



14 a 17 de Outubro 2002 - São Paulo - Brasil  
October 14-17, 2002

## Descrição Matemática da Queima do Licor Negro na Fornalha da Caldeira de Recuperação

Mathematical description of black liquor combustion  
in the recovery boiler furnace

Andréa Oliveira Souza da Costa  
Evaristo Chalbaud Biscaia Jr  
Enrique Luis Lima  
( **Universidade Federal do Rio de Janeiro** )

# Descrição Matemática da Queima do Licor Negro na Fornalha da Caldeira de Recuperação

## Mathematical Description of the Black Liquor Combustion in the Recovery Boiler Furnace

*Andréa Oliveira Souza da Costa*<sup>1</sup>, *Evaristo Chalbaud Biscaia Jr*<sup>2</sup> e *Enrique Luis Lima*<sup>3</sup>

Programa de Engenharia Química/ COPPE

(Universidade Federal do Rio de Janeiro)

Cidade Universitária – CP: 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil.

E-mail: [costa@peq.coppe.ufrj.br](mailto:costa@peq.coppe.ufrj.br)<sup>1</sup>, [evaristo@peq.coppe.ufrj.br](mailto:evaristo@peq.coppe.ufrj.br)<sup>2</sup>, [enrique@peq.coppe.ufrj.br](mailto:enrique@peq.coppe.ufrj.br)<sup>3</sup>

Uma estratégia para descrever matematicamente a queima do licor negro em uma caldeira de recuperação é proposta neste trabalho. Para isto, considerou-se o equipamento existente na indústria Klabin Paraná Papéis (KPP), localizada na cidade de Telêmaco Borba, Paraná, Brasil. A metodologia, adotada para obter as concentrações das espécies químicas, consistiu na minimização da energia livre de Gibbs do sistema. A fornalha foi então dividida em quatro regiões. Em cada uma delas, foram consideradas diferentes etapas que envolvem a queima do licor negro. Na região 1 é descrita, principalmente, a pirólise do licor. Na região 2, buscou-se descrever as reações de oxidação e redução do leito de fundidos. Uma região de secagem, onde as partículas de licor negro perdem toda sua umidade, é considerada logo acima da região 1. A última região considerada localiza-se acima da alimentação de licor e sua principal função é descrever a eliminação dos gases TRS. O método de Programação Quadrática Seqüencial com restrições, implementado em um pacote comercial, foi utilizado na resolução dos problemas de otimização resultantes do emprego desta técnica. Comportamentos reportados na literatura para a composição química das fases presentes no sistema foram reproduzidos satisfatoriamente. Os resultados obtidos fornecem a concentração das espécies químicas no leito de fundidos, sendo possível assim prever a eficiência de redução do processo.

A strategy to describe the burn of black liquor in recovery boilers has been proposed in this work. The studied equipment is located in the Brazilian Klabin Paraná Papéis (KPP) plant. To obtain the chemical species concentration in the furnace, the free energy of Gibbs of the system is minimized. Therefore, the furnace is divided in four parts. In each part, different stages of the black liquor burn are considered. In the region 1, the black liquor pyrolysis is described. The oxidation and the reduction reactions of the inorganic salts are described in the region 2. The black liquor particle loses its humidity in the drying region. In the last region, the reactions of elimination of TRS gases are described. The Sequential Quadratic Programming (SQP) method, implemented in a commercial

software, is used to solve the generated optimization problems. Results for the chemical composition of the system phases, reported in the literature, are accurately reproduced allowing the determination of the process reduction efficiency.

*Palavras-chave:* queima do licor negro, caldeira de recuperação, fornalha, modelagem, composição química, eficiência de redução, equilíbrio químico termodinâmico, minimização da energia livre de Gibbs

*Keywords:* black liquor burning, recovery boiler, furnace, modeling, chemical composition, reduction efficiency, thermodynamic chemical equilibrium, Gibbs free energy minimization

## 1 . Introdução

Este trabalho é parte de um estudo em desenvolvimento no Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ que tem como objetivo estabelecer um modelo matemático estático para uma caldeira de recuperação *Kraft*. O estudo tem o apoio técnico da indústria Klabin Paraná Papéis (KPP), localizada na cidade de Telêmaco Borba, Paraná.

A caldeira de recuperação *Kraft* possui, basicamente, três funções dentro do processo produtivo de celulose:

- 1 converter o sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) presente no licor negro a sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), que é um dos agentes ativos na produção de celulose pelo processo *Kraft*;
- 2 gerar vapor por meio da queima dos compostos orgânicos presentes no licor negro;
- 3 recuperar parte de um subproduto (licor negro) da produção de celulose que é gerado no digestor, a fim de reduzir o problema de descarte deste material e, ao mesmo tempo, funcionar como incinerador de compostos indesejáveis para a rota produtiva de celulose.

### 1 .1 Queima do licor negro

A maior importância que se dá à queima eficiente do licor negro (combustível) frente à geração de vapor é o que diferencia a caldeira de recuperação de outros tipos de caldeiras. Além de uma geração de vapor dentro das necessidades da fábrica, deseja-se obter a maior quantidade de  $\text{Na}_2\text{S}$  possível. Desta forma, a fornalha da caldeira de recuperação funciona como um reator químico onde se deseja maximizar a eficiência de redução descrita pela equação 1.

$$\varepsilon = \frac{M_S}{M_S + M_{\text{SO}_4}} \quad (1)$$

Nesta equação  $M_S$  é a massa de enxofre na forma de  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $M_{\text{SO}_4}$  é a massa de enxofre na forma de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

A alimentação do licor negro na fornalha é realizada na forma de *spray*, uma em cada parede do equipamento. Ao serem alimentadas à caldeira, as partículas de licor sofrem diferentes modificações que são classificadas como: secagem (eliminação da umidade restante no licor), pirólise, queima do carbono fixo, oxidação e redução do leito de fundidos (*smelt*). Cada transformação sofrida pelo licor acontece, predominantemente, em uma região da fornalha da caldeira de recuperação, como pode ser visualizado na Figura 1. Estes estágios envolvem reações químicas e transformações físicas distintas, que podem ou não ocorrer de forma seqüencial.

Durante a pirólise, a partícula de licor aumenta em cerca de vinte vezes seu volume devido à grande liberação de gases. São eles: TRS (gases não oxidados de enxofre: CH<sub>3</sub>SH, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Neste estágio, a partícula de licor se encontra em chamas. Encerrada a pirólise, a partícula passa a ser composta por sais inorgânicos (principalmente Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e o carbono fixo.

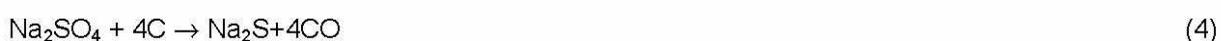
Com o fim da pirólise, a chama desaparece e se inicia o processo de queima do carbono fixo. Ao final do processo, resta ainda algum carbono e sais inorgânicos na partícula.

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

A oxidação do *smelt*, onde o sulfeto reage com o oxigênio do ar, é uma reação exotérmica (equação 2). Como o Na<sub>2</sub>S é a substância que se deseja recuperar no final do processo de queima do licor negro, a reação descrita pela equação 2 é indesejável quimicamente, pois causa a diminuição da eficiência de redução do processo descrita pela equação 1. Normalmente são desejados valores para  $\epsilon$  superiores a 90%.



De acordo com Grace (1992), o leito de fundidos é relativamente impenetrável ao ar de combustão. Em seu interior, ocorrem as reações de redução dos descritas pelas equações 3 e 4 que, sendo endotérmicas, absorvem a energia liberada pelas reações de oxidação. A combinação de reações exotérmicas e endotérmicas gera um gradiente de temperatura no *smelt*. A temperatura na superfície do leito de fundidos é da ordem de 1000 a 1200°C podendo chegar a próximo dos 760°C em sua parte mais baixa (Grace e Frederick,1997). Como o que se deseja é aumentar o rendimento das reações de redução é importante que a temperatura no interior do leito de fundidos seja elevada, já que as reações desejadas (equações 3 e 4) precisam absorver energia para ocorrer.



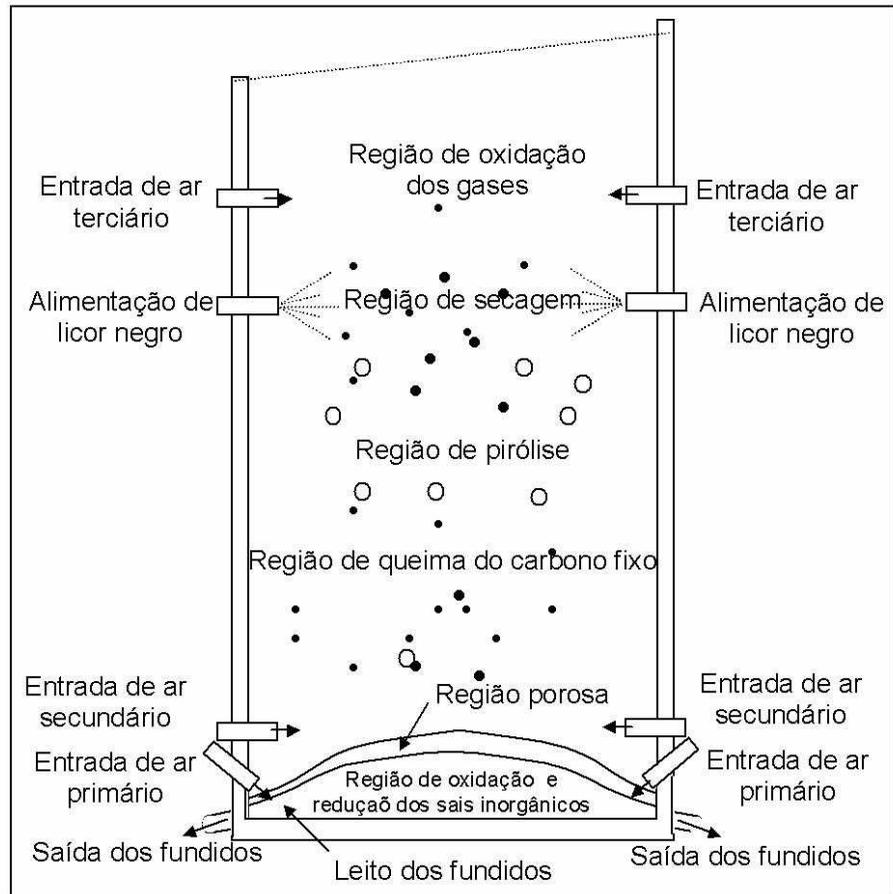


Figura 1 - Representação esquemática da queima do licor negro na fornalha.

Adams (1997) afirma que cerca de um terço do leito de fundidos é composto de  $\text{Na}_2\text{S}$  e dois terços de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A Figura 2 mostra a composição química de equilíbrio do leito de fundidos para uma dada caldeira de recuperação estudada por Pjrud e Hupa (1984).

Os fundidos são retirados do fundo da caldeira e são levados a um tanque de dissolução.

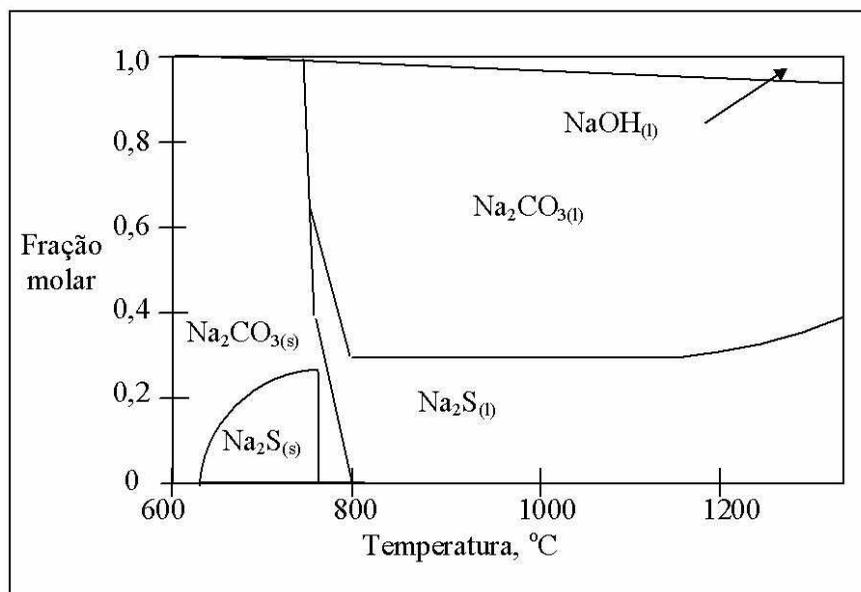


Figura 2 - Composição química de equilíbrio do leito de fundidos (Pjrud e Hupa, 1984).

## 1.2 Modelagem da caldeira de recuperação

Devido à complexidade do processo de queima do licor, poucos modelos matemáticos para este fenômeno são encontrados na literatura. Blasiak *et al.* (1997) e Salcudean (1998) utilizaram a técnica de fluidodinâmica computacional (CFD - *Computational Fluid Dynamics*) na descrição matemática de caldeiras de recuperação. Todavia, embora a fluidodinâmica computacional seja uma ferramenta importante na solução numérica de modelos matemáticos detalhados, hoje tal técnica não se mostra indicada quando se deseja uma avaliação rápida do processo ou quando a resolução do modelo é realizada repetidas vezes. Isto porque os modelos utilizados neste caso, necessitam de tempos computacionais elevados para serem resolvidos (Blasiak *et al.*, 1997; Salcudean, 1998; Grace, 1995).

Uma outra proposta de modelagem para caldeiras é baseada em modelos matemáticos empíricos (redes neurais, modelos estatísticos). Assim, dados experimentais (ou operacionais) são levantados a fim de correlacionar as variáveis de saída em função de informações de entrada. Neste tipo de representação não existe um estudo detalhado do comportamento físico do processo.

Edwards e Shiang (1986) utilizaram correlações empíricas para descrever com sucesso o perfil de temperatura, a eficiência de redução e a taxa de geração de vapor em uma caldeira de recuperação em operação, como função de 4 variáveis (concentração de sólidos do licor queimado, fluxo de oxigênio alimentado, temperatura do licor, porcentagem de ar primário). Para isto, os autores realizaram experimentos na planta industrial seguindo uma rotina de planejamento fatorial.

Smith *et al.* (2000) utilizaram satisfatoriamente uma rede neuronal para prever a emissão dos gases TRS em uma caldeira de recuperação *Kraft*. Neste estudo, os autores utilizaram dados operacionais coletados de 6 em 6 minutos. As entradas consideradas para o modelo foram: as características do licor negro queimado, o fluxo e a pressão do ar alimentado, o projeto da fornalha, as emissões de particulado e a produtividade de vapor na caldeira.

A verificação dos valores das variáveis operacionais, tais como temperatura ao longo da caldeira e/ou a concentração das espécies químicas presentes no equipamento, não é realizada com frequência pela maioria das fábricas. Quando existem, tais medidas estão continuamente associadas a significativos desvios experimentais. Estas características dificultam o estudo das caldeiras de recuperação por meio de modelos empíricos.

Uma outra alternativa de modelagem para estes equipamentos consiste na utilização de modelos matemáticos baseados em balanços de massa e energia, que não possuem o nível de detalhamento existente em modelos gerados pela técnica de CFD. Uma grande vantagem da utilização destes modelos é a possibilidade de sua resolução sem a necessidade de pacotes computacionais específicos. Os modelos matemáticos obtidos neste caso possuem uma maior flexibilidade de utilização já que podem ser facilmente adaptados a outra realidade operacional.

Shiang (1986) utilizou a metodologia de minimização da energia livre de Gibbs na descrição da queima do licor negro na fornalha. Ou seja, de acordo com um princípio termodinâmico, se um sistema fechado não estiver em equilíbrio químico, qualquer reação que ocorra deverá ser irreversível e, mantendo-se o sistema a uma temperatura e uma pressão fixas, a energia livre de Gibbs do sistema reacional deverá diminuir (Smith e Van Ness, 1987). Sendo assim, para estes casos se

pode afirmar que a energia livre de Gibbs é mínima quando o sistema atinge o estado de equilíbrio químico.

Esta estratégia adotada por Shiang (1986) foi incorporada em um simulador específico de processos envolvendo produção de celulose, o *GEMS* fabricado pela *Pacific Simulation*. A versão para *Windows* do simulador *GEMS* é denominada *WinGEMS* (*WinGEMS*, 1996).

Cardoso (1998), utilizando o simulador *WinGEMS 3.0*, modelou o processo de recuperação (evaporadores de múltiplo efeito e caldeira de recuperação) da indústria CENIBRA (Celulose Nipo-Brasileira) localizada em Belo Oriente, Minas Gerais. De acordo com este autor, as predições de concentração para os gases que deixam a caldeira fornecidas pelo simulador não foram satisfatórias pois apresentaram desvios significativos em relação à realidade operacional da fábrica. Por outro lado foi possível descrever satisfatoriamente o perfil de temperatura ao longo da caldeira de recuperação.

## **2 Metodologia adotada para a descrição da queima do licor na fornalha da caldeira de recuperação**

As substâncias existentes no licor alimentado, que são os reagentes da queima deste fluido, variam de licor para licor, dependendo de sua procedência e do tipo de cozimento empregado no digestor. Além disso, a queima do licor envolve uma grande variedade de reações químicas, muitas vezes desconhecidas, em diferentes fases. Sendo assim, a descrição deste fenômeno por modelos cinéticos genéricos se torna inviável.

A mesma estratégia de minimização da energia livre de Gibbs utilizada por Shiang (1986) foi empregada no presente trabalho na descrição da queima do licor negro. A fornalha foi então dividida em quatro partes, como mostra a Figura 3. Desta forma, um problema de otimização para cada uma das regiões 1, 2 e 3 (Figura 3) é resolvido, onde o número de moles de cada espécie, em cada fase, é obtido.

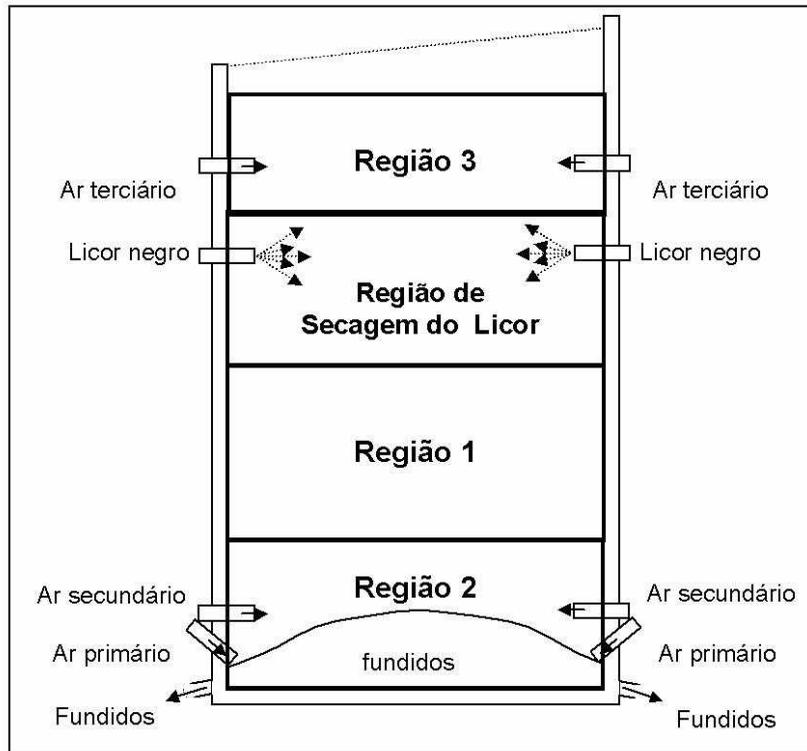


Figura 3: Representação esquemática das regiões consideradas para a descrição da queima do licor negro na fornalha.

## 2.1 Formulação do Problema de Otimização

Considerando-se um sistema fechado com  $F$  fases e  $N$  espécies químicas distintas, a energia livre de Gibbs total pode ser calculada de acordo com a equação 5,

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N \mu_{i,j} \cdot n_{i,j} \quad (5)$$

onde  $G$  é a energia livre de Gibbs total do sistema;  $\mu_{i,j}$  é o potencial químico do componente  $i$  na fase  $j$  e  $n_{i,j}$  é o número de moles do componente  $i$  na fase  $j$ .

O potencial químico é descrito pela equação 6.

$$\mu_{i,j} = G_{f_{i,j}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}} \right) \quad (6)$$

Nesta equação  $G_{f_{i,j}}^{\circ}$  é a energia de Gibbs padrão de formação do componente  $i$  na fase  $j$  na temperatura do sistema;  $R$  é a constante universal dos gases;  $T$  é a temperatura do sistema;  $f_{i,j}$  é a fugacidade do componente  $i$  na fase  $j$  e  $f_{i,j}^{\circ}$  é a fugacidade do componente  $i$  puro na fase  $j$ .

Para as fases sólida e líquida:

$$\frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^{\circ}} = \gamma_{i,j} \cdot x_{i,j} \quad (7)$$

Para a fase gasosa:

$$\frac{f_{i,j}}{f^o_{i,j}} = \phi_{i,j} \cdot x_{i,j} \cdot P \quad (8)$$

Nas equações 7 e 8  $x_{i,j}$  é a fração molar do componente  $i$  na fase  $j$ ;  $P$  é a pressão do sistema;  $\gamma_{i,j}$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase  $j$  e  $\phi_{i,j}$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase  $j$ ;

Desta forma, a minimização da equação 5 em relação ao número de moles de cada componente em cada fase ( $n_{i,j}$ ), fornece as composições de equilíbrio das  $F$  fases presentes no sistema, a uma dada condição de pressão e temperatura. Além disso, como se trata de um meio reacional fechado, as equações que descrevem as relações mássicas devem ser respeitadas durante a resolução do problema de otimização.

A composição química elementar do meio reacional é constante para um sistema fechado. Ou seja, os  $M$  elementos químicos estarão distribuídos entre as substâncias químicas, mas obedecendo uma concentração química elementar fixa. Assim, estabelece-se um conjunto de equações algébricas lineares, uma para cada elemento, de acordo com o que mostra a equação 9.

$$b_k = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^F a_{k,i} \cdot n_{i,j} \quad k = 1, \dots, M \quad (9)$$

onde  $b_k$  é o número de átomos do elemento químico  $k$  no sistema e  $a_{k,i}$  é o número de átomos do elemento químico  $k$  em cada espécie  $i$ .

Uma vez estabelecidas as restrições mássicas, o problema de otimização está completamente formulado.

### 3. Resultados

Para a descrição do equilíbrio químico da região 2, considerou-se que as reações de oxidação e redução dos sais ocorrem simultaneamente e depois, estabelecido o equilíbrio, as espécies resultantes apenas se fundem formando o leito de fundidos. Desta forma, foi considerada a existência de apenas duas fases em equilíbrio químico nas regiões 1 e 2: uma sólida e uma gasosa. Já para a região 3, adotou-se a existência de apenas uma fase gasosa. As substâncias químicas escolhidas para cada fase, em cada região, são apresentadas na Figura 4. À esquerda da Figura 4 são relacionadas as substâncias químicas que estão presentes em cada fase mas que não necessariamente foram consideradas durante o cálculo do equilíbrio químico. À direita da Figura 4 são apresentadas as substâncias consideradas em cada fase durante a minimização da energia livre de Gibbs. Vale ressaltar que o nitrogênio alimento à fornalha foi considerado inerte.

Em testes iniciais, considerou-se que a fase gasosa vinda da região 2 não influenciava o equilíbrio químico da região 1. Desta forma, a soma das fases gasosas das regiões 1 e 2 seguia para a parte superior da fornalha sem que ocorressem reações químicas entre as espécies.

A análise dos resultados obtidos indicou que esta consideração não pode ser aplicada. As alimentações de ar primário e secundário fornecem uma quantidade de oxigênio à região 2 suficiente para oxidar todos os compostos presentes e ainda fornecer oxigênio para a região 1. Como consequência, a eficiência de redução atingiu valores bastante baixos (próximos de zero). Sabe-se

que em caldeiras de recuperação industriais isto não acontece. A região inferior destes equipamentos (região 2) é pobre em oxigênio, favorecendo as reações de redução necessárias para a recuperação dos compostos inorgânicos.

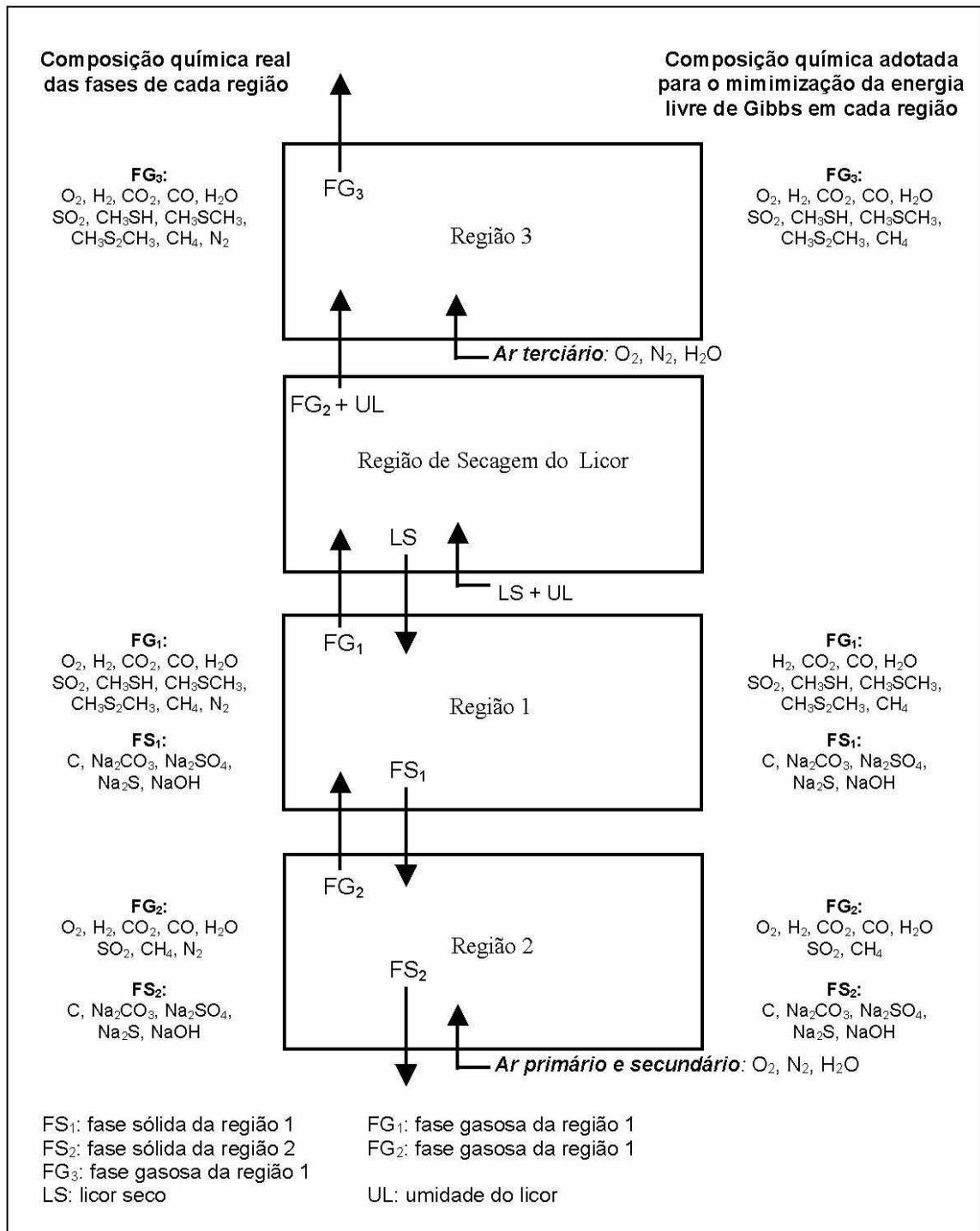


Figura 4: Composição química de cada fase das regiões 1, 2 e 3 utilizada na minimização da energia livre de Gibbs e composição química das fases que deixam cada região.

Este resultado nos leva a acreditar que, ao ser alimentado à caldeira, parte do ar segue para a parte superior da fornalha sem reagir com as espécies presentes na região 2. Sendo assim, para a minimização da energia livre de Gibbs nas regiões 1, 2, e 3, foram realizadas as seguintes considerações:

1. o licor negro da KPP é composto de C, H, O, Na e S;
2. as regiões encontram-se em equilíbrio químico com temperaturas médias iguais a  $T_1$  (região 1),  $T_2$  (região 2) e  $T_3$  (região 3);
3. a pressão na fornalha é 1 atm;
4. as fases presentes são ideais;
5. toda a umidade alimentada com o licor negro é retirada da partícula antes desta atingir região 1;
6. licor negro seco alimenta a região 1 juntamente com parte do ar primário e secundário;
7. a fase sólida da região 1 alimenta a região 2 juntamente com parte do ar primário e secundário;
8. a umidade alimentada com o licor negro, a alimentação de ar terciário e as fases gasosas provenientes das regiões 1 e 2 alimentam a região 3;
9. não existe arraste de material sólido na fornalha.

Para todos os testes, o valor 0,01 foi utilizado como estimativa inicial do número de moles das substâncias químicas presentes nas fases. Os problemas de otimização resultantes foram resolvidos utilizando-se um pacote comercial, que emprega o método de Programação Quadrática Sequencial com restrições.

### 3.1 Descrição matemática das regiões 1 e 2

A descrição matemática das regiões 1 e 2 tem o objetivo de calcular a concentração dos gases que chegam à região 3, inclusive a formação dos gases TRS. Objetiva-se também, reproduzir o comportamento verificado na literatura para a composição do leito de sais fundidos e, com isto, prever a eficiência de redução do processo.

As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados obtidos, considerando-se um ajuste que fornece a quantidade da alimentação de ar primário e secundário que segue para a região 1 sem reagir na região 2. Adotou-se a temperatura média fornecida pela KPP para a região 2: 1080°C.

Tabela 1: Concentrações das duas fases consideradas na minimização da energia livre de Gibbs da região 1, considerando-se que parte do ar primário e secundário alimentado ao sistema reage apenas na região 1.

Variáveis operacionais	Valores reais*	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6
Vazão de licor negro seco (kg/s)	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840
Vazão total de ar (kg/s)	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71
Percentagem de alimentação de ar Primário / Secundário (%)	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35
Percentagem de alimentação de ar primário e secundário que reage na região 1 (%)	-	10	20	30	40	50	60
Temperaturas médias na região 1 / região 2 (°C)	-	400/1080	400/1080	400/1080	400/1080	400/1080	400/1080
Substâncias químicas distribuídas nas fases		Composição molar das fases (%)					
		Região 1					
C <sub>(s)</sub>		79,89	79,07	77,95	76,51	74,69	72,49
Na <sub>2</sub> CO <sub>3(s)</sub>	-	13,30	13,84	14,60	15,55	16,75	18,21
Na <sub>2</sub> SO <sub>4(s)</sub>	-	0,25	0,47	0,73	1,06	1,46	1,94
Na <sub>2</sub> S <sub>(s)</sub>	-	6,56	6,62	6,72	6,88	7,10	7,36
NaOH <sub>(s)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
O <sub>2(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
H <sub>2(g)</sub>	-	2,07	2,02	2,00	2,00	2,01	2,02
CO <sub>2(g)</sub>	-	15,88	15,76	15,54	15,10	14,50	13,87
CO <sub>(g)</sub>	-	2,12	2,54	2,98	3,59	4,34	5,09
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-	10,03	10,87	11,51	12,00	12,38	12,72
SO <sub>2(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> SH <sub>(g)</sub>	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> S <sub>2</sub> CH <sub>3(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
CH <sub>4(g)</sub>	-	3,12	2,64	2,26	1,97	1,73	1,52
N <sub>2(g)</sub>	-	66,78	66,17	65,71	65,34	65,03	64,77
Concentração dos gases TRS** (CH <sub>3</sub> SH, CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> S <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) (ppm)	-	93,59	118,38	137,21	148,01	145,38	144,20
Concentração de SO <sub>2</sub> ** (ppm)		21,84	13,89	6,47	1,37	0,87	0,10

\* Fornecidos pela KPP.

\*\* Calculada considerando-se as espécies químicas gasosas provenientes da região 2, inclusive o N<sub>2</sub>.

Tabela 2: Concentrações das duas fases consideradas na minimização da energia livre de Gibbs da região 1, considerando-se que parte do ar primário e secundário ao sistema reage apenas na região 2.

Variáveis operacionais	Valores reais*	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6
Vazão de licor negro seco (kg/s)	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840
Vazão total de ar (kg/s)	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71
Percentagem de alimentação de ar Primário / Secundário (%)	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35
Percentagem de alimentação de ar primário e secundário que reage na região 1 (%)	-	10	20	30	40	50	60
Temperaturas médias na região 1 / região 2 (°C)	-	400/1080	400/1080	400/1080	400/1080	400/1080	400/1080
Substâncias químicas distribuídas nas fases	Composição molar das fases (%)						
	Região 2						
C <sub>(s)</sub>	-	0,01	0,01	0,01	0,03	0,06	0,12
Na <sub>2</sub> CO <sub>3(s)</sub>	-	65,29	65,36	65,39	<b>65,40</b>	<b>65,39</b>	<b>65,35</b>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4(s)</sub>	-	19,46	10,44	4,24	1,08	0,19	0,03
Na <sub>2</sub> S <sub>(s)</sub>	-	14,22	23,21	29,39	<b>32,54</b>	<b>33,42</b>	<b>33,57</b>
NaOH <sub>(s)</sub>	-	1,02	0,98	0,97	0,95	0,94	0,93
O <sub>2(g)</sub> **	-	0	0	0	0	0	0
H <sub>2(g)</sub> **	-	0,17	0,20	0,27	0,37	0,51	0,71
CO <sub>2(g)</sub> **	-	17,39	17,61	17,57	16,98	15,69	13,71
CO <sub>(g)</sub> **	-	2,67	3,57	4,75	6,62	9,46	13,55
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> **	-	2,31	2,23	2,13	1,99	1,80	1,52
SO <sub>2(g)</sub> **	-	0	0	0	0	0	0
CH <sub>4(g)</sub> **	-	0	0	0	0	0	0
N <sub>2(g)</sub> **	-	77,46	76,39	75,28	74,04	72,54	70,51
Rendimento Químico ε (%)	<b>96,88</b>	42,22	68,98	87,40	<b>96,80</b>	99,43	99,92

\* Fornecidos pela KPP.      \*\* Calculada considerando-se o N<sub>2</sub> alimentado com o ar.

Mantendo-se as demais variáveis operacionais constantes, variou-se a temperatura da região 1. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Concentrações das duas fases consideradas na minimização da energia livre de Gibbs da região 1, considerando-se que parte do ar primário e secundário alimentado ao sistema reage apenas na região 1.

Variáveis operacionais	Valores reais*	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6
Vazão de licor negro seco (kg/s)	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840
Vazão total de ar (kg/s)	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71
Percentagem de alimentação de ar Primário / Secundário (%)	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35
Percentagem de alimentação de ar primário e secundário que reage na região 1 (%)	-	40	40	40	40	40	40
Temperaturas médias na região 1 / região 2 (°C)	-	200/1080	300/1080	400/1080	500/1080	600/1080	700/1080
Substâncias químicas distribuídas nas fases		Composição molar das fases (%)					
		Região 1					
C <sub>(s)</sub>		80,06	78,98	76,51	74,84	71,02	58,72
Na <sub>2</sub> CO <sub>3(s)</sub>	-	13,15	13,89	15,55	16,59	19,08	27,13
Na <sub>2</sub> SO <sub>4(s)</sub>	-	6,79	7,04	1,06	0,01	0	0
Na <sub>2</sub> S <sub>(s)</sub>	-	0	0,09	6,88	8,55	9,85	14,02
NaOH <sub>(s)</sub>	-	0	0	0	0,01	0,05	0,13
O <sub>2(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	2,18
H <sub>2(g)</sub>	-	0,29	0,66	2,00	4,59	8,14	11,25
CO <sub>2(g)</sub>	-	13,89	15,08	15,10	15,81	14,83	9,99
CO <sub>(g)</sub>	-	4,73	3,30	3,59	3,19	4,54	9,27
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-	13,48	12,48	12,00	10,19	7,67	5,05
SO <sub>2(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> SH <sub>(g)</sub>	-	0	0	0,01	0	0	0
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> S <sub>2</sub> CH <sub>3(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
CH <sub>4(g)</sub>	-	2,11	2,49	1,97	1,50	0,88	0,35
N <sub>2(g)</sub>	-	65,50	65,99	65,34	64,72	63,94	61,91
Concentração dos gases TRS** (CH <sub>3</sub> SH, CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> S <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) (ppm)	-	0,29	69,15	148,01	7,24	0,08	0,01
Concentração de SO <sub>2</sub> ** (ppm)		2,07	5,38	1,37	3,27	11,39	0

\* Fornecidos pela KPP.

\*\* Calculada considerando-se as espécies químicas gasosas provenientes da região 2, inclusive o N<sub>2</sub>.

Tabela 4: Concentrações das 2 fases consideradas na minimização da energia livre de Gibbs da região 1, considerando-se que parte do ar primário e secundário alimentado ao sistema reage apenas na região 2.

Variáveis operacionais	Valores reais*	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6
Vazão de licor negro seco (kg/s)	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840
Vazão total de ar (kg/s)	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71
Percentagem de alimentação de ar Primário / Secundário (%)	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35
Percentagem de alimentação de ar primário e secundário que reage na região 1	-	40	40	40	40	40	40
Temperaturas médias na região 1 / região 2 (°C)	-	200/1080	300/1080	400/1080	500/1080	600/1080	700/1080
Substâncias químicas distribuídas nas fases		Composição molar das fases (%) Região 2					
C <sub>(s)</sub>	-	0,03	0,02	0,03	0,02	0	0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3(s)</sub>	-	65,25	65,34	65,40	65,18	65,12	64,88
Na <sub>2</sub> SO <sub>4(s)</sub>	-	0,67	3,14	1,08	3,77	20,85	33,80
Na <sub>2</sub> S <sub>(s)</sub>	-	33,19	30,62	32,54	30,07	12,97	0
NaOH <sub>(s)</sub>	-	0,86	0,88	0,95	0,96	1,06	1,32
O <sub>2(g)</sub> **	-	0	0	0	0	0	4,76
H <sub>2(g)</sub> **	-	0,39	0,28	0,37	0,28	0,16	0
CO <sub>2(g)</sub> **	-	19,12	20,31	16,98	17,19	16,46	11,36
CO <sub>(g)</sub> **	-	8,45	5,95	6,62	4,82	2,43	0
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub> **	-	1,86	2,01	1,99	2,13	2,35	2,59
SO <sub>2(g)</sub> **	-	0	0	0	0	0	0
CH <sub>4(g)</sub> **	-	0	0	0	0	0	0
N <sub>2(g)</sub> **	-	70,18	71,45	74,04	75,58	78,60	81,29
Rendimento Químico ε (%)	96,88	98,03	90,71	96,80	88,86	38,35	0

\* Fornecidos pela KPP.      \*\* Calculada considerando-se o N<sub>2</sub> alimentado com o ar.

Concordando com o que foi previamente apresentado por Adams (1997) e Grace (1992), o leito de fundidos obtido para a maioria dos testes apresentados neste trabalho, que nada mais é do que a fase sólida fundida, possui cerca de um terço de Na<sub>2</sub>S e dois terços de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Além disso, observou-se a presença de NaOH, reproduzindo assim a informação reportada por Pjrud e Hupa (1984). Os cálculos realizados indicam que apenas traços de C são encontrados no leito de fundidos concordando com informações reportadas da literatura (Grace, 1992). Os resultados obtidos também reproduzem a informação de que a parte inferior da fornalha é pobre em oxigênio.

Verifica-se que com o aumento da temperatura T<sub>1</sub>, ocorre um maior consumo do carbono da

fase sólida da região 1 e, conseqüentemente, a partícula chega à região 2 mais pobre nesse elemento. Assim, o oxigênio alimentado à região 2 é utilizado para oxidar os sais inorgânicos ao invés de queimar o carbono, fazendo com que o rendimento químico de redução diminua (Tabelas 3 e 4).

Sabe-se pela literatura que a emissão de gases TRS na região 1 é de poucas centenas a um milhão de ppm (Lisa, 1997) o que foi conseguido adotando-se  $T_2$  igual a  $400^{\circ}\text{C}$  (Tabela 3, teste 3; Tabela 4, teste 3). Além disso, de acordo com Lisa (1997), o início da emissão dos gases TRS se dá quando a partícula atinge cerca de  $200^{\circ}\text{C}$ . Esta informação é reproduzida pelos resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Cardoso (1998), estudando a caldeira de recuperação da CENIBRA, obteve valores de temperatura para a região 1 de cerca de  $1400^{\circ}\text{C}$ . Todavia, a análise das Tabelas 3 e 4 indica que ao considerar temperaturas elevadas, não é possível prever a emissão de gases TRS. Como não é conhecido o perfil de temperatura na fornalha da caldeira de recuperação da KPP, pode ser que a mesma opere a temperaturas inferiores do que as verificadas por Cardoso (1998). Ou ainda, este resultado pode significar que a partícula de licor negro provavelmente não chega a atingir o equilíbrio térmico com o ar de combustão da região 1, possuindo assim, uma temperatura inferior à temperatura do meio.

A região 3 foi então incluída no modelo, objetivando-se prever a emissão de gases TRS indicada pela fábrica para a caldeira de recuperação. Desta forma, obteve-se um modelo completo para a queima do licor na fornalha.

### 3.2 Modelo completo da queima do licor negro na fornalha

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos na minimização da energia livre de Gibbs da região 3 para distintos valores de  $T_3$ . As concentrações das fases em equilíbrio na região 1, para as mesmas condições operacionais, são mostradas na Tabela 3, teste 3, e para a região 2 na Tabela 4, teste 3. A Tabela 6 mostra uma comparação entre alguns valores reais e os valores preditos pela metodologia adotada neste trabalho.

De acordo com informações reportadas da literatura (Cardoso, 1998), a temperatura do ar na região 3 é de aproximadamente  $1000^{\circ}\text{C}$ . Todavia, para valores elevados de  $T_3$  não foi possível prever a emissão de gases TRS (Tabela 4). Este resultado é confirmado analisando-se os resultados apresentados na Tabela 5.

De acordo com Lisa (1992), caldeiras de recuperação que operam com temperaturas baixas podem emitir gases  $\text{SO}_2$  a uma concentração de 100ppm ou ultrapassar este valor. Os resultados apresentados na Tabela 5 reproduzem esta informação. Esta característica reforça a suspeita de que a fornalha da caldeira de recuperação da KPP opera com temperaturas inferiores do que as verificadas por Cardoso (1998).

Ao realizar os testes que deram origem aos resultados apresentados nas Tabelas 1 a 6, verificou-se que a eficiência de redução não é fortemente afetada por variações nas temperatura das regiões 1 e 3. Além disso, considerando-se que entre 30 a 40% do ar alimentado na região 2 reage apenas na região 2, é possível prever a eficiência real de redução do processo (Tabelas 1, 2 e 6).

Por outro lado, verificou-se também que pequenas variações nas temperaturas das regiões 1 e 3 ( $T_1$  e  $T_3$ ) causam significativas modificações nos valores verificados para emissão de gases

TRS. Como a ordem de grandeza desta variável é bastante inferior, quando comparada à ordem de grandeza da concentração das demais espécies em equilíbrio, este comportamento está vinculado à precisão da resolução do problema de otimização. Desta forma, verificou-se que a metodologia de minimização da energia livre de Gibbs não se mostra robusta na obtenção da concentração de gases TRS.

Tabela 5: Concentrações das 2 fases consideradas na minimização da energia livre de Gibbs da região 3.

Variáveis operacionais	Valores reais*	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5	Teste 6
Vazão de licor negro seco (kg/s)	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840	24,840
Vazão total de ar (kg/s)	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71	91,71
Porcentagem de alimentação de ar Primário / Secundário (%)	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35	45 / 35
Porcentagem de alimentação de ar primário e secundário que reage na região 1 (%)	-	40	40	40	40	40	40
Concentração de alimentação do licor negro (kg/kg)	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
Temperaturas médias na região 1 / região 2 / região 3 (°C)	-	400/ 1080/ 400	400/ 1080/ 600	400/ 1080/ 650	400/ 1080/ 700	400/ 1080/ 800	400/ 1080/ 1000
Substâncias químicas distribuídas nas fases		Composição molar das fases (%)					
		Região 3					
O <sub>2(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
H <sub>2(g)</sub>	-	1,72	2,82	2,65	2,47	2,15	1,66
CO <sub>2(g)</sub>	-	15,51	15,03	14,84	14,66	14,34	13,85
CO <sub>(g)</sub>	-	0,13	0,94	1,12	1,30	1,62	2,11
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-	18,48	18,14	18,32	18,49	18,82	19,31
SO <sub>2(g)</sub>	-	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CH <sub>3</sub> SH <sub>(g)</sub>	-	0,01	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> S <sub>2</sub> CH <sub>3(g)</sub>	-	0	0	0	0	0	0
CH <sub>4(g)</sub>	-	0,48	0	0	0	0	0
N <sub>2(g)</sub>	-	63,67	63,06	63,06	63,07	63,06	63,06
Concentração dos gases TRS** (CH <sub>3</sub> SH, CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> S <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) (ppm)	0,82	117,47	5,25	0,73	0,08	0	0
Concentração de SO <sub>2</sub> ** (ppm)	-	0,17	149,80	155,83	156,67	156,78	156,77

\* Fornecidos pela KPP.

\*\* Calculada considerando-se as espécies químicas gasosas provenientes da região 2, inclusive o N<sub>2</sub>.

Tabela 6: Comparação de valores reais e simulados para variáveis operacionais considerando-se condições operacionais diversas da caldeira de recuperação da KPP.

Entradas do modelo*	Variáveis ajustadas durante a resolução do modelo			Rendimento Químico $\epsilon$ (%)		Concentração dos gases TRS ( $CH_3SH$ , $CH_3SCH_3$ , $CH_3S_2CH_3$ ) (ppm)		Concentração de $SO_2$ (ppm)**
	Valor Real*	Valor predito**	Valor real*	Valor predito**	Valor real*	Valor predito**		
Vls	23,679	$P_d$	32					
X	0,82	$T_1$	400	90,22	90,25	0,62	0,61	151,46
$P_{ar1} / P_{ar2}$	45 / 36	$T_2^*$	1080					
$V_{ar}$	86,25	$T_3$	670,5					
Vls	24,792	$P_d$	36					
x	0,82	$T_1$	402					
$P_{ar1} / P_{ar2}$	45 / 37	$T_2^*$	1080	91,72	91,85	0,32	0,37	147,40
$V_{ar}$	90,32	$T_3$	671					
Vls	24,675	$P_d$	36					
x	0,77	$T_1$	410					
$P_{ar1} / P_{ar2}$	46 / 37	$T_2^*$	1080	97,06	97,17	0,25	0,24	114,64
$V_{ar}$	85,79	$T_3$	685					
Vls	24,414	$P_d$	37					
x	0,86	$T_1$	402					
$P_{ar1} / P_{ar2}$	45 / 35	$T_2^*$	1080	92,77	92,37	2,53	2,58	126,99
$V_{ar}$	91,52	$T_3$	625					
Vls	25,711	$P_d$	30					
x	0,83	$T_1$	400					
$P_{ar1} / P_{ar2}$	45 / 36	$T_2^*$	1080	91,27	91,22	1,03	1,08	144,77
$V_{ar}$	92,36	$T_3$	649,5					

\* Fornecidos pela KPP.      \*\* Calculado utilizando-se o modelo matemático.

Onde: VI = vazão de alimentação de licor negro seco (kg/s); x = concentração de sólidos secos no licor negro (kg/kg);  $P_{ar1} / P_{ar2}$  = percentagem de alimentação de ar primário / secundário (%);  $V_{ar}$  = vazão de ar total alimentado ao sistema (kg/s);  $P_d$  = percentagem da vazão de ar primário e secundário que reage na região 1;  $T_1, T_2, T_3$  = temperaturas médias das regiões 1, 2 e 3 respectivamente ( $^{\circ}C$ )

#### 4. Conclusões

A minimização da energia livre de Gibbs se mostrou uma alternativa promissora na descrição da queima do licor negro na fornalha da caldeira de recuperação. Os problemas de otimização, resultantes da aplicação da técnica, podem ser resolvidos por pacotes comerciais onde o tempo computacional requerido é pequeno.

Conhecendo as temperaturas médias das regiões descritas na Figura 3, a composição química elementar do licor negro, as vazões de ar primário, secundário e terciário alimentado à fornalha, a vazão e a concentração do licor negro alimentado é possível prever a eficiência de redução do processo de recuperação dos sais inorgânicos. Visando otimizar este parâmetro, esta metodologia pode ser aplicada na investigação de possíveis alterações operacionais para a caldeira.

A técnica de minimização da energia livre de Gibbs não se apresentou robusta em relação à emissão de gases TRS. A grande diferença de ordem de grandeza, verificada entre os valores de concentração das demais espécies presentes no meio reacional e a concentração dos gases TRS,

inviabilizou a predição desta variável pela metodologia adotada neste trabalho.

Dando continuidade ao trabalho que objetiva propor um modelo estático para caldeiras de recuperação, se encontra em andamento no Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ o desenvolvimento de modelos empíricos que descrevem tanto a emissão de gases TRS, quanto a emissão de material particulado (cinzas) por estes equipamentos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Klabin Paraná Papéis, particularmente aos engenheiros Osvaldo Vieira, Sérgio Henrique Saavedra Martinelli e Marcos Antônio Betini, e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

Adams, T. N., 1997, "General Characteristics of Kraft Black Liquor Recovery Boilers". In: Adams, T. N. (ed), *Kraft Recovery Boilers*, 1<sup>a</sup> ed., chapter 1, Atlanta, USA, TAPPI Press.

Blasiak, W. , Tao, L., Vaclavinek, J., Lidegran, P., 1997 , "Modeling of Kraft Recovery Boiler", *Energy Convers. Mgmt*, v. 38, n. 10 –13, pp. 995-1005.

Cardoso, M., 1998, *Análise de Unidade de Recuperação do Licor Negro de Eucalipto No Processo Kraft, Avaliando Alternativas de Processamento*, Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil

Edwards, L., Shiang, N., 1986 , "Kraft recovery furnace capacity and efficiency improvement", *Nordic Pulp and Research Journal*, n. 2, pp. 18-23.

Grace, T. M., Frederick, W. J., 1997, "Char Bed Processes". In: Adams, T. N. (ed), *Kraft Recovery Boilers*, 1<sup>a</sup> ed., chapter 6, Atlanta, USA, TAPPI Press. GRACE, T. M., 1995, "A critical Review of Computer Modeling of Kraft Recovery Boilers", *TAPPI Proceeding of 1995 Engineering Conference*, pp. 897-906.

Grace, T. M., 1995, "A critical Review of Computer Modeling of Kraft Recovery Boilers", *TAPPI Proceeding of 1995 Engineering Conference*, pp. 897-906.

Grace, T. M., 1992, "Chemical Recovery Process Chemistry." In: Green, R. P., Hough, G. (eds), *Chemical Recovery in The Alkaline Pulping Processes*, 3<sup>a</sup> ed., chapter 5, Atlanta, USA, TAPPI Press.

Lisa, K., 1997, "Recovery Boiler Air Emissions". In: Adams, T. N. (ed), *Kraft Recovery Boilers*, 1<sup>a</sup> ed., chapter 8, Atlanta, USA, TAPPI Press.

Pjrud, L., Hupa, M., 1984, "Bed and furnace gas composition in recovery boilers – Advanced

equilibrium calculations”, In: *TAPPI Pulping Conference Proceedings*, TAPPI PRESS, Atlanta. *Citado por*: Hupa, M., “Recovery Boiler Chemistry”. In: Adams, T. N. (ed), *Kraft Recovery Boilers*, 1<sup>a</sup> ed., chapter 6, Atlanta, USA, TAPPI Press.

Salcudean, M., 1998, “Modelling of Industrial Processes Using Computational Fluid Dynamics”, *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 37, n. 3-4, pp. 251-263.

Shiang, N. T., 1986, *Mathematical Modeling and Simulation of Recovery Furnace*, Ph.D. Dissertation, University of Idaho, Idaho, USA.

Smith, G. C., Wrobel, C. L., Stengel, D. L., 2000, “Modeling TRS and SO<sub>2</sub> emissions from a Kraft recovery boiler using an artificial neural network”, *TAPPI Journal*, v.83, n.11, pp 69.

Smith, J. M., Van Ness, H. C., 1987, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 4<sup>a</sup> ed., Singapura, McGraw-Hill Book Company.

WinGEMS 3.0, 1996, *Manual Version 1.12 – Pacific Simulation*, Idaho, USA.