m_{gritsNa_2O} + m_{gritsMnO} = 0.0154$

$n_{CaO} := \frac{m_{gritsCaO}}{56} = 0.0002$
$n_{SiO_2} := \frac{m_{gritsSiO_2}}{60} = 6.4421 \times 10^{-6}$
$n_{MgO} := \frac{m_{gritsMgO}}{40.3} = 4.9875 \times 10^{-6}$
$n_{Fe_2O_3} := \frac{m_{gritsFe_2O_3}}{159.68} = 4.8413 \times 10^{-6}$
$n_{Na_2O} := \frac{m_{gritsNa_2O}}{62} = 1.4962 \times 10^{-6}$
$n_{MnO} := \frac{m_{gritsMnO}}{71} = 8.7105 \times 10^{-8}$

$n_{grits} := n_{CaO} + n_{SiO_2} + n_{MgO} + n_{Fe_2O_3} + n_{Na_2O} + n_{MnO} = 0.0003$

### 8.1- Exergia química do grits

$$b_{qCaO} := nCaO \cdot \frac{b^{\circ}CaO}{n_{grits}} = 10281.25986 \quad b_{qFe2O3} := nFe2O3 \cdot \frac{b^{\circ}Fe2O3}{n_{grits}} = 225.3987 \quad b_{qMnO} := nMnO \cdot \frac{b^{\circ}MnO}{n_{grits}} = 40.8156 \quad b^{\circ}SiO2 = 2200$$

$$b_{qSiO2} := nSiO2 \cdot \frac{b^{\circ}SiO2}{n_{grits}} = 53.2135 \quad b_{qNa2O} := nNa2O \cdot \frac{b^{\circ}Na2O}{n_{grits}} = 1664.0059 \quad b_{qMgO} := nMgO \cdot \frac{b^{\circ}MgO}{n_{grits}} = 1106.7156$$

$$b_{qgrits} := b_{qCaO} + b_{qSiO2} + b_{qFe2O3} + b_{qNa2O} + b_{qMnO} = 104796.0324 \quad \frac{kJ}{Kmol}$$

### 8.2- EXERGIA FISICA DOS GRIT'S

$$temperatura \quad t_{grits} := 95 \quad T_{grits} := t_{grits} + 273.15 \quad T_{grits} = 368.15$$

$$\Delta H_{CaO} := \int_{T_0}^{T_{grits}} 10 + 0.00484T - \frac{108000}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 3114.963$$

$$b_{fCaO} := nCaO \cdot (\Delta H_{CaO}) - T_0 \cdot (\Delta S_{CaO}) = 0.0796$$

$$\Delta S_{CaO} := \int_{T_0}^{T_{grits}} \frac{10.87 + 0.008712T - \frac{241200}{T^2}}{T} dT \cdot 4.1868 = 3392.3428$$

$$b_{fSiO2} := nSiO2 \cdot (\Delta H_{SiO2}) - T_0 \cdot (\Delta S_{SiO2}) = 0.0023$$

$$\Delta H_{MgO} := \int_{T_0}^{T_{grits}} 10.86 + 0.001197T - \frac{208700}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 2742.4373$$

$$b_{fMgO} := nMgO \cdot (\Delta H_{MgO}) - T_0 \cdot (\Delta S_{MgO}) = 0.0014$$

$$\Delta H_{Fe2O3} := \int_{T_0}^{T_{grits}} 24.72 + 0.01604T - \frac{423400}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 7680.4542$$

$$b_{fFe2O3} := nFe2O3 \cdot (\Delta H_{Fe2O3}) - T_0 \cdot (\Delta S_{Fe2O3}) = 0.0038$$

$$\Delta H_{Na2O} := \int_{T_0}^{T_{grits}} 63.78 + 0.01171T - \frac{1678000}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 15355.3747$$

$$b_{fNa2O} := nNa2O \cdot (\Delta H_{Na2O}) - T_0 \cdot (\Delta S_{Na2O}) = 0.0024$$

$$\Delta H_{MnO} := \int_{T_0}^{T_{grits}} 7.43 + 0.01038T - (0.00000362T)^2 dT \cdot 4.1868 = 3191.0395$$

$$b_{fMnO} := nMnO \cdot (\Delta H_{MnO}) - T_0 \cdot (\Delta S_{MnO}) = 0$$

$$b_{fgrits} := b_{fCaO} + b_{fSiO2} + b_{fMgO} + b_{fFe2O3} + b_{fNa2O} + b_{fMnO} = 0.0896$$

$$\Delta S_{CaO} := \int_{T_0}^{T_{grits}} \frac{10 + 0.00484T - \frac{108000}{T^2}}{T} dT \cdot 4.1868 = 9.373$$

$$\Delta S_{SiO2} := \int_{T_0}^{T_{grits}} \frac{10.87 + 0.008712T - \frac{241200}{T^2}}{T} dT \cdot 4.1868 = 10.1965$$

$$\Delta S_{MgO} := \int_{T_0}^{T_{grits}} \frac{10.86 + 0.001197T - \frac{208700}{T^2}}{T} dT \cdot 4.1868 = 8.2486$$

$$\Delta S_{Fe2O3} := \int_{T_0}^{T_{grits}} \frac{24.72 + 0.01604T - \frac{423400}{T^2}}{T} dT \cdot 4.1868 = 23.0967$$

$$\Delta S_{Na2O} := \int_{T_0}^{T_{grits}} \frac{63.78 + 0.01171T - \frac{1678000}{T^2}}{T} dT \cdot 4.1868 = 46.1492$$

$$\Delta S_{MnO} := \int_{T_0}^{T_{grits}} \frac{7.43 + 0.01038T - (0.00000362T)^2}{T} dT \cdot 4.1868 = 9.6026$$

### 8.3 Exergia do grits

$$B_{grits} := n_{grits} \cdot b_{qgrits} + b_{fgrits} \quad B_{grits} = 28.001 \quad kW$$

$$\Delta H_{grits} := \left( \int_{T_0}^{T_{grits}} c_{p,cal} dT \right) = 58.254$$

$$PLT_{grits} := m_{grits} \cdot \Delta H_{grits} = 0.9007$$

### 9-LAMA DE CAL

$$eficiência calcinação \quad e_{cal} := 0.92 \quad CaO \text{ útil na cal} \quad n_{SLKCaO} = 3.8562 \quad CaO \text{ reativo na cal} \quad m_{reatCaO} = 3.7791 \quad densidade lama \quad d_{lama} := 1.3$$

$$vazão mássica cal no slaker \quad m_{SLKcal} = 4.1024 \quad CaCO3 \text{ que vem na cal} \quad m_{SLKCaCO3} = 0.082 \quad massa de água na lama de cal$$

	concentração (%)	vazão mássica (kg/s)	vazão molar (kmol/s)	exergia padrão
CaCO3	$\frac{CaCO3}{100} = 0.93$	$m_{LAMACaCO3} := m_{SLKCaCO3} + \left( m_{reatCaO} \cdot \frac{100}{56} \right) = 6.8305$	$n_{LAMACaCO3} := \frac{m_{LAMACaCO3}}{100.09} = 0.0682$	$b^{\circ}NaOH = 74900$
CaO		$m_{CaOlama} := m_{SOBRACaO} - m_{gritsCaO} = 0.0632$	$n_{LAMACaO} := \frac{m_{CaOlama}}{56} = 0.0011$	$b^{\circ}Al2O3 = 15000$ $b^{\circ}SiO2 = 2200$
Na2S	$Na2S := 0.003$	$m_{LAMANA2S} := \left( (0.014 \cdot mL_{VNa2S}) \right) = 0.0248$ $m_{LAMANA2S} := \left( (0.014 \cdot mL_{VNa2S}) \right) + 0.2002 = 0.225$	$n_{LAMANA2S} := \frac{m_{LAMANA2S}}{78} = 0.0003$	$b^{\circ}MgO = 59100$ $b^{\circ}Na2S = 921400$
NaOH	$NaOH_2 := 0.005$	$m_{LAMANAoH} := (0.13 \cdot mL_{VNaOH}) = 0.0374$ $m_{LAMANAoH} := (0.13 \cdot mL_{VNaOH}) + 0.2878 = 0.3252$	$n_{LAMANAoH} := \frac{m_{LAMANAoH}}{40} = 0.0009$	$b^{\circ}CaCO3 = 15100$

$$m_{lama} := m_{LAMACaCO3} + m_{LAMANA2S} + m_{LAMANAoH} + m_{CaOlama} = 6.9559$$

$$H2O \quad m_{H2Olama} := (m_{lama} \cdot 1.25) - m_{lama} = 1.739$$

$$n_{LAMAHO} := \frac{m_{H2Olama}}{18} = 0.0966$$

$$m_{lama2} := m_{LAMACaCO3} + m_{LAMANA2S} + m_{LAMANAoH} + m_{CaOlama} + m_{H2Olama} = 8.6949$$

$$n_{lama} := n_{LAMACaCO3} + n_{LAMACaO} + n_{LAMANA2S} + n_{LAMANAoH} + n_{LAMAHO} = 0.1672$$

### 9.1- Exergia química da lama de cal

$$b_{qCaCO_3} := n_{LAMACaCO_3} \cdot \frac{b_{CaCO_3}^o}{n_{lama}} = 6161.7937 \quad b_{qCaO} := n_{LAMACaO} \cdot \frac{b_{CaO}^o}{n_{lama}} = 743.7869$$

$$b_{qNa_2S} := n_{LAMANA_2S} \cdot \frac{b_{Na_2S}^o}{n_{lama}} = 1754.723 \quad b_{qNaOH} := n_{LAMANA_2S} \cdot \frac{b_{NaOH}^o}{n_{lama}} = 418.8827$$

$$b_{qH_2O} := n_{LAMA_2H_2O} \cdot \frac{b_{H_2O}^o}{n_{lama}} = 1802.3859$$

$$b_{q_lama} := b_{qCaCO_3} + b_{qNa_2S} + b_{qCaO} + b_{qNaOH} + b_{qH_2O} = 10881.5723$$

### 9.2- Exergia física da lama de cal

Temperatura da Lama  $t_{lama} := 80$   $T_0 = 298.15$   $T_{lama} := t_{lama}$   $273.15 = 353.15$

$$\Delta H_{CaCO_3} := \int_{T_0}^{T_{lama}} \left( 19.68 + 0.01189T - \frac{307600}{T^2} \right) dT \cdot 4.1868 = 4750.6838$$

$$\Delta S_{CaCO_3} := \int_{T_0}^{T_{lama}} \left( \frac{19.68 + 0.01189T - \frac{307600}{T^2}}{T} \right) dT \cdot 4.1868 = 14.6067$$

$$b_{f_{CaCO_3}} := n_{LAMACaCO_3} \cdot (\Delta H_{CaCO_3}) - T_0 \cdot (\Delta S_{CaCO_3}) = 27.0037$$

$$\Delta H_{NaOH} := 4.1868 \cdot \left[ A_{NaOH} (T_{lama}) + B_{NaOH} \cdot 10^{-3} \cdot T_{lama}^2 + D_{NaOH} + C_{NaOH} \cdot \frac{10^5}{T_{lama}} \right] = 12762.8598$$

$$\Delta S_{NaOH} := 4.1868 \cdot \left[ A_{NaOH} \cdot \ln\left(\frac{T_{lama}}{T_0}\right) + 2B_{NaOH} \cdot 10^{-3} \cdot (T_{lama} - T_0) + \frac{C_{NaOH}}{2} \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T_{lama}^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \right] = 14.8507$$

$$b_{f_{NaOH}} := n_{LAMANA_2S} \cdot (\Delta H_{NaOH}) - T_0 \cdot (\Delta S_{NaOH}) = 7.7956$$

$$\Delta H_{Na_2S} := 4.1868 \cdot \left[ A_{Na_2S} (T_{lama}) + B_{Na_2S} \cdot 10^{-3} \cdot T_{lama}^2 + D_{Na_2S} + C_{Na_2S} \cdot \frac{10^5}{T_{lama}} \right] = 4685.7315$$

$$\Delta S_{Na_2S} := 4.1868 \cdot \left[ A_{Na_2S} \cdot \ln\left(\frac{T_{lama}}{T_0}\right) + 2B_{Na_2S} \cdot 10^{-3} \cdot (T_{lama} - T_0) + \frac{C_{Na_2S}}{2} \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T_{lama}^2} - \frac{1}{T_0^2}\right) \right] = 14.4192$$

$$b_{f_{Na_2S}} := n_{LAMANA_2S} \cdot (\Delta H_{Na_2S}) - T_0 \cdot (\Delta S_{Na_2S}) = 0.1231$$

$$\Delta H_{CaO} := \int_{T_0}^{T_{lama}} \left( 10 + 0.00484T - \frac{108000}{T^2} \right) dT \cdot 4.1868 = 2429.4883$$

$$\Delta S_{CaO} := \int_{T_0}^{T_{lama}} \left( \frac{10 + 0.00484T - \frac{108000}{T^2}}{T} \right) dT \cdot 4.1868 = 6.174$$

$$b_{f_{CaO}} := n_{LAMACaO} \cdot (\Delta H_{CaO}) - T_0 \cdot (\Delta S_{CaO}) = 0.6645$$

$$\Delta H_{H_2O} := \int_{T_0}^{T_{H_2O}} 4.18 dT = 238.26$$

$$\Delta S_{H_2O} := \int_{T_0}^{T_{H_2O}} \left( \frac{4.18}{T} \right) dT = 0.7313$$

$$t_{H_2O} := 82 \quad T_{H_2O} := t_{H_2O} + 273.15 = 355.15$$

$$b_{f_{H_2O}} := n_{LAMA_2H_2O} \cdot (\Delta H_{H_2O}) - T_0 \cdot (\Delta S_{H_2O}) = 1.9548$$

$$b_{f_lama} := b_{f_{CaCO_3}} + b_{f_{Na_2S}} + b_{f_{CaO}} + b_{f_{NaOH}} + b_{f_{H_2O}} = 37.5418$$

$$m_{lama2} = 8.6949$$

### 9.3- Exergia da lama de cal no slaker

$$B_{lama} := n_{lama} \cdot b_{q_lama} + b_{f_lama} = 1857.3335 \quad W$$

$$\Delta H_{lama} := \int_{T_0}^{T_{lama}} c_{p_lama} dT = 202.4$$

$$PLT_{lama} := m_{lama} \cdot \Delta H_{lama} = 1407.8819$$

$$n_{lama} \cdot b_{q_lama} = 1819.7917$$

$$PLT_{lama2} := (n_{LAMACaCO_3} \cdot \Delta H_{CaCO_3} + n_{LAMA_2H_2O} \cdot \Delta H_{H_2O} + n_{LAMACaO} \cdot \Delta H_{CaO} + n_{LAMANA_2S} \cdot \Delta H_{Na_2S} + n_{LAMANA_2S} \cdot \Delta H_{NaOH}) = 363.3923$$

$$v_{ZLB12} := 175 \frac{m^3}{h}$$

**10-LICOR BRANCO** densidade do licor  $d_{LB} := 1.17 \frac{t}{m^3}$  vazão do licor  $v_{LB} := v_{LV2} - m_{lama} = 178.04 \frac{m^3}{h}$  vazão mássica  $m_{LB} := d_{LB} \cdot \frac{v_{LB}}{3.600} = 57.8643 \frac{kg}{s}$   
 água de lavagem  $H_2O_{lav} := 1 \frac{m^3}{h}$

	concentração (kg/m <sup>3</sup> )	vazão mássica (kg/s)	vazão molar (kmol/s)
NaOH	$\frac{NaOH}{m_{LB}} := 104.7$	$m_{LBNaOH} := \left( -m_{LAMANaOH} + m_{reatCaO} \frac{80}{56} \right) - m_{LBFNa_2S} = 5.1611$	$n_{LBNaOH} := \frac{m_{LBNaOH}}{39.997} = 0.129$ $m_{LBFNa_2S} = 0.2002$
Na <sub>2</sub> S	$\frac{Na_2S}{m_{LB}} := 31.7$	$m_{LBNa_2S} := m_{LVNa_2S} - (m_{LBFNa_2S} + m_{LAMANa_2S}) = 1.5494$	$n_{LBNa_2S} := \frac{m_{LBNa_2S}}{78.044} = 0.0199$
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\frac{Na_2CO_3}{m_{LB}} := 27$	$m_{LBNa_2CO_3} := m_{LVNa_2CO_3} - \left( m_{SLKCaO} \frac{106}{56} \right) = 1.6423$	$n_{LBNa_2CO_3} := \frac{m_{LBNa_2CO_3}}{105.989} = 0.0155$
H <sub>2</sub> O		$m_{LBH_2O} := m_{LB} - (m_{LBNaOH} + m_{LBNa_2S} + m_{LBNa_2CO_3}) + H_2O_{lav} = 50.5115$	$n_{LBH_2O} := \frac{m_{LBH_2O}}{18.0153} = 2.8038$
		$m_{LB} := m_{LBNaOH} + m_{LBNa_2S} + m_{LBNa_2CO_3} + m_{LBH_2O} = 58.8643$	$n_{LB} := n_{LBNa_2CO_3} + n_{LBNa_2S} + n_{LBNaOH} + n_{LBH_2O} = 2.9682$

**10.1- Exergia química do licor branco**

$b^{\circ}_{Na_2S} = 921400$       $b^{\circ}_{Na_2CO_3} = 41500$       $b^{\circ}_{Na_2SO_4} = 21400$       $b^{\circ}_{NaOH} = 74900$

$bq_{Na_2CO_3} := n_{LBNa_2CO_3} \frac{b^{\circ}_{Na_2CO_3}}{n_{LB}} = 216.6505$       $bq_{H_2O} := n_{LBH_2O} \frac{b^{\circ}_{H_2O}}{n_{LV}} = 31264108$

$bq_{NaOH} := n_{LBNaOH} \frac{b^{\circ}_{NaOH}}{n_{LB}} = 3256.1682$       $bq_{Na_2S} := n_{LBNa_2S} \frac{b^{\circ}_{Na_2S}}{n_{LB}} = 6162.746$

$bq_{LB} := bq_{Na_2CO_3} + bq_{Na_2S} + bq_{NaOH} + bq_{H_2O} = 12761.9756 \frac{kJ}{Kmol}$

**10.2- Exergia física do licor branco**

temperatura do licor  $t_{lb} := 80$       $T_0 = 298.15$       $T_{LB} := t_{lb} + 273.15 = 353.15$

$\Delta H_{NaOH} := 4.1868 \cdot \left[ A_{NaOH}(T_{LB}) + B_{NaOH} \cdot 10^{-3} \cdot T_{LB}^2 + D_{NaOH} + C_{NaOH} \frac{10^5}{T_{LB}} \right] = 12762.8598$

$\Delta S_{NaOH} := 4.1868 \cdot \left[ A_{NaOH} \cdot \ln\left(\frac{T_{LB}}{T_0}\right) + 2B_{NaOH} \cdot 10^{-3} \cdot (T_{LB} - T_0) + \frac{C_{NaOH}}{2} \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{T_{LB}^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \right] = 14.8507$

$bf_{NaOH} := n_{LBNaOH} (\Delta H_{NaOH}) - T_0 (\Delta S_{NaOH}) = 1075.5458$

$\Delta H_{Na_2S} := 4.1868 \cdot \left[ A_{Na_2S}(T_{LB}) + B_{Na_2S} \cdot 10^{-3} \cdot T_{LB}^2 + D_{Na_2S} + C_{Na_2S} \frac{10^5}{T_{LB}} \right] = 4685.7315$

$\Delta S_{Na_2S} := 4.1868 \cdot \left[ A_{Na_2S} \cdot \ln\left(\frac{T_{LB}}{T_0}\right) + 2B_{Na_2S} \cdot 10^{-3} \cdot (T_{LB} - T_0) + \frac{C_{Na_2S}}{2} \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1}{T_{LB}^2} - \frac{1}{T_0^2} \right) \right] = 14.4192$

$bf_{Na_2S} := n_{LBNa_2S} (\Delta H_{Na_2S}) - T_0 (\Delta S_{Na_2S}) = 7.6762$

$\Delta H_{Na_2CO_3} := \int_{T_0}^{T_{LB}} 28.9 \, dT = 4.1868 = 6654.9186$       $\Delta S_{Na_2CO_3} := \int_{T_0}^{T_{LB}} \frac{28.9}{T} \, dT = 4.868 = 23.8175$

$bf_{Na_2CO_3} := n_{LBNa_2CO_3} (\Delta H_{Na_2CO_3}) - T_0 (\Delta S_{Na_2CO_3}) = -6.915$

$\Delta H_{H_2Oin} := \int_{T_0}^{T_{LB}} c_{p1} \, dT = 229.9$       $\Delta S_{H_2Oin} := \int_{T_0}^{T_{LB}} \frac{c_{p1}}{T} \, dT = 0.7077$       $c_{p1} := 4.18$

$bf_{H_2Oin} := n_{LBH_2O} (\Delta H_{H_2Oin} - T_0 \Delta S_{H_2Oin}) = 53.025$

$bf_{LB} := bf_{Na_2CO_3} + bf_{Na_2S} + bf_{NaOH} + bf_{H_2Oin} = 1129.3319$

**10.3- Exergia do licor branco**

$B_{LB} := (n_{LB} \cdot bq_{LB} + bf_{LB}) - 4746 = 34263.366 \text{ kW}$       $\Delta H_{LB} := \left( \int_{T_0}^{T_{LB}} c_{pLB} \, dT \right) = 159.5$       $PLT_{LB} := m_{LB} \cdot \Delta H_{LB} = 9388.859$       $n_{LB} \cdot bq_{LB} - 4746 = 33134.034$

**CÁLCULO DA EFICIÊNCIA NA REAÇÃO DE CAUSTIFICAÇÃO**

energia elétrica	$ee_{CAUST} := 400$	$PLT_{LM} = \bullet$	$PLT_{cal} = 153.6303$
licor verde filtrado	$B_{LV} = 33541.1447 \text{ kW}$	$PLT_{LB} = 9388.859$	$PLT_{grits} = 0.9007$
cal na entrada	$B_{cal} = 7610.567$	$PLT_{LB2} := n_{LBNaOH} \cdot \Delta H_{NaOH} + n_{LBNa_2S} \cdot \Delta H_{Na_2S} + n_{LBNa_2CO_3} \cdot \Delta H_{Na_2CO_3} + n_{LBH_2O} \cdot \Delta H_{H_2Oin} = 2487.6342$	
grits	$B_{grits} = 28.001$	EFICIÊNCIA - PRIMEIRA LEI	
vapor	$B_{vbp} = 4153.78026$	$\psi^1_{CAUST} := \frac{(PLT_{LB})}{(PLT_{LV} + PLT_{cal} + PLT_{VBP} + ee_{CAUST})} \cdot 100 = 64.7465$	
lama de cal	$B_{lama} = 1857.334$	EFICIÊNCIA - SEGUNDA LEI	
licor branco	$B_{LB} = 34263.366$	$\psi^2_{CAUST} := \frac{(B_{LB})}{(B_{LV} + B_{cal} + ee_{CAUST} + B_{vbp})} \cdot 100 = 74.9655$	
licor branco fraco	$B_{LBF2} = 12700.6804$		

## REAÇÃO DE CALCINAÇÃO - REAÇÃO DE OBTENÇÃO DA CAL

### 11 - FORNO DE CAL

massa de cal que precisamos na reação de caustificação  $m_{SLKcal} = 4.1024$  massa de cal que precisamos por dia  $n_{SLKcal} \cdot 86.4 = 354.4463 \frac{t}{dia}$   
 massa de carbonato que vem na lama de cal  $m_{LAMACaCO_3} = 6.8305$   $e_{fcal} := 0.97$

concentração (%)	vazão mássica (kg/s)	vazão molar (kmol/s)
CaO $e_{fcal} = 0.97$	$m_{CaORECUP} := \left( m_{LAMACaCO_3} \cdot \frac{56}{100} \cdot e_{fcal} \right) = 3.7103$	$n_{RECUPCaO} := \frac{m_{CaORECUP}}{56} = 0.0663$ <span style="margin-left: 20px;"><math>m_{CaORECUP} \cdot 86.4 = 320.5712 \frac{t}{dia}</math></span>
CaCO <sub>3</sub>	$m_{residCaCO_3} := -m_{CaORECUP} + m_{LAMACaCO_3} \cdot \frac{56}{100} = 0.1148$	$n_{residCaCO_3} := \frac{m_{residCaCO_3}}{100} = 0.0011$
CO <sub>2</sub>	$m_{CO_2} := \left( m_{LAMACaCO_3} - m_{residCaCO_3} \right) \cdot \frac{44}{100} = 2.9549$	$n_{lamaCO_2} := \frac{m_{CO_2}}{44} = 0.0672$
SO <sub>2</sub>	$m_{LAMANA_2S} = 0.0248$ $m_S := m_{LAMANA_2S} = 0.0248$	$n_S := \frac{m_S}{32} = 0.0008$
$m_{calFN} := m_{CaORECUP} + m_{residCaCO_3} = 3.8251$		$n_{FNcal} := n_{RECUPCaO} + n_{residCaCO_3} = 0.0674 \frac{kmol}{s}$
$m_{calFN} \cdot 86.4 = 330.4857 \frac{t}{dia}$		

#### 11.1 - Exergia química da cal na saída do forno

$b_{CaO} = 110200$   $b_{CaCO_3} = 2200$   $b_{Na_2O} = 296200$

$$b_{CaO} := n_{RECUPCaO} \cdot \frac{b_{CaO}}{n_{FNcal}} = 108323.8752$$

$$b_{CaCO_3} := n_{residCaCO_3} \cdot \frac{b_{CaCO_3}}{n_{FNcal}} = 257.0734$$

$$b_{calFN} := b_{CaO} + b_{CaCO_3} = 108580.948 \frac{kJ}{Kmol}$$

#### 11.2 - Exergia física da cal

temperatura de saída da cal no forno  $T_{calFN} := 800$   $T_{calFN} := T_{calFN} + 273.15 = 1073.15$

$$\Delta H_{CaO} := \int_{T_0}^{T_{calFN}} 10 + 0.00484T - \frac{108000}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 42120.3706$$

$$b_{fCaO} := n_{RECUPCaO} \cdot (\Delta H_{CaO} - T_0 \cdot (\Delta S_{CaO})) = 1467.5731$$

$$\Delta S_{CaO} := \int_{T_0}^{T_{calFN}} \frac{10 + 0.00484T - \frac{108000}{T^2}}{T} dT \cdot 4.1868 = 66.9804$$

$$\Delta H_{CaCO_3} := \int_{T_0}^{T_{calFN}} 19.68 + 0.01189T - \frac{307600}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 87190.2385$$

$$b_{fCaCO_3} := n_{residCaCO_3} \cdot (\Delta H_{CaCO_3} - T_0 \cdot (\Delta S_{CaCO_3})) = 53.0349$$

$$\Delta S_{CaCO_3} := \int_{T_0}^{T_{calFN}} \frac{19.68 + 0.01189T - \frac{307600}{T^2}}{T} dT \cdot 4.1868 = 137.4251$$

$$b_{calFN} := b_{fCaO} + b_{fCaCO_3} = 1520.608$$

#### 11.3 - Exergia da cal na saída do forno

$$B_{calFN} := n_{FNcal} \cdot b_{calFN} + b_{calFN} = 8839.3039$$

$$\Delta H_{calFN2} := \int_{T_0}^{T_{calFN}} c_{pcal} dT = 644.955$$

$$PLT_{calFN2} := n_{FNcal} \cdot (\Delta H_{calFN2}) = 43.472$$

$$n_{FNcal} \cdot b_{calFN} = 7318.696$$

$$\Delta H_{calFN} := \int_{T_0}^{T_{calFN}} 10 + 0.00484T - \frac{108000}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 42120.3706$$

$$m_{calFN} = 3.8251 \frac{kg}{s}$$

$$c_{pcal} = 0.8322 \frac{kJ}{kg}$$

$$\Delta H_{calFN1} := \int_{T_0}^{T_{calFN}} 19.68 + 0.01189T - \frac{307600}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 87190.2385$$

$$T_{calFN} = 1073.15$$

$$PLT_{calFN} := n_{FNcal} \cdot (\Delta H_{calFN} + \Delta H_{calFN1}) = 8715.94$$

## 12- Combustão do Gás Natural

Temperatura GN  $t_{GN} := 25^\circ\text{C}$       Densidade do GN  $d_{GN} := 0.76 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$       PCI do GN  $PCI := 35000 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$

Vazão de gás  $v_{GN} := 2570 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$        $T_{GN} := 273.15 + t_{GN} = 298.15$       CONSTANTE GASES  $R_{GN} := 8314 \frac{\text{Nm}}{\text{kmolK}}$       PCI2 := 37953.34  $\frac{\text{kJ}}{\text{Nm}^3}$

$vz_{GN} := \frac{v_{GN}}{3600} = 0.7139 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$       Pressão  $P_{GN} := 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

vazão mássica de GN  $m_{GN} := vz_{GN} \cdot d_{GN} = 0.5426 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$

### 12.1 - Vazão molar (kmol/s)

NÚMERO DE MOLS DE GN  $n_{GN} := \frac{P_{GN} \cdot vz_{GN}}{R_{GN} \cdot T_{GN}} = 0.0292 \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$

**Composição do GN**

%CH4 := .89216    %C2H6 := 0.0577    %C3H8 := 0.01909    %C4H10 := 0.0069    %C5H12 := 0.0018    %C6 := 0.00067    %N2 := 0.00646    %CO2 := 0.01514

**Fração Molar**

$n_{CH4} := n_{GN} \cdot \%CH4 = 0.026034$        $n_{C3H8} := n_{GN} \cdot \%C3H8 = 0.000557$        $n_{C5H12} := n_{GN} \cdot \%C5H12 = 0.000053$        $n_{CO2} := n_{GN} \cdot \%CO2 = 0.000442$

$n_{C2H6} := n_{GN} \cdot \%C2H6 = 0.001684$        $n_{C4H10} := n_{GN} \cdot \%C4H10 = 0.000201$        $n_{C6} := n_{GN} \cdot \%C6 = 0.00002$        $n_{N2} := n_{GN} \cdot \%N2 = 0.000189$

$n_{GN2} := n_{CH4} + n_{C2H6} + n_{C3H8} + n_{C4H10} + n_{C5H12} + n_{C6} + n_{CO2} + n_{N2} = 0.0292 \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$

## 12.3- EXERGIA QUIMICA DO GÁS NATURAL

EXERGIA DOS GASES  $B_g = n_{mg} \cdot b^o M_g + (T_g - T_0) \cdot \sum_k n_{gk} \cdot c_p^b$

COMO EXERGIA FISICA NULA, TEMOS  $B_g = n_{mg} \cdot b^o M_g$       SENDO:  $b^o M_g = \sum_k y_{gk} \cdot b^o_{gk} + RT_0 \sum_k (y_{gk} \ln(y_{gk}))$       E:  $y_{gk} = \frac{n_{gk}}{n_t}$

$b^o_{CH4} := 836510$      $b^o_{C3H8} := 2163190$      $b^o_{C5H12} := 3477050$      $b^o_{N2} := 720$      $b^o_{C2H6} := 1504360$      $b^o_{C4H10} := 2819930$      $b^o_{CO2} := 20140$      $b^o_{SO2} := 303500$

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

$CH4 := \frac{n_{CH4}}{n_{GN}} \cdot b^o_{CH4} = 746300.7616$        $C2H6 := \left(\frac{n_{C2H6}}{n_{GN}}\right) \cdot b^o_{C2H6} = 86801.572$        $C3H8 := \left(\frac{n_{C3H8}}{n_{GN}}\right) \cdot b^o_{C3H8} = 41295.2971$        $C4H10 := \left(\frac{n_{C4H10}}{n_{GN}}\right) \cdot b^o_{C4H10} = 19457.517$

$C5H12 := \left(\frac{n_{C5H12}}{n_{GN}}\right) \cdot b^o_{C5H12} = 6258.69$        $CO2 := \left(\frac{n_{CO2}}{n_{GN}}\right) \cdot b^o_{CO2} = 304.9196$        $N2 := \left(\frac{n_{N2}}{n_{GN}}\right) \cdot b^o_{N2} = 4.6512$        $SO2 := \left(\frac{n_{SO2}}{n_{GN}}\right) \cdot b^o_{SO2} = 8074.0479$

$\sum_k y_{gk} b^o_{gk} := CH4 + C2H6 + C3H8 + C4H10 + C5H12 + CO2 + N2 = 900423.4085 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$

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

$CH4 := \left(\frac{n_{CH4}}{n_{GN}}\right) \cdot \ln\left(\frac{n_{CH4}}{n_{GN}}\right) = -0.1018$        $C2H6 := \left(\frac{n_{C2H6}}{n_{GN}}\right) \cdot \ln\left(\frac{n_{C2H6}}{n_{GN}}\right) = -0.1646$        $C3H8 := \left(\frac{n_{C3H8}}{n_{GN}}\right) \cdot \ln\left(\frac{n_{C3H8}}{n_{GN}}\right) = -0.0756$        $C4H10 := \left(\frac{n_{C4H10}}{n_{GN}}\right) \cdot \ln\left(\frac{n_{C4H10}}{n_{GN}}\right) = -0.0343$

$C5H12 := \left(\frac{n_{C5H12}}{n_{GN}}\right) \cdot \ln\left(\frac{n_{C5H12}}{n_{GN}}\right) = -0.0002$        $CO2 := \left(\frac{n_{CO2}}{n_{GN}}\right) \cdot \ln\left(\frac{n_{CO2}}{n_{GN}}\right) = -0.0634$        $N2 := \left(\frac{n_{N2}}{n_{GN}}\right) \cdot \ln\left(\frac{n_{N2}}{n_{GN}}\right) = -0.0326$

$\sum_k y_{gk} \ln(y_{gk}) := CH4 + C2H6 + C3H8 + C4H10 + C5H12 + CO2 + N2 = -0.4725$

$b^o m_g = \sum_k y_{gk} \cdot b^o_{gk} + RT_0 \sum_k (y_{gk} \ln(y_{gk}))$

$R_v := 8.314$        $T_0 = 298.15$

$b^o_{GN} := y_{gk} b^o_{gk} + (R \cdot T_0 \cdot y_{gk} \ln(y_{gk})) = 899252.1187 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$        $T_{GN} = 298.15$        $R \cdot T_0 \cdot y_{gk} \ln(y_{gk}) = -1171.2898$

$y_{gk} b^o_{gk} = 900423.4085$

### 12.4- Exergia do gás natural

$B_{GN} := b^o_{GN} \cdot n_{GN} = 26241.2109 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}$        $PLT_{GN} := vz_{GN} \cdot PCI = 24986.1 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}$

12.5- Exergia dos gases de combustão

BALANÇO ESTEQUIOMETRICO

$$n_{LAMA H_2O} = 0.0966$$

Balanco para CO2

$$n_{CO_2 \text{ fuel}} := n_{C_4H_{10}} + (2n_{C_2H_6}) + (3n_{C_3H_8}) + (4n_{C_4H_{10}}) + (5n_{C_5H_{12}}) = 0.032141$$

$$CO_2 \text{ lama} := n_{lama CO_2} = 0.0672 \quad n_{CO_2 \text{ total}} := n_{CO_2 \text{ fuel}} + CO_2 \text{ lama} = 0.0993$$

Balanco para H2O

$$n_{H_2O} := (2n_{C_4H_{10}}) + (3n_{C_2H_6}) + (4n_{C_3H_8}) + (5n_{C_4H_{10}}) + (6n_{C_5H_{12}}) = 0.0607$$

Balanco para SO2

$$n_{SO_2} := n_S = 0.0008$$

Balanco para O2 Estequiometrico

$$O_2 \text{ est} := n_{CO_2 \text{ fuel}} + n_{SO_2} + 0.5n_{H_2O} = 0.0633$$

Balanco para N2 Estequiometrico

$$N_2 \text{ est} := O_2 \text{ est} \cdot 3.76 = 0.2378$$

Reação Estequiometrica

$$0.0338 \text{ CO}_2 + 0.0645 \text{ H}_2\text{O} + 0.2485 \text{ N}_2 \quad n_{CO_2 \text{ total}} = 0.0993 \quad n_{H_2O} = 0.0607 \quad n_{N_2 \text{ est}} = 0.2378$$

%OXIGÊNIO LIVRE , BASE SECA

$$\%O_2 \text{ livre} := 0.02$$

numero de mols total (nT)

$$n_T := n_{CO_2 \text{ total}} + n_{SO_2} + N_2 \text{ est} = 0.3379$$

Oxigenio livre

$$O_2 \text{ livre} := \frac{(\%O_2 \text{ livre}) \cdot n_T}{1 - 4.76(\%O_2 \text{ livre})} = 0.0075 \quad \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

Nitrogenio livre

$$N_2 \text{ livre} := O_2 \text{ livre} \cdot 3.76 + N_2 \text{ est} = 0.2659$$

$$n_{CO_2 \text{ total}} = 0.0993 \quad n_{H_2O} = 0.0607 \quad O_2 \text{ livre} = 0.0075 \quad N_2 \text{ livre} = 0.2659$$

Reação de Combustão

$$0.11 \text{ CO}_2 + 0.0648 \text{ H}_2\text{O} + 0.0018 \text{ O}_2 + 0.322 \text{ N}_2 + 0.009 \text{ SO}_2$$

$$n_{\text{total}} := n_{CO_2 \text{ total}} + n_{H_2O} + n_{LAMA H_2O} + O_2 \text{ livre} + N_2 \text{ livre} + n_{SO_2} = 0.5307$$

$$n_{AR} := N_2 \text{ livre} + O_2 \text{ livre}$$

$$n_{LAMA H_2O} = 0.0966$$

$$n_{AR} = 0.2734 \quad \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

$$n_{H_2O \text{ total}} := n_{H_2O} + n_{LAMA H_2O} = 0.1573$$

Vazão mássica gases de combustão

$$m_{\text{gasesGN}} := n_{CO_2 \text{ total}} + n_{H_2O} + n_{LAMA H_2O} + n_{SO_2} + (O_2 \text{ livre} + N_2 \text{ livre}) = 0.5307 \quad \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

$$P := 101325 \text{ Pa} \quad R_w := 8314 \text{ m}^3 \text{ atm/K.mol}$$

Quantidade total de ar para 1 m³ de gás natural

$$m_{AR} := \frac{(n_{AR} R_w T_0)}{P} = 6.688 \quad \left( \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right)$$

massa gases de combustão

$$m_{\text{gcomb}} := \frac{m_{\text{gasesGN}} \cdot 1000}{3600} = 14.9344 \quad \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$m_{\text{gasesGN2}} := \frac{n_{CO_2 \text{ total}} \cdot 44 + n_{SO_2} \cdot 64 + (n_{H_2O} + n_{LAMA H_2O}) \cdot 18 + (32O_2 \text{ livre} + 28N_2 \text{ livre}) \cdot 3600}{1000} = 53.763 \quad \frac{\text{t}}{\text{h}}$$

Exergia dos gases de combustão

$$B_g = (nb^0)_g + T_g - T_0 \sum_k (nc_p)_g \quad b^0 m_g = \sum_k y_{gk} b^0_{gk} + RT_0 \sum_k (y_{gk} \ln(y_{gk}))$$

$$b^0_{C_4H_{10}} := 836510 \quad b^0_{C_3H_8} := 2163190 \quad b^0_{C_5H_{12}} := 3477050 \quad b^0_{N_2} := 720 \quad b^0_{C_2H_6} := 1504360 \quad b^0_{C_4H_{10}} := 2819930 \quad b^0_{CO_2} := 20140 \quad b^0_{O_2} := 3970 \quad b^0_{SO_2} := 303500$$

$$\sum_k y_{gk} b^0_{gk}$$

$$b_{CO_2} := \left( \frac{n_{CO_2 \text{ total}}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot b^0_{CO_2} = 3768.0977 \quad b_{SO_2} := \left( \frac{n_{SO_2}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot b^0_{SO_2} = 443.9304$$

$$b_{H_2O} := \left( \frac{n_{H_2O}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot b^0_{H_2O} = 102.8815 \quad b_{O_2 \text{ livre}} := \left( \frac{O_2 \text{ livre}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot b^0_{O_2} = 55.8703$$

$$b_{N_2 \text{ livre}} := \left( \frac{N_2 \text{ livre}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot b^0_{N_2} = 360.7384$$

$$\sum_k (y_{gk} b^0_{gk}) := b_{CO_2} + b_{H_2O} + b_{SO_2} + b_{O_2 \text{ livre}} + b_{N_2 \text{ livre}} = 4731.5184$$

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

$$CO_2 := \left( \frac{n_{CO_2 \text{ total}}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot \ln \left( \frac{n_{CO_2 \text{ total}}}{n_{\text{total}}} \right) = -0.3136 \quad O_2 \text{ livre} := \left( \frac{O_2 \text{ livre}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot \ln \left( \frac{O_2 \text{ livre}}{n_{\text{total}}} \right) = -0.06$$

$$N_2 \text{ livre} := \left( \frac{N_2 \text{ livre}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot \ln \left( \frac{N_2 \text{ livre}}{n_{\text{total}}} \right) = -0.3463$$

$$H_2O := \left( \frac{n_{H_2O} + n_{LAMA H_2O}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot \ln \left( \frac{n_{H_2O} + n_{LAMA H_2O}}{n_{\text{total}}} \right) = -0.3604 \quad SO_2 := \left( \frac{n_{SO_2}}{n_{\text{total}}} \right) \cdot \ln \left( \frac{n_{SO_2}}{n_{\text{total}}} \right) = -0.0095$$

$$\sum_k y_{gk} \ln y_{gk} := CO_2 + H_2O + SO_2 + O_2 \text{ livre} + N_2 \text{ livre} = -1.0898$$

$$b^0 m_g = \sum_k y_{gk} b^0_{gk} + RT_0 \sum_k (y_{gk} \ln(y_{gk})) \quad \text{temperatura dos gases de combustão} \quad t_{\text{gases}} := 200 \text{ } ^\circ\text{C} \quad T_0 = 298.15 \quad T_g := 273.15 + t_{\text{gases}} = 473.15 \quad R_w := 8.314$$

$$b^0_g := y_{gk} b^0_{gk} + (R_w T_0 \cdot y_{gk} \ln y_{gk}) = 2030.034 \quad \frac{\text{KJ}}{\text{Kg}}$$

$$\text{temperatura do ar} \quad t_{\text{ar}} := 25 \quad T_{\text{ar}} := t_{\text{ar}} + 273.15 = 298.15 \quad c_{p, \text{ar}} := 1.014 \quad \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \quad m_{\text{gcomb}} = 14.9344 \quad \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$B_g = (nb^{\circ})_g + T_g - T_0 \sum_k (nc_p)_g \quad n_{\text{total}} = 0.5307 \quad c_{pGN} := 32.52 \quad T_g = 473.15$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2} := \int_{T_0}^{T_g} 10.34 + 0.00274T - \frac{195500}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 7334.8431 \quad \Delta H_{\text{SO}_2} := \int_{T_0}^{T_g} 7.7 + 0.00530T - (0.00000083T)^2 dT \cdot 4.1868 = 7139.291$$

$$\Delta H_{\text{O}_2} := \int_{T_0}^{T_g} 8.27 + 0.000258T - \frac{187700}{T^2} dT \cdot 4.1868 = 5157.3679 \quad \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} := \int_{T_0}^{T_g} 8.22 + 0.00015T + 0.00000134T^2 dT \cdot 4.1868 = 6213.6215$$

$$n_{\text{LAMAHA}_2\text{O}} = 0.0966 \quad \Delta H_{\text{N}_2} := \int_{T_0}^{T_g} (6.5 + 0.00100T) dT \cdot 4.1868 = 5045.0469$$

$$n_{\text{CO}_2\text{total}} = 0.0993 \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0607 \quad n_{\text{SO}_2} = 0.0008 \quad \text{O}_2_{\text{livre}} = 0.0075 \quad \text{N}_2_{\text{livre}} = 0.2659$$

$$PLT_{\text{gases}} := n_{\text{CO}_2\text{total}} \Delta H_{\text{CO}_2} + n_{\text{SO}_2} \Delta H_{\text{SO}_2} + \text{O}_2_{\text{livre}} \Delta H_{\text{O}_2} + (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{LAMAHA}_2\text{O}}) \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \text{N}_2_{\text{livre}} \Delta H_{\text{N}_2} = 3091.2207$$

$$\Delta H_{\text{ar}} := \int_{T_0}^{T_{\text{ar}}} c_{p\text{ar}} dT = 0$$

$$PLT_{\text{ar}} := n_{\text{AR}} \Delta H_{\text{ar}} = 0$$

## 12.6 Exergia dos gases de combustão

$$c_{p\text{gFC}} := 1.45 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \quad T_{\text{gFC}} := 523.15$$

$$B_g := n_{\text{total}} b^{\circ}_g + (T_g - T_0) n_{\text{total}} c_{pGN} = 4097.8332$$

$$n_{\text{total}} b^{\circ}_g = 1077.4128$$

$$(T_g - T_0) n_{\text{total}} c_{pGN} = 3020.4204$$

$$\Delta H_{\text{gs}} := \int_{T_0}^{T_g} c_{p\text{gFC}} dT = 253.75$$

$$PLT_{\text{gs}} := m_{\text{gcomb}} \Delta H_{\text{gs}} = 3789.6066$$

## CÁLCULO DA EFICIÊNCIA NA REAÇÃO DE CALCINAÇÃO

cal na saída  $B_{\text{calFN}} = 8839.304 \text{ kW}$

$$PLT_{\text{lama2}} = 363.3923$$

$$PLT_{\text{calFN}} = 8715.94$$

$$PLT_{\text{ar}} = 0$$

lama de cal  $B_{\text{lama}} = 1857.334$

$$PLT_{\text{GN}} = 24986.1111$$

$$PLT_{\text{gases}} = 3091.2207$$

Gás natural  $B_{\text{GN}} = 26241.211$

$$PLT_{\text{gs}} = 3789.6066$$

gases de combustão  $B_g = 4097.8332$

### EFICIÊNCIA - PRIMEIRA LEI

### EFICIÊNCIA - SEGUNDA LEI

energia elétrica  $eeFC := 1000$

$$\psi^1_{\text{FORNO}} := \left[ \frac{PLT_{\text{calFN}}}{(PLT_{\text{GN}} + PLT_{\text{lama2}} + PLT_{\text{ar}} + eeFC)} \right] \cdot 100 = 33.0782$$

$$\psi^2_{\text{FORNO}} := \left[ \frac{B_{\text{calFN}}}{(B_{\text{lama}} + B_{\text{GN}} + eeFC)} \right] \cdot 100 = 30.3771$$

$$PLT_{\text{GN}} + PLT_{\text{lama2}} + PLT_{\text{ar}} = 25349.5034$$

$$PLT_{\text{calFN}} + PLT_{\text{gs}} = 12505.5466$$

$$PLT_{\text{calFN}} + PLT_{\text{gases}} = 11807.1607$$