

# 14o CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO

Dias 07 a 10 de Agosto de 2001

Hotel Nacional Inn  
Campinas / SP - Brasil

## *O Processo STHR TM de Oxidação de Licor Preto Para Aumento da Capacidade Produtiva de Uma Fábrica Kraft*

*Marques, Gilberto (Ripasa S.A.)  
Mendes, Márcio (Ripasa S.A.)  
Casagrande, Márcio Antônio (Ripasa S.A.)  
Piazza, Ronieri (Ripasa S.A.)  
Passini, Reinaldo (Air Products Gases Industriais)  
Miranda, Cesar Roberto de (Air Products Gases Industriais)  
Mafud, Célio Binda (Air Products Gases Industriais)  
Mullen, Tom (Air Products and Chemicals)  
Broekhuis, Robert (Air Products and Chemicals)*



## O PROCESSO STHR™ DE OXIDAÇÃO DE LICOR PRETO PARA AUMENTO DA CAPACIDADE PRODUTIVA DE UMA FÁBRICA KRAFT

**Gilberto Marques** – Ripasa S/A – Limeira – SP – Brasil

**Márcio Mendes** – Ripasa S/A – Limeira – SP – Brasil

**Márcio Antônio Casagrande** – Ripasa S/A – Limeira – SP – Brasil

**Ronieri Piazza** – Ripasa S/A – Limeira – SP – Brasil

**Reinaldo Passini** – Air Products Gases Industriais – São Paulo – SP – Brasil

**Cesar Roberto de Miranda** – Air Products Gases Industriais – São Paulo – SP – Brasil

**Célio Binda Mafud** – Air Products Gases Industriais – São Paulo – SP – Brasil

**Tom Mullen** – Air Products and Chemicals – Allentown – PA – USA

**Robert Broekhuis** – Air Products and Chemicals – Allentown – PA – USA

**Resumo** – A produção das fábricas Kraft é normalmente limitada pela capacidade de processar licor preto através do ciclo de recuperação. O gargalo mais comum é a capacidade de queima de licor na caldeira de recuperação.

O processo STHR™ (Super Total Heat Recovery) da Air Products, implementado entre a evaporação de múltiplos efeitos e o concentrador, tem como propósito aumentar a capacidade produtiva da fábrica, através da oxidação do licor preto com oxigênio. Neste processo o oxigênio reage exotermicamente com o sulfeto de sódio e a matéria orgânica do licor preto produzindo tiosulfato de sódio e ácidos orgânicos. A energia gerada na reação é reaproveitada na forma de vapor para o aquecimento da água desmineralizada de alimentação das caldeiras. Após o processamento no sistema STHR™, o licor está mais concentrado e com menor poder calorífico, permitindo maior fluxo de queima para uma mesma geração de vapor na caldeira. A maior concentração de sólidos do licor permite a redução de vapor vivo no sistema de evaporação e no concentrador, além de proporcionar economia de vapor no desaerador, pela maior temperatura de entrada da água desmineralizada. Os resultados da implantação do sistema STHR™ na Ripasa demonstram um aumento de produção de celulose da ordem de 3,0%, além de uma economia de vapor na fábrica de 165 t/dia. Uma revisão dos resultados desta nova aplicação no sistema de recuperação da Ripasa são apresentados a seguir.

**Summary** – The production capacity of most Kraft mills is normally limited by the ability to process black liquor through the recovery cycle. The most common bottleneck is the capacity of firing black liquor in the recovery boiler.

Air Products Super Total Heat Recovery (STHR™) black liquor oxidation process was implemented between the evaporator set and the concentrator to increase the capacity of the mill's recovery system, through the oxidation of the black liquor with oxygen. In the STHR™ process oxygen reacts exothermically with Na<sub>2</sub>S and organic material in the black liquor producing Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and organic acids. The energy released is recovered as a vapor which heats boiler feedwater. After being processed through the STHR™ system, the black liquor has lower water content and lower heating value, which allows a higher black liquor flow to fire keeping the same steam production in the recovery boiler. The higher solids concentration of the black liquor reduces the use of live steam in the concentrator as well as in the evaporator set and steam savings in the deaerator by the higher boiler feedwater temperature. The results of the implementation of the STHR™ system at Ripasa demonstrated a production increase about 3,0 % and mill's steam savings of approximately 165 tpd. A revision of the results are presented as follows.

**palavras-chave:** licor preto, concentrador, evaporação, vapor, oxidação, caldeira de recuperação, condensador.

## 1. INTRODUÇÃO

A capacidade das caldeiras de recuperação da Ripasa é limitada pelas incrustações no banco de tubos, circuito de água e geração de vapor. As incrustações estão associadas com o arraste das gotículas de licor preto e a temperatura dos gases admitidos nas superfícies superiores de transferência de calor nas caldeiras. A deposição nos tubos ocorre quando a temperatura das partículas arrastadas está acima da temperatura de "aderência". Quando as partículas tocam os tubos de vapor resfriam a superfície. O depósito é normalmente removido por sopragem e limpeza periódica manual.

O trem de evaporação da Ripasa consiste de 5 efeitos do tipo LTV. O licor proveniente da pré-  
evaporação a 14-15% de sólidos é bombeado dos tanques de licor fraco para o 4º efeito seguindo a seqüência 4-5-4-3-2-1B-1A. Vapor vivo a uma pressão absoluta de 4,1 kgf/cm<sup>2</sup> entra nos corpos dos efeitos 1A e 1B que constituem um único efeito dividido em dois corpos. A concentração de sólidos na saída da evaporação fica ao redor de 43-45%. Os gases não condensáveis são arrastados por ejetores para serem queimados no forno de cal.

O concentrador de sólidos de fabricação Ripasa é do tipo cristalizador com três lados com trocadores de calor horizontais para cada lado. O vapor vivo entra nos trocadores de calor fornecendo a energia para a evaporação. O licor entra no primeiro lado com concentração de sólidos ao redor de 43-45% e sai do terceiro lado com 62-63% de sólidos seguindo para os tanques de estocagem de licor concentrado, tanques de mistura e finalmente para queima nas caldeiras.

A Ripasa queima o licor preto com 63-65% de concentração de sólidos em duas caldeiras de recuperação Gotaverken com capacidade nominal de 330 tss/dia cada uma, que atualmente queimam aproximadamente 530 tss/dia.

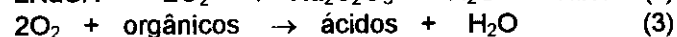
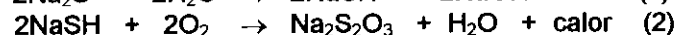
O processo **STHR™** (Super Total Heat Recovery) é uma tecnologia patenteada de oxidação de licor preto o qual recupera o calor gerado na reação de oxidação. O oxigênio reage com o Na<sub>2</sub>S presente no licor preto, incrementando a temperatura do mesmo, convertendo este calor em vapor que pode ser reutilizado. Como resultado, a demanda de vapor na área de recuperação é reduzida numa proporção equivalente à energia produzida no processo **STHR™**.

A oxidação do licor preto para as caldeiras de recuperação diminui o poder calorífico do mesmo e adiciona oxigênio ao licor, criando condições para a redução de geração de calor na fornalha, redução da temperatura do gás nas superfícies de transferência de calor, redução das necessidades do ar de combustão, e ainda, diminuindo a velocidade do gás na caldeira. O resultado é um aumento na capacidade das caldeiras de recuperação. Este efeito foi notado por "Connaghan" onde um aumento de 5 % na capacidade de sólidos da caldeira de recuperação foi documentado nas indústrias Crestbrook Forest, quando um sistema de oxidação de licor preto a ar foi instalado.

O aumento percentual na capacidade foi calculado assumindo que a geração de vapor na caldeira irá permanecer constante.

Inicialmente, a oxidação de licor preto foi desenvolvida pelas fábricas kraft para controle de perdas de enxofre no ciclo de recuperação. Nos últimos anos o processo de oxidação de licor preto tem sido empregado na tarefa de controle de odor pela redução das emissões de TRS em caldeiras de recuperação com evaporação de contato direto.

As reações de oxidação do licor ocorrem em etapas descritas a seguir:



O processo STHR<sup>TM</sup> foi instalado na Ripasa de forma pioneira, sendo a primeira instalação comercial no mundo à utilizar a oxidação de licor preto com oxigênio puro com o objetivo de aumento de capacidade produtiva.

## 2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO STHR<sup>TM</sup>

O sistema está instalado entre os tanques de licor preto forte e o concentrador. Uma bomba recalca licor preto dos tanques de estocagem de licor forte para o reator STHR<sup>TM</sup> a uma determinada pressão para vencer a perda de carga através do reator, e ainda, mantê-la alta o suficiente para evitar o "flasheamento" do licor dentro do reator durante a reação.

O licor preto e o oxigênio molecular são misturados por difusores (instalados na entrada do reator), visando promover uma alta eficiência de reação. Estes equipamentos permitem a injeção de oxigênio no licor preto na forma de pequenas bolhas, visando uma boa mistura e com isso garantir as condições adequadas de transferência de massa em um regime turbulento de vazão de licor preto. Além dos difusores, o reator é projetado para garantir as condições de vazão, velocidade e tempo de residência ideais para a reação completa do oxigênio com o licor preto.

O oxigênio molecular reage com o Na<sub>2</sub>S presente no licor preto, reação esta altamente exotérmica, incrementando a temperatura do mesmo e convertendo parte deste calor em vapor que é reutilizado. A corrente de vapor segue para o condensador, aproveitando a energia térmica desprendida durante a reação de oxidação do licor, para o aquecimento da água desmineralizada de reposição das caldeiras que passa pelos desaeradores. Como resultado, o consumo de vapor específico da evaporação, concentrador e desaerador reduz numa proporção equivalente à energia produzida no processo STHR<sup>TM</sup>.

Os gases não condensados do sistema STHR<sup>TM</sup> são enviados para o sistema de coleta de gases diluídos que são queimados na caldeira de Biomassa.

O condensado coletado no trocador de calor do STHR<sup>TM</sup> é transferido para o sistema existente de condensado secundário da evaporação. Um sistema supervisor fornece todo o sequenciamento e intertravamento seguro para o sistema STHR<sup>TM</sup>, executando a estratégia de controle. Este é constituído de um computador principal, uma interface de operação e um "rack" com sistema remoto I/O (entrada/saída).

A figura 1 representa o fluxograma esquemático e a localização do reator STHR<sup>TM</sup> no sistema de evaporação/concentração de sólidos da Ripasa.

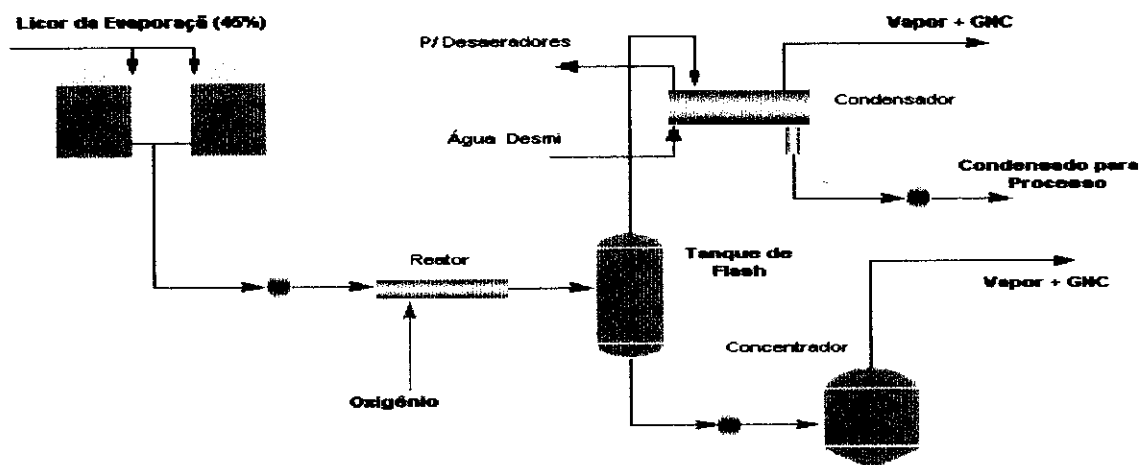


Figura 1. Fluxograma esquemático do sistema STHR<sup>TM</sup>.

### 3. RESULTADOS

O sistema STHR™ foi implantado no ano 2000 na Ripasa. Para a avaliação dos resultados obtidos com a implantação do sistema STHR™ foi utilizado o ano de 1999 como referencial comparativo. O período utilizado para a avaliação de desempenho do STHR™ foi o ano 2000. Tanto no período de referência como no de avaliação, foram tomados como base os 9 meses anteriores a parada geral da fábrica, procurando desta forma reproduzir condições bastante similares de operação das caldeiras de recuperação. Os resultados são expressos em função da produção de celulose.

Todos os dados de operação foram coletados no sistema Hast da Ripasa, bem como, os relatórios de produção das áreas de Recuperação e Utilidades e também do sistema supervisorio de controle do STHR™.

No trem de evaporação, a nova condição operacional foi atingida rapidamente após a partida do sistema. A vazão de licor pela evaporação foi aumentada, gerando um pequeno aumento na demanda de vapor, e desta forma, uma nova condição no teor de sólidos de saída da evaporação foi atingida.

No início dos testes foram observadas variações na concentração de sólidos no licor de saída do concentrador. Em seguida, foi feita uma experiência na operação das caldeiras em concentrações de sólidos entre 65 e 66%, entretanto, surgiram dificuldades operacionais da operação nestas concentrações mais elevadas, especialmente devidas ao bombeamento do licor para queima após os tanques de mistura, havendo ainda uma deficiência na temperatura ideal para queima do licor na caldeira. O ponto de operação ideal no concentrador foi encontrado com a redução do vapor vivo para os trocadores dos lados de entrada e transferência de licor no concentrador, mantendo-se as condições de concentração de sólidos equivalentes às anteriormente usadas sem o sistema STHR™.

**Operação do reator.** No que tange a operação do reator, houve, no início, indicações de baixa eficiência de oxidação do sulfeto de sódio, o que não se justificava, em função do aumento de temperatura do licor preto e o calor gerado pela reação, os quais indicavam que todo o oxigênio estava efetivamente reagindo. Além disso, a monitoração do oxigênio residual nos gases de exaustão não mostrava sobre deste reagente. Através de investigação do método analítico até então empregado para análise de  $\text{Na}_2\text{S}$  em licor preto foi possível detectar que este não era o método adequado. A metodologia correta e que passou a ser utilizada para análises de licor preto é a TAPPI T625 cm-85 "Analysis of soda and sulfate black liquor". Com a adoção da metodologia correta ficou evidenciada uma eficiência de reação maior que 98% de conversão do  $\text{Na}_2\text{S}$  para  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Outro aspecto bastante relevante foi a questão da incrustação e depósitos no reator, fato ocorrido principalmente com vazões de oxigênio superiores a 800 m<sup>3</sup>/h. Estas incrustações foram investigadas e caracterizadas basicamente como formação de carbonatos e oxalatos de cálcio, compostos insolúveis em água que precipitam nas paredes do tubo do reator afetando sua performance. Este fato está diretamente ligado a concentração de carbonato no licor preto da Ripasa. Na prática o que se verificou foi a impossibilidade em manter a estabilidade operacional do sistema ao longo da campanha em termos de vazão de licor preto e oxigênio pelo reator e conseqüentemente deficiência de oxidação. A incrustação no reator aumenta a perda de carga no sistema e desta forma faz-se necessária, com freqüência mensal, a realização de hidrojateamento.

**Aumento de Produção.** O ponto mais relevante na implantação deste sistema na Ripasa foi sem dúvida a comprovação do incremento de produção de celulose. A determinação do aumento de produção foi feita por meio dos apontamentos da Ripasa de produção total de celulose pelas horas efetivamente trabalhadas da fábrica. Este forma de avaliação foi acordada como a maneira mais clara para a constatação do aumento de produção. A tabela 1 abaixo mostra as médias de produção diária de celulose mês a mês durante o período de referência, e a tabela 2 as médias de produção diária de celulose durante o período de avaliação.

Tabela 1. Produção de celulose – Período de referência.

<b>Período de Referência (Ano 1999)</b>	<b>Produção mensal (ADt/mês)</b>	<b>Dias produtivos (dias)</b>	<b>Produção diária (ADt/dia)</b>
Março	24.889	29,4	846,56
Abril	22.329	26,4	845,80
Maio	26.509	30,6	866,31
Junho	25.570	29,4	869,73
Julho	25.426	29,8	853,22
Agosto	25.703	29,9	859,63
Setembro	25.185	29,3	859,56
Outubro	26.482	30,3	873,99
Novembro	20.267	23,7	855,15
<b>Total</b>	<b>222.360</b>	<b>258,8</b>	<b>7.729,95</b>
<b>Média</b>	<b>24.706,67</b>	<b>28,76</b>	

Tabela 2. Produção de celulose com a implantação do sistema STHR<sup>TM</sup> – Período de avaliação.

<b>Período de Referência (Ano 2000)</b>	<b>Produção mensal (ADt/mês)</b>	<b>Dias produtivos (dias)</b>	<b>Produção diária (ADt/dia)</b>
Janeiro	26.741	30,1	888,41
Fevereiro	24.807	27,9	889,14
Março	24.490	27,8	880,94
Abril	25.709	29,1	883,47
Maio	26.416	30,3	871,82
Junho	25.216	28,6	881,68
Julho	26.785	30,2	886,92
Agosto	26.570	30,1	882,72
Setembro	21.203	23,6	898,43
<b>Total</b>	<b>227.937</b>	<b>267,7</b>	<b>7.963,52</b>
<b>Média</b>	<b>26.326,33</b>	<b>28,63</b>	

A figura abaixo ilustra a evolução da produção de celulose nos últimos 3 anos na Ripasa, ficando evidente a diferença devido a implantação do processo STHR<sup>TM</sup>.

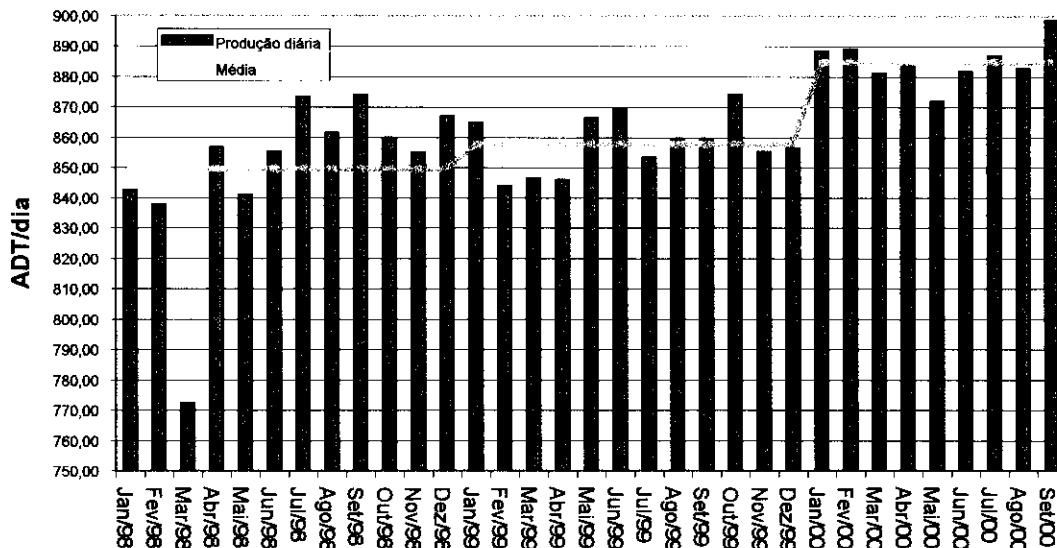


Figura 2. Evolução da produção de celulose nos anos de 1998, 1999 e 2000.

Pela figura acima vemos que o crescimento da produção de celulose entre os anos de 1998 e 1999 é de apenas 0,9% ou 8 ADT/dia adicionais. Com a implantação do sistema STHR<sup>TM</sup> no ano 2000 fica evidente o melhor desempenho da produção de celulose da fábrica resultando em 3,1% de aumento de produção que é traduzido em 27 ADT/dia adicionais. O gráfico abaixo documenta a relação de toneladas adicionais de celulose por toneladas de oxigênio consumido. O gráfico representa o potencial do sistema STHR<sup>TM</sup> para uma caldeira limitada na geração de vapor. A relação prevista de celulose/oxigênio era 1:1, a relação atual com a implantação do sistema foi de 1,3:1 (t celulose/t oxigênio).

Celulose adicional por Oxigênio consumido

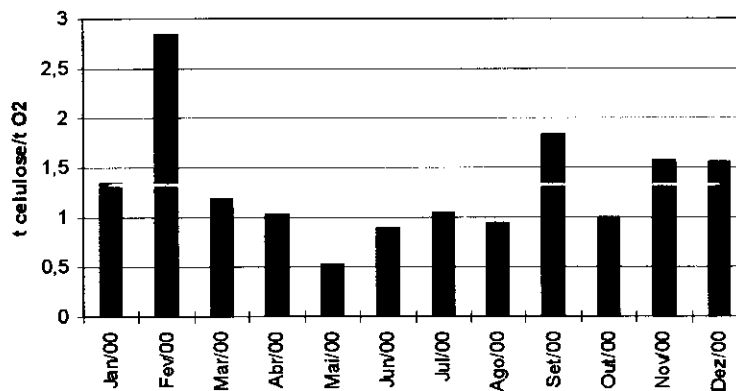


Figura 3. Relação entre celulose adicional produzida por oxigênio consumido.

**Produção de vapor nas caldeiras de recuperação.** A tabela 3 mostra a relação da produção de vapor nas caldeiras de recuperação e a produção de celulose no período de referência e a tabela 4 mostra a relação da produção de vapor nas caldeiras de recuperação e a produção de celulose no período de avaliação.

Tabela 3. Produção de vapor nas caldeiras de recuperação durante o período de Referência (Março à Novembro/1999).

<b>Período de Referência</b>	<b>CRA (t/h)</b>	<b>CRB (t/h)</b>	<b>Celulose (ADt/h)</b>	<b>Relação (t<sub>vapor</sub>/ADt)</b>
Março	69,8	71,2	35,27	4,00
Abril	62,2	66,4	35,24	3,65
Maio	71,5	70,5	36,10	3,93
Junho	74,0	72,0	36,24	4,03
Julho	72,1	70,0	35,55	4,00
Agosto	71,9	70,3	35,82	3,97
Setembro	73,7	71,2	35,81	4,05
Outubro	71,7	72,3	36,42	3,95
Novembro	60,3	60,7	35,63	3,40
<b>Média</b>	<b>69,69</b>	<b>69,40</b>	<b>36,79</b>	

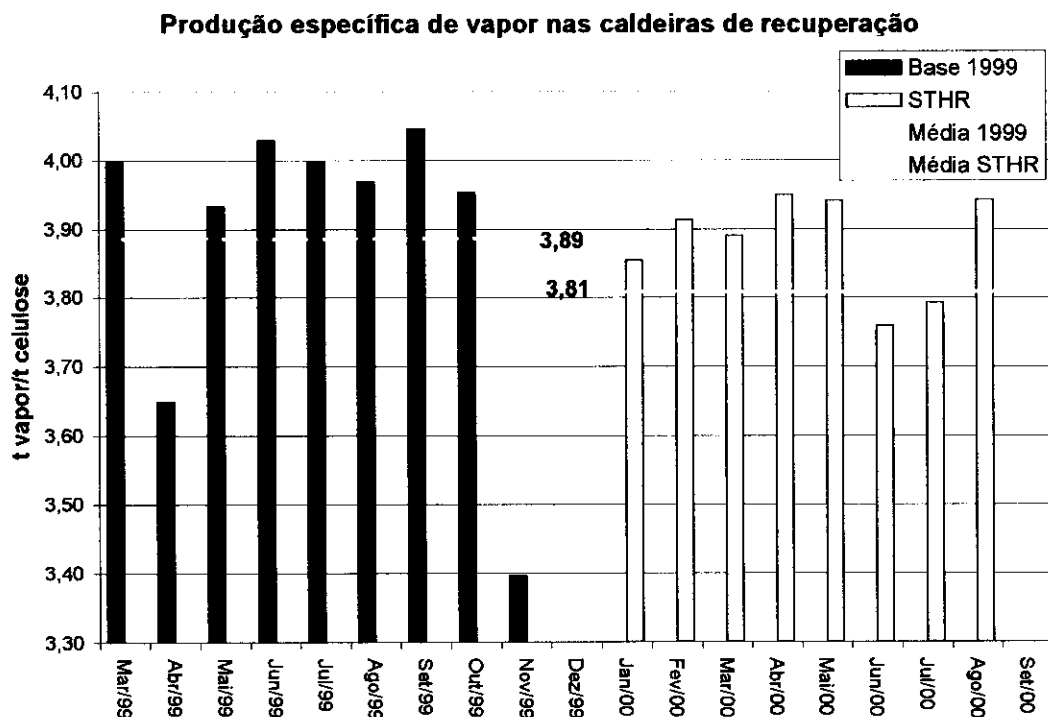
Tabela 4. Produção de vapor nas caldeiras de recuperação durante o período de Avaliação (Janeiro à Setembro/2000).

<b>Período de Avaliação</b>	<b>CRA (t/h)</b>	<b>CRB (t/h)</b>	<b>Celulose (ADt/h)</b>	<b>Relação (t<sub>vapor</sub>/ADt)</b>
Janeiro	71,7	71,0	37,02	3,85
Fevereiro	73,0	72,0	37,05	3,91
Março	70,8	70,8	36,40	3,89
Abril	73,5	71,9	36,81	3,95
Maio	72,6	70,6	36,33	3,94
Junho	69,6	68,5	36,74	3,76
Julho	69,9	70,3	36,96	3,79
Agosto	72,0	73,0	36,78	3,94
Setembro	60,3	60,6	37,43	3,23
<b>Média</b>	<b>70,38</b>	<b>69,86</b>	<b>36,84</b>	

A figura 4, a seguir, mostra a comparação da produção de vapor nas caldeiras de recuperação nos períodos de referência e avaliação. A produção específica de vapor das caldeiras foi reduzida em aproximadamente 2,0%. Observamos que as produções de vapor nos períodos de referência e de avaliação estão equivalentes, porém, com o aumento da produção de celulose, a produção de vapor específica reduz. É possível que as caldeiras pudessem ser mais exigidas e desta forma não haveria a queda aqui apresentada de produção de vapor no último mês de campanha, entretanto, prevaleceu uma atitude conservadora e responsável por parte do grupo operacional da Ripasa monitorando a queima, visando garantir o cumprimento da campanha.



Durante o período de ajuste operacional, foram observadas algumas ocorrências de apagamento parcial e/ou encostamento de camada, e também um aumento do arraste nas duas caldeiras de recuperação. Este tipo de ocorrência era uma preocupação no início dos testes. As vazões de ar primário e secundário foram alteradas de forma a adequar as novas condições do licor para queima, assim, a vazão de ar primário foi aumentada e a de ar secundário diminuída, mantendo-se o mesmo fluxo total de ar, e ainda, foi trocado o bico do queimador para um diâmetro maior. Com estas modificações a operação das caldeiras voltou às mesmas condições anteriores de arraste e altura de camada. Na comparação dos tempos de campanha das duas caldeiras não foram observadas variações, porém, a queima de sólidos aumentou em aproximadamente 3%.



**Figura 4.** Relação de produção de vapor e celulose nos períodos de Referência e Avaliação.

**Economia de vapor.** A tabela 5 apresenta o balanço dos consumos específicos de vapor vivo na evaporação de múltiplos efeitos, no concentrador e no desaerador. A energia gerada na oxidação do licor preto com oxigênio e convertida em vapor no tanque de flash, propiciou o aumento de sólidos do licor para o concentrador e o aquecimento da água desmineralizada de alimentação das caldeiras, reduzindo desta forma as necessidades de vapor vivo nestes equipamentos. Na evaporação, foi possível o aumento da vazão de licor preto mantendo-se praticamente o mesmo consumo de vapor com alteração do perfil de sólidos através da evaporação, sólidos estes que em função da nova condição passaram a ser aproximadamente 2 a 3 pontos percentuais menores na saída do 1º efeito. A concentração de sólidos na saída do concentrador foi mantida constante em 62%. O sistema STHR™ permitiu o aumento de 3 a 4 pontos percentuais no teor de sólidos após o tanque de "flash". A tabela abaixo mostra a disponibilidade de vapor na área de recuperação já descontando a redução de geração de vapor nas caldeiras de recuperação e a economia propiciada por tonelada de celulose produzida.

Tabela 5. Consumo específico de vapor vivo na evaporação, concentrador e desaerador nos períodos de Referência e Avaliação.

	<b>Referência</b>	<b>Avaliação</b>
<b>Geração de Vapor nas CR's (t/ADt)</b>	<b>3,886</b>	<b>3,808</b>
<b>Consumo de Vapor (t/ADt)</b>		
Evaporação	0,964	0,958
Concentrador	0,716	0,553
Desaerador	0,335	0,240
<b>Total</b>	<b>2,015</b>	<b>1,751</b>
<b>Vapor Disponível (t/ADt)</b>		
	<b>1,871</b>	<b>2,057</b>
<b>Variação (t/ADT)</b>	-	1,018
<b>Economia (R\$/ADt)</b>	-	2,082

A figura 5 abaixo ilustra uma redução no consumo específico de vapor na evaporação. A vazão de vapor vivo para a evaporação no período de referência era de 34,5 t/h e no período de avaliação de 35,3 t/h, representando um aumento de 0,8 t/h. Entretanto, a produção de celulose no período de referência era de 858 ADT/dia o que confere a relação específica de 0,964 t vapor/t celulose, enquanto no período de avaliação, a produção de celulose foi de 887 ADT/dia, resultando na relação de 0,958 t vapor/t celulose, o que significou uma redução de consumo específico de 0,6%.

#### Consumo específico de vapor na evaporação

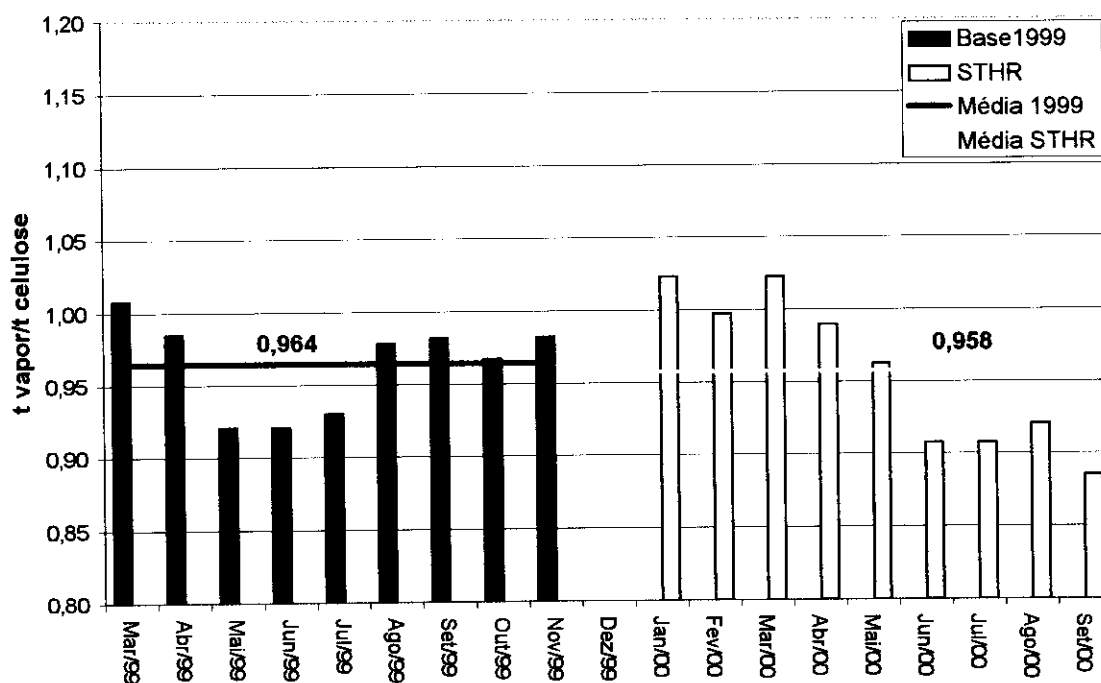
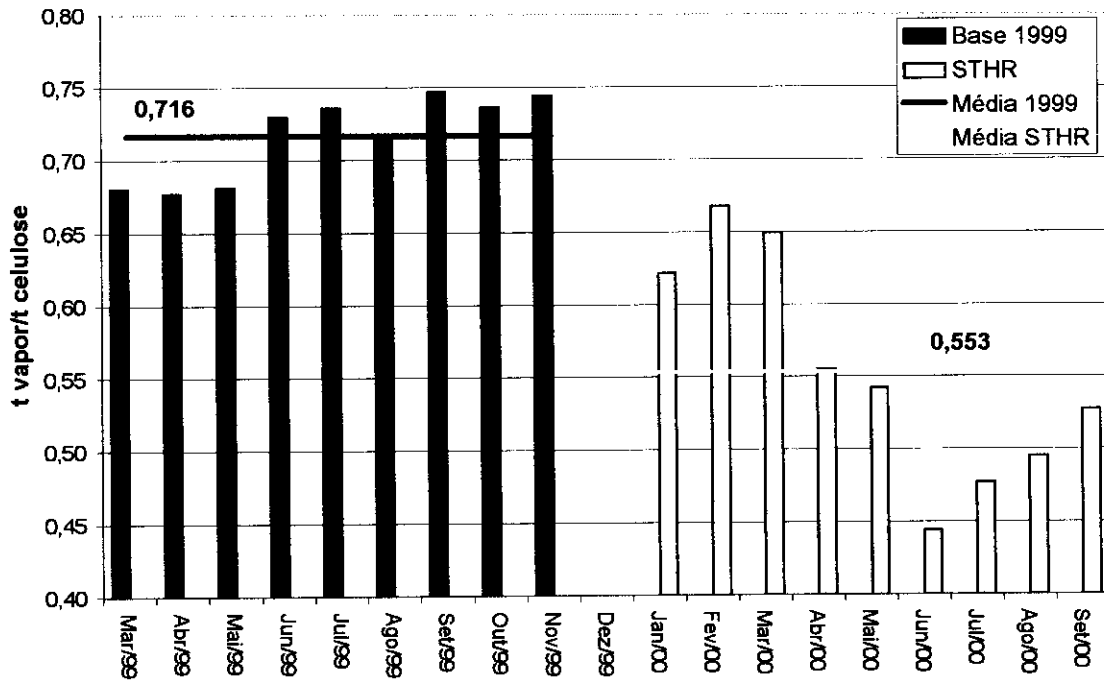


Figura 5. Redução de consumo específico de vapor vivo na evaporação de múltiplos efeitos nos períodos de Referência e Avaliação.

A figura 6 mostra a redução no consumo específico de vapor do concentrador. Durante os meses de Janeiro a Março de 2000, referente ao período de avaliação, a redução de consumo de vapor foi menor que o esperado em função dos ajustes operacionais ocorridos nesta fase. Durante este período a concentração de sólidos de saída do concentrador foi maior que o normal. A redução média no consumo específico de vapor no concentrador foi de 23%.

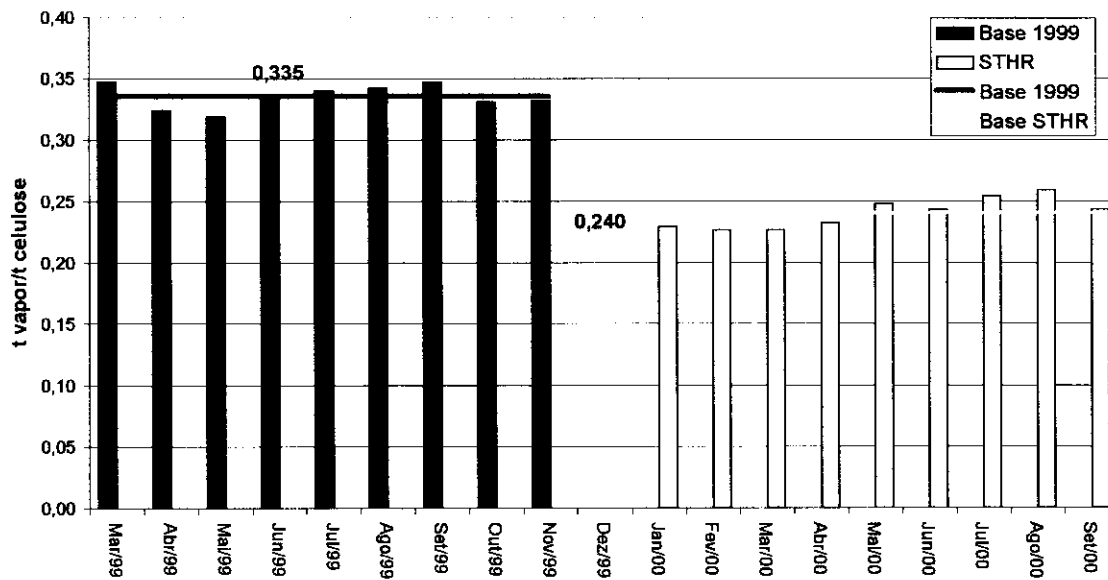
**Consumo específico de vapor no concentrador**



**Figura 6.** Redução de consumo específico de vapor vivo no concentrador nos períodos de Referência e Avaliação.

Na figura abaixo observamos que o consumo específico de vapor vivo necessário para o aquecimento da água desmineralizada foi reduzido em 28%. Esta redução foi afetada pelas flutuações de vazão da água desmi para o condensador do sistema STHR™. Caso esta vazão fosse constante poderíamos ter obtido uma redução ainda maior.

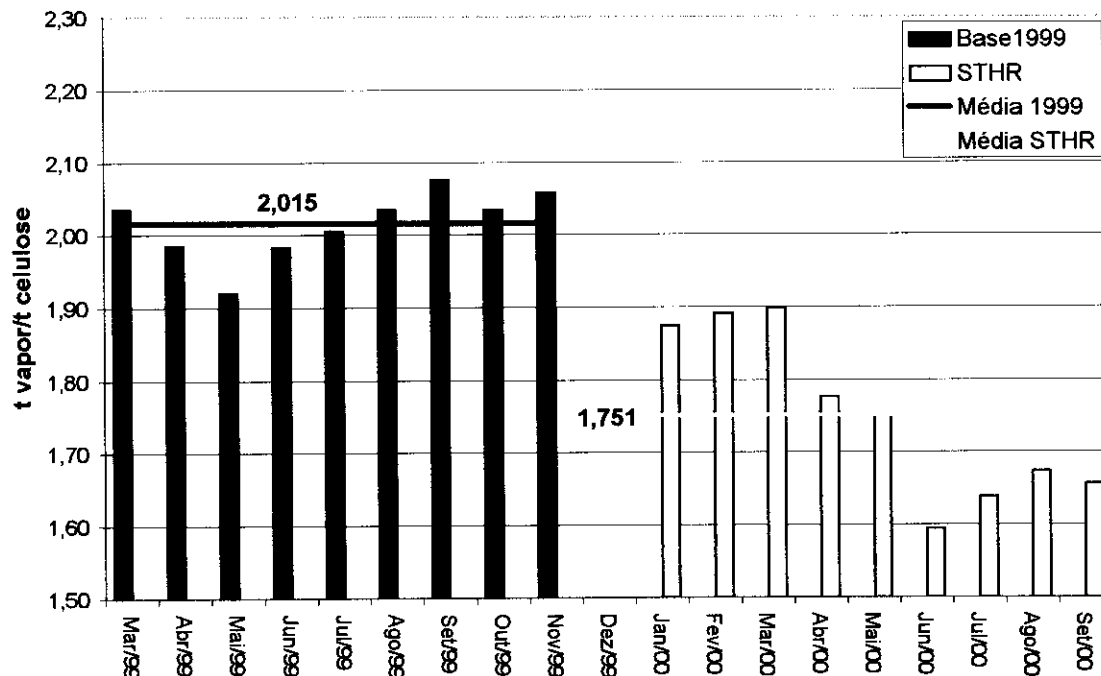
**Consumo específico de vapor no desaerador**



**Figura 7.** Redução de consumo específico de vapor vivo no desaerador nos períodos de Referência e Avaliação.

A figura, a seguir, ilustra a redução total no consumo específico de vapor na evaporação, concentrador e desaerador de 13% com a adoção do sistema STHR™.

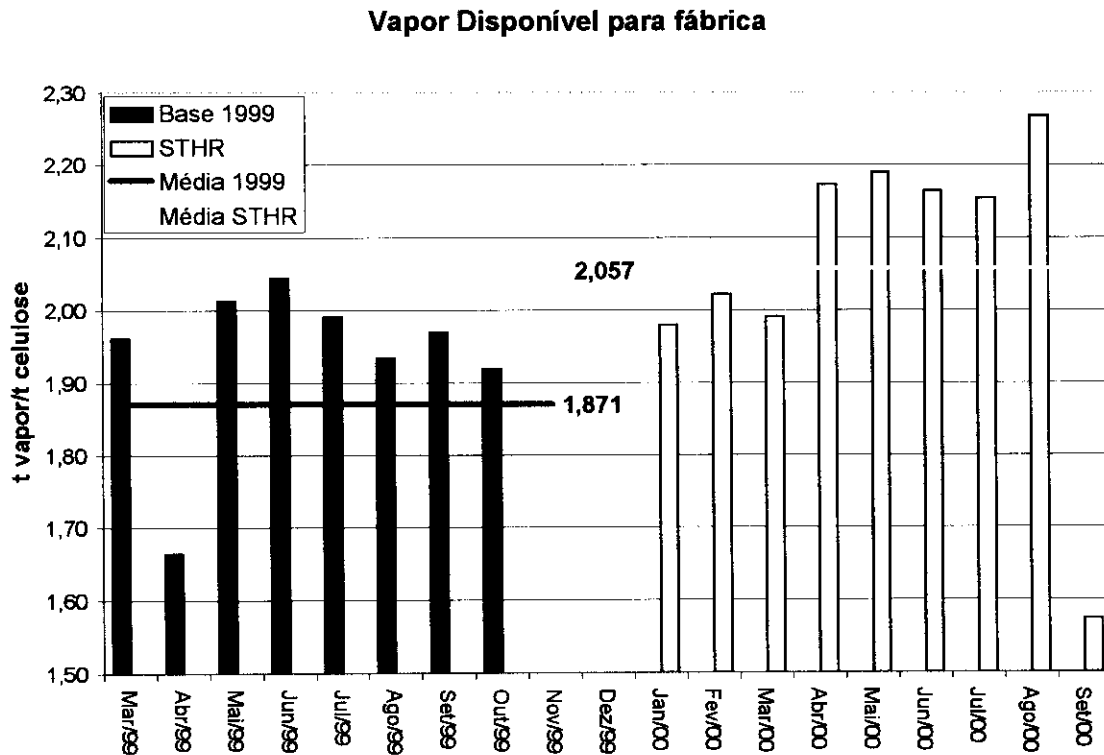
**Consumo específico de vapor na Evaporação/Concentrador/Desaerador**



**Figura 8.** Redução total de consumo específico de vapor vivo no sistema de evaporação, concentrador e desaerador nos períodos de Referência e Avaliação.

A análise da figura 8 mostra claramente a redução significativa de vapor vivo no sistema de evaporação de múltiplos efeitos, concentrador e desaerador, ficando demonstrado o efeito de reaproveitamento da energia gerada no processo. Não houve mudança de operação no trem de evaporação com a entrada do sistema STHR<sup>TM</sup>, apenas o aumento de vazão foi propiciado em função da concentração de sólidos mais alta após o tanque de "flash" do STHR<sup>TM</sup>. No concentrador a mudança operacional foi conseguida gradualmente à medida que o processo entrou em linha. Com a concentração de sólidos no licor de saída do STHR<sup>TM</sup> maior foi possível a redução de vapor vivo no concentrador. No desaerador, a economia se deve ao fato do incremento da temperatura da água desmineralizada no sistema de condensação dos gases do STHR<sup>TM</sup>. O aumento da temperatura da água conseguido na entrada do desaerador foi de aproximadamente 30 °C, reduzindo desta forma as necessidades de vapor vivo.

A figura 9 representa o balanço de vapor final disponível na área de recuperação. A implantação do sistema STHR<sup>TM</sup> proporcionou um aumento da produção específica de vapor na área de recuperação da ordem de 10%. Em termos absolutos o ganho líquido foi de 165 toneladas por dia, impactando na redução direta do consumo de óleo combustível da caldeira de força, fazendo com que a economia energética praticamente subsidiasse o oxigênio consumido no processo.



**Figura 9.** Vapor total disponível nos períodos de Referência e Avaliação.

**Energia Elétrica.** As bombas novas que fazem parte do sistema STHR™ também foram consideradas na análise do consumo adicional de energia elétrica para a Ripasa. São duas bombas que fazem o trabalho de bombeamento do licor para o reator e para o concentrador, além da bomba que recalca o condensado gerado do trocador de calor do sistema STHR™ para o sistema de condensado da Ripasa. Como pode ser observado na tabela 6 abaixo, a parcela de energia elétrica tem um impacto pequeno no custo de operação do sistema.

Tabela 4. Consumo específico de energia elétrica com a operação do sistema STHR™.

	Potência (cv)	Consumo (kWh/Ano)	Custo (R\$/Ano)	Custo (R\$/ADt)
<b>Total</b>	<b>161</b>	<b>994.798</b>	<b>64.662,00</b>	<b>0,21</b>

**Emissões de TRS.** O uso da oxidação de licor preto é um método provado para redução de emissões de TRS das caldeiras de recuperação de contato direto. Ar e oxigênio tem sido utilizados em diversos tipos de sistemas. Muitos destes não são capazes de recuperar o calor gerado pela reação de oxidação. Inicialmente, a oxidação de licor preto foi desenvolvida pelas fábricas kraft para controle de perdas de enxofre no ciclo de recuperação. Nos últimos anos o processo de oxidação tem sido empregado na tarefa de controle de odor pela redução das emissões de TRS das caldeiras de recuperação de contato direto. Enquanto alguns dos compostos que representam TRS podem ser formados na caldeira, a maioria (principalmente H<sub>2</sub>S) é gerada pelo contato direto dos gases de exaustão da caldeira com o sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) presente no licor preto. O sistema STHR™ foi pioneiro na Ripasa em uma caldeira “Low Odor” objetivando o aumento de capacidade produtiva, adicionalmente, as taxas de emissões de TRS das caldeiras de recuperação, conforme demonstrado nas figuras 10 e 11, mostraram uma redução de aproximadamente 18% na caldeira A e 32% na caldeira B.

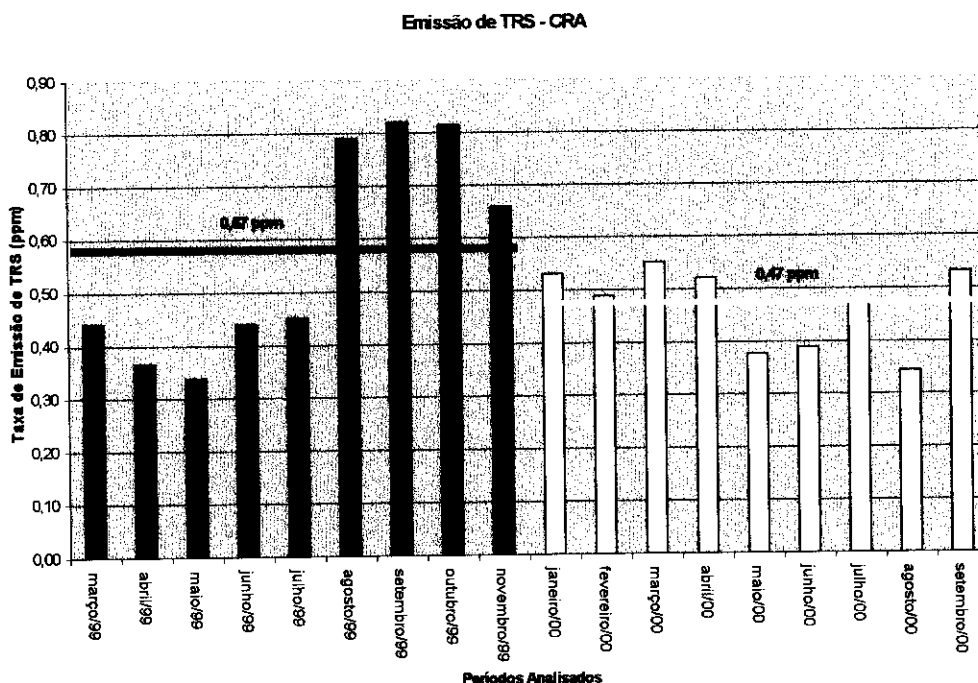
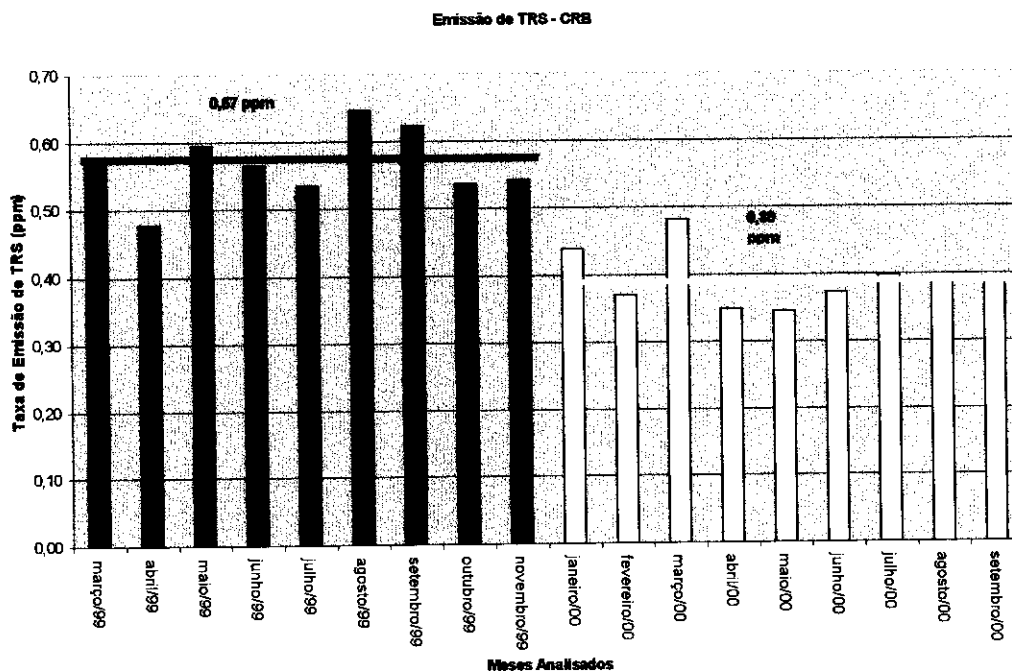


Figura 10. Comparativo entre as emissões de TRS da caldeira de recuperação A nos períodos de Referência e Avaliação.



**Figura 11.** Comparativo entre as emissões de TRS da caldeira de recuperação B nos períodos de Referência e Avaliação.

#### 4. ANÁLISE ECONÔMICA

Para a avaliação dos resultados obtidos com a implantação do sistema STHR<sup>TM</sup> na Ripasa foi utilizado o período de 1999 como referencial comparativo. O período utilizado para a avaliação de desempenho do STHR<sup>TM</sup> foi o ano 2000. Tanto no período de referência como no de avaliação, foram tomados como base os 9 meses anteriores a parada geral da fábrica, procurando desta forma reproduzir situações bastante similares de operação das caldeiras de recuperação. Os resultados da implantação do processo STHR<sup>TM</sup> na Ripasa estão demonstrados na tabela abaixo onde são comparados os resultados esperados no estudo preliminar para implantação do sistema e os resultados efetivamente conseguidos.

**Tabela 7.** Quadro comparativo da implantação do sistema STHR<sup>TM</sup>.

	<b>Estudo Preliminar</b>		<b>Real</b>
	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	
Percentual de aumento (%)	3,0	5,0	3,05
Ganho de Produção (Adt/Ano)	8.760	14.600	9.100
Ganho Anual (US\$)	1,028,000	2,625,000	3,835,161
Tonelada de Celulose (US\$/ADt)	425,00	425,00	580,00 (*)
Tempo de Retorno (meses)	17	7	3,8

(\*) Dólar base R\$ 1,95/ US\$ 1,00 de Março/01

O ganho financeiro real com a utilização do processo STHR™ na Ripasa foi superior ao melhor resultado no estudo inicial de implantação do sistema. Isto se deve preponderantemente a alta do preço da celulose no mercado mundial, o que influenciou de maneira bastante positiva os resultados. Além disto, o consumo de oxigênio para o processo foi inferior ao previsto, o que contribuiu para um melhor resultado econômico.

## 5. CONCLUSÕES

O processo STHR™ mostrou-se viável técnica e economicamente dentro do processo produtivo da Ripasa facultando um aumento da queima de licor nas caldeiras de recuperação e desta forma permitindo o aumento de produção de celulose, mais os ganhos adicionais de energia que foram demonstrados neste trabalho. O processo opera de forma integrada não significando maior carga de responsabilidade para o operador. O processo STHR™ permitiu um aumento de produção de celulose de 27 ADT/dia para um consumo médio de 24 t/dia de oxigênio, propiciou um aumento líquido na área de recuperação de 165 t/dia de vapor disponível para a fábrica. A taxa de incrustação nas caldeiras não foi agravada com a maior queima de sólidos proporcionada pelo sistema STHR™. O sistema ainda apresentou reduções significativas nas emissões de TRS da caldeiras de recuperação, desta forma propiciando uma maior adequação às exigências de meio ambiente. O capital investido para a implantação do sistema STHR™ teve seu retorno em aproximadamente 4 meses após a partida do sistema.

## AGRADECIMENTOS

A implantação do processo STHR™ na Ripasa foi uma conseqüência do engajamento de toda a equipe de ambas empresas, desde o pessoal de engenharia, operadores, instrumentação, manutenção, elétrica que deram todo o suporte necessário e demonstração de comprometimento para o sucesso do processo. Agradecemos também aos Srs. Tom Mullen e Robert Broekhuis da APCI que juntamente com a equipe proporcionaram excelente suporte técnico.

## 6. BIBLIOGRAFIA

ADAMS, T, ED, Kraft Recovery Boilers - TAPPI PRESS – Atlanta – GA , p 71 (1997).

MULLEN, W. T.; MAGNOTTA, V ; ZIELINSKI, J. ; PORTER, J., Oxidative heat treatment for increasing recovery boiler capacity: Concept & initial in-mill pilot evaluation. In: *Proceedings of the Recovery Conference*, 33-44 – TAPPI - Canada – 1999.

CONNAGHAN, C. L.; FENNER, G. E. 1976, Strong Black liquor oxidation, its effects on mill operations and H<sub>2</sub>S emissions. *Pulp and Paper Canada*, March 1976.

MARQUES, G.; CASAGRANDE, M.; MENDES, M. L. D.; PASSINI, R.; MULLEN, W. T., Oxidação de licor preto forte, 9º Seminário de Recuperação e Utilidades – ABTCP – Maio 2000.

PIAZZA, R.; CASAGRANDE, M.; PASSINI, R.; MULLEN, W. T., Relatório Interno Final do Projeto STHR - Ripasa. Março 2001.

MULLEN, W. T.; MAGNOTTA, V. L., Processo aperfeiçoado para a recuperação de produtos químicos da polpação de licor preto Kraft e processo para controlar a viscosidade do licor preto Kraft. Patente nº PI 9402120-1 A – Air Products and Chemicals, Inc., Maio 1995.



---

## O PROCESSO STHR™ DE OXIDAÇÃO DE LICOR PRETO PARA AUMENTO DA CAPACIDADE PRODUTIVA DE UMA FÁBRICA KRAFT

---

### Fatores que podem limitar a capacidade das caldeiras de recuperação

- *Incrustação no banco de tubos*
- *Produção de vapor*
- *Emissões de TRS*
- *Emissões de particulados nos gases de exaustão*

## **Opções para minimizar as limitações nas caldeiras de recuperação**

- **Otimização da vazões de ar de combustão**
- **Enriquecimento com oxigênio**
- **Queima de licor com maior concentração de sólidos**
- **Melhorias técnicas “upgrades”**
- **Oxidação de licor preto**

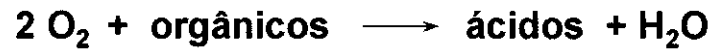
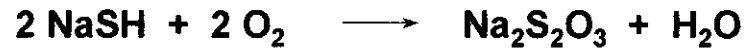
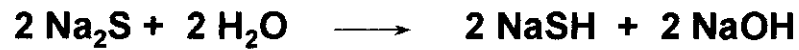
ppt00 3

## **Oxidação de Licor Preto**

- **Usado tradicionalmente para redução de emissões em caldeiras de evaporador com contato direto**
- **Processo THR – tecnologia Air Products dos anos 80 de oxidação de licor preto com recuperação do calor da reação – Redução das emissões**
- **Evolução do THR – oxidação de licor preto para aumento de capacidade de produção**

ppt00 4

## Reações do Processo de Oxidação de Licor Preto



- Reações altamente exotérmicas
- Orgânicos são oxidados e formam ácidos (ex. ácido carboxílico) e consomem álcali.

ppt00 5

## Características do Sistema STHR

- Oxidação de licor preto em reator tubular utilizando oxigênio puro
- Oxigênio reage preferencialmente com sulfeto e material orgânico
- Reações altamente exotérmicas gerando calor para o sistema
- Calor gerado é reaproveitado na forma de vapor
- Redução do poder calorífico permite aumento da queima de licor nas caldeiras

ppt00 6

## Benefícios do Sistema STHR

### Caldeira de Recuperação

### Evaporação/Concentrador

● Poder calorífico



● Demanda de vapor



● Sólidos para queima



● Vazão de condensado



● Volume dos gases de exaustão



pp100 7

## Referências da Air Products

- Bowater (Thunder Bay, ON – Canada)
- International Paper (Augusta, GA – EUA)
- Kruger (Trois Rivers, PQ – Canada)
- Norske Skog (Powell River, BC – Canada)
- Sappi (Tugela, Kwazulu Natal – Africa do Sul)
- Klabin Riocell (Guaíba, RS – Brasil)
- Ripasa (Limeira, SP – Brasil)

pp100 8

## **Objetivos da Implantação do Sistema STHR na Ripasa**

- **Aumento de produção de celulose 3-5%**
  - ⇒ **Redução do poder calorífico**
  - ⇒ **Aumento de queima de sólidos nas caldeiras**
- **Economia de vapor**
- **Duração do teste: 9 meses**

## **Ripasa – Área de Recuperação**

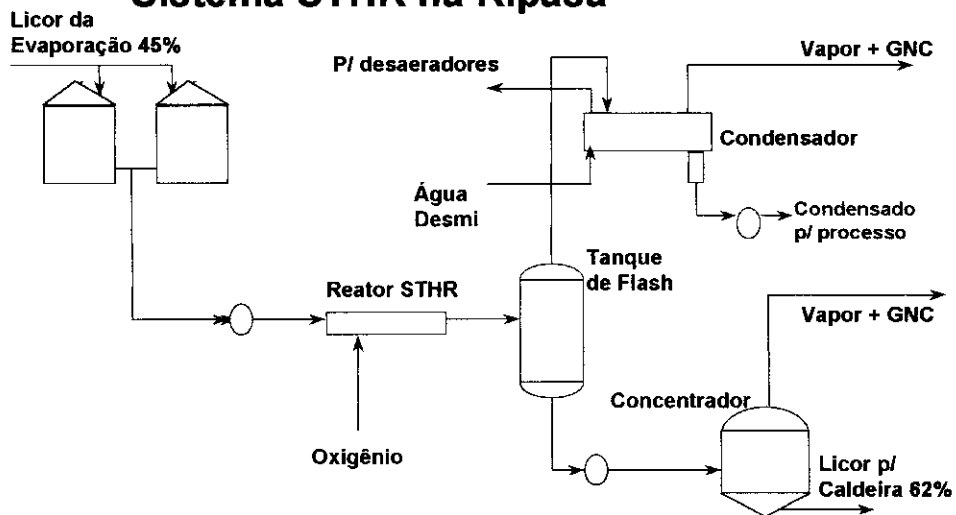
- **Evaporação de 5 efeitos LTV**
- **Concentrador de sólidos tipo cristalizador**
- **2 caldeiras de recuperação Gotaverken**
  - ✓ **Capacidade nominal : 330 tss/dia**
  - ✓ **Capacidade atual : 530 tss/dia**
  - ✓ **Produção de vapor : 72 t/h**
  - ✓ **Partida das caldeiras**
    - **A - 1972**
    - **B - 1982**

## Limitações na Ripasa

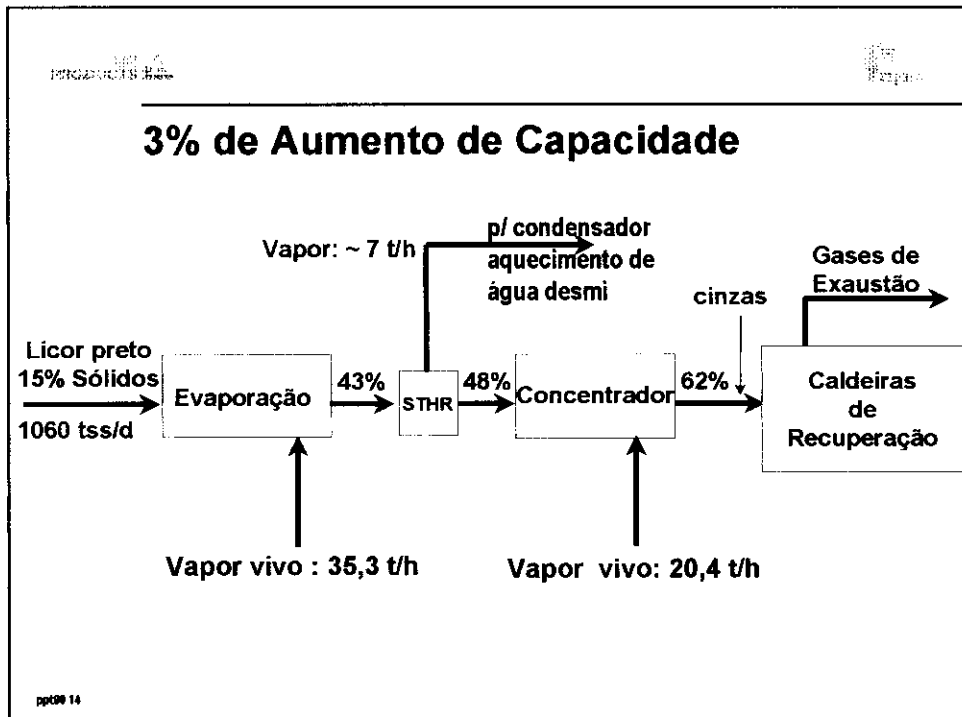
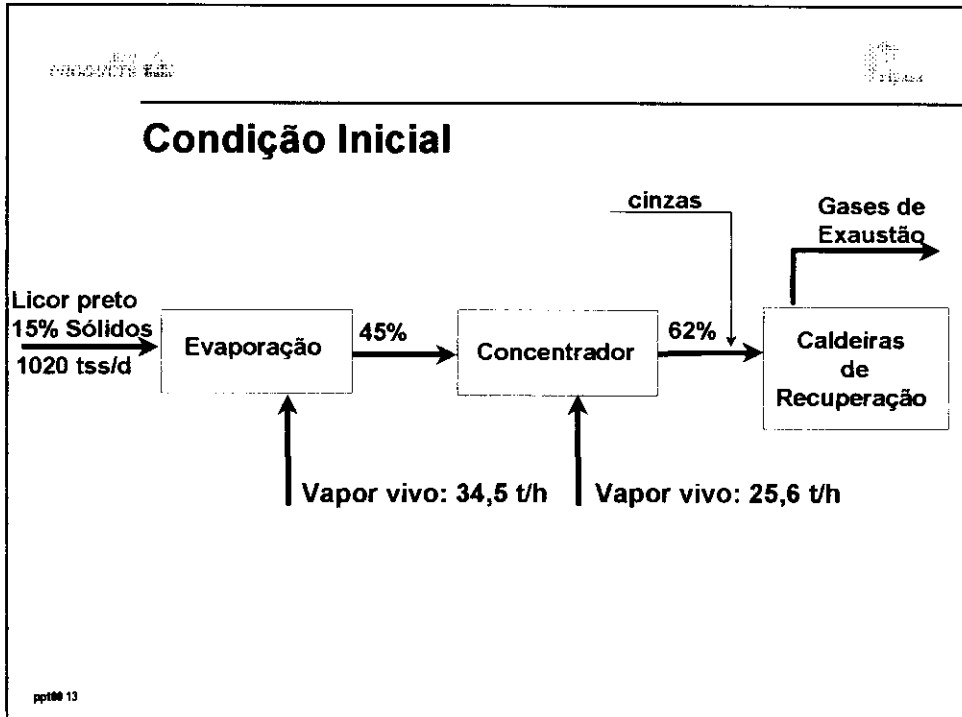
- Capacidade da Caldeira de Recuperação
  - Geração de vapor
  - Incrustações no banco de tubos
  
- Capacidade da Evaporação
  - Condensação

pp400 11

## Sistema STHR na Ripasa



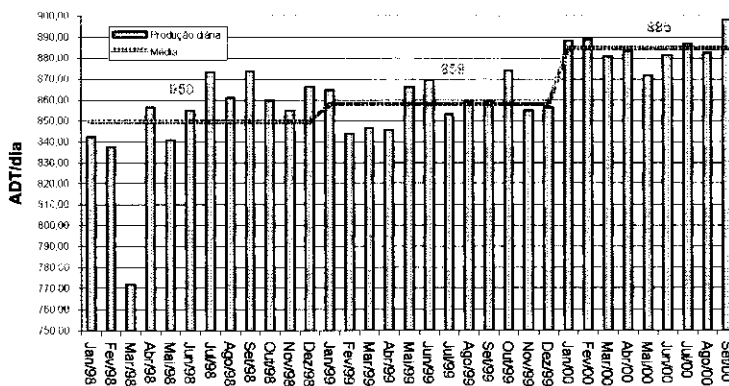
pp400 12



## Principais benefícios atingidos com o Sistema STHR na Ripasa

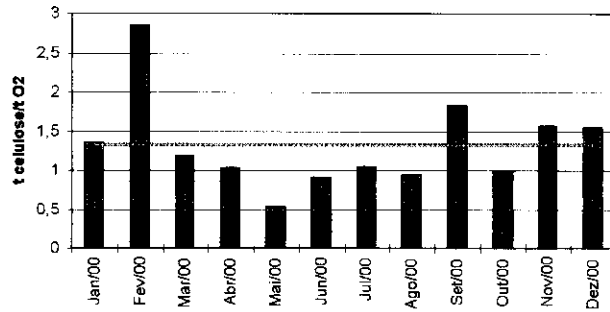
- Aumento de queima de sólidos nas caldeiras de recuperação : 3,0 a 3,5%
- Aumento de produção de celulose : 25 a 30 ADT/d
- Aumento de vapor para fábrica : 165 t/d

## Evolução da Produção de Celulose



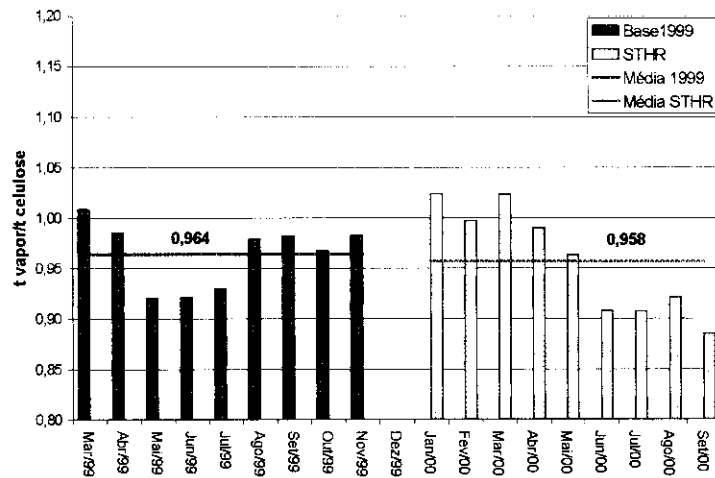


### Celulose Adicional x Consumo de O2



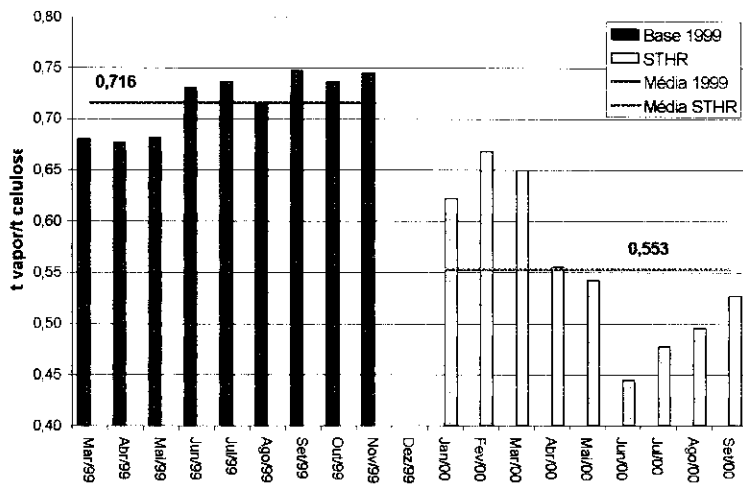
pp096 17

### Consumo específico de vapor na evaporação



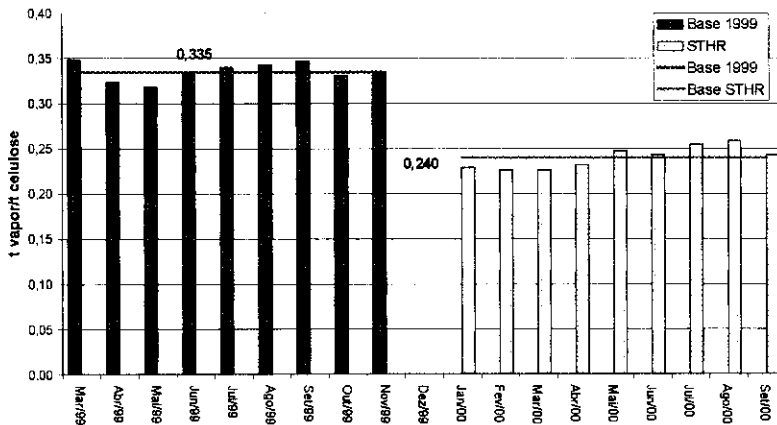
pp000 18

### Consumo específico de vapor no concentrador



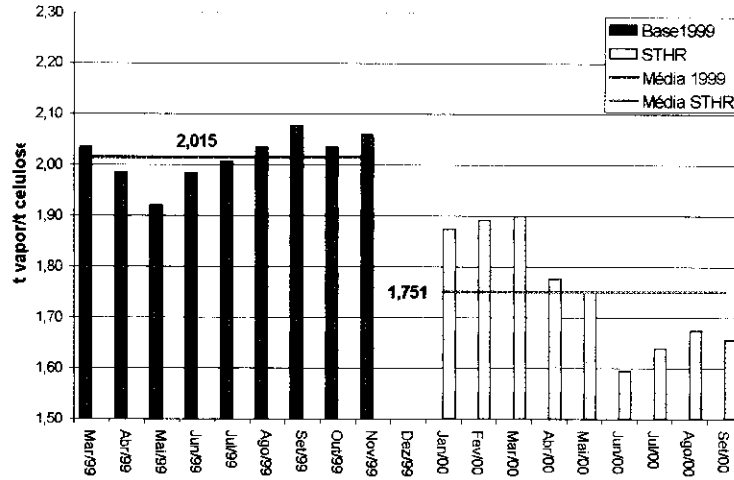
ppt00 19

### Consumo específico de vapor no desaerador



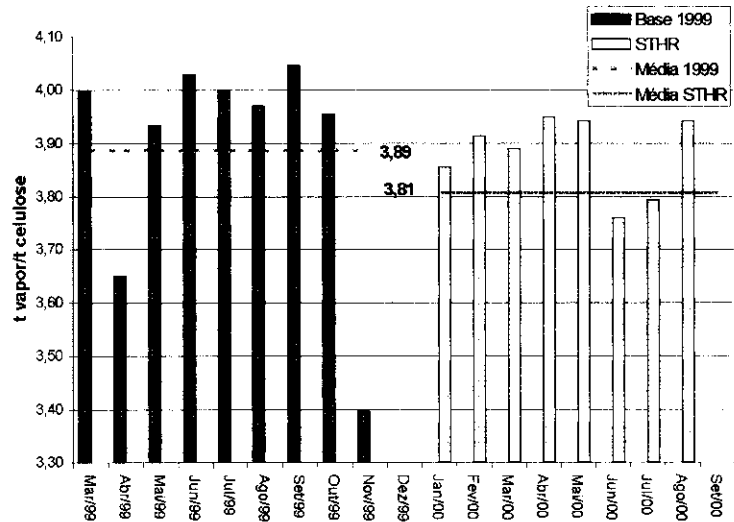
ppt00 20

**Consumo específico de vapor na Evaporação/Concentrador/Desaerador**

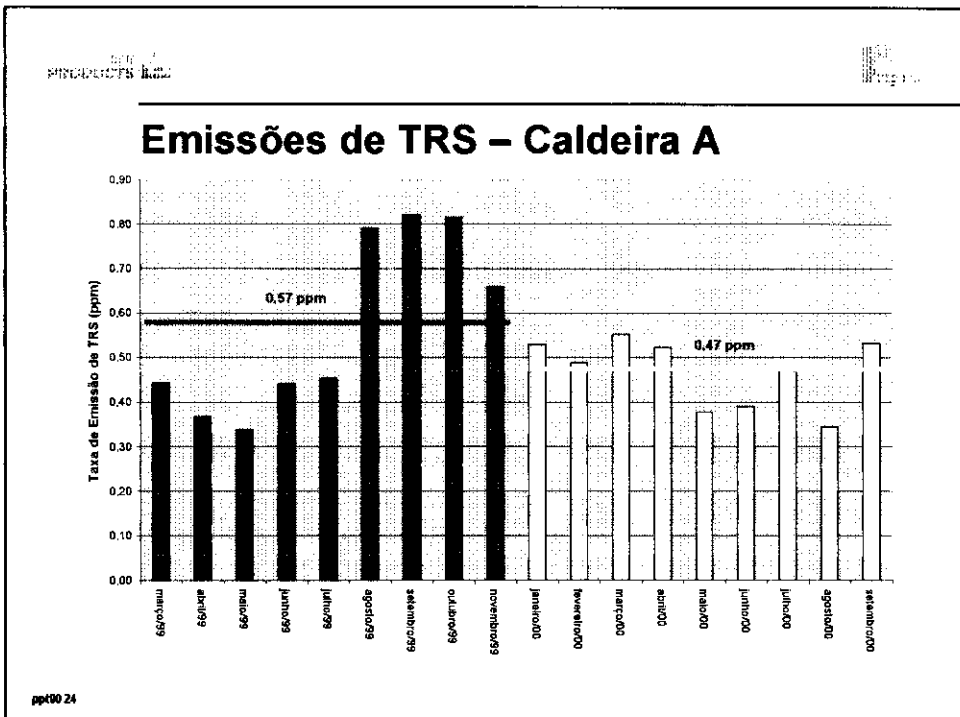
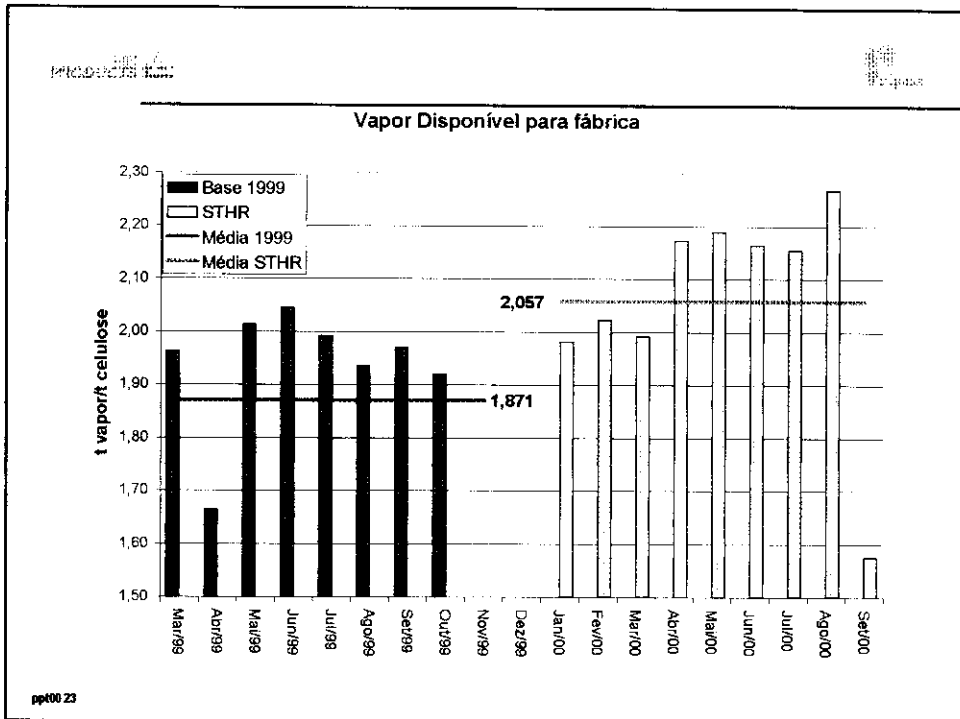


ppt00 21

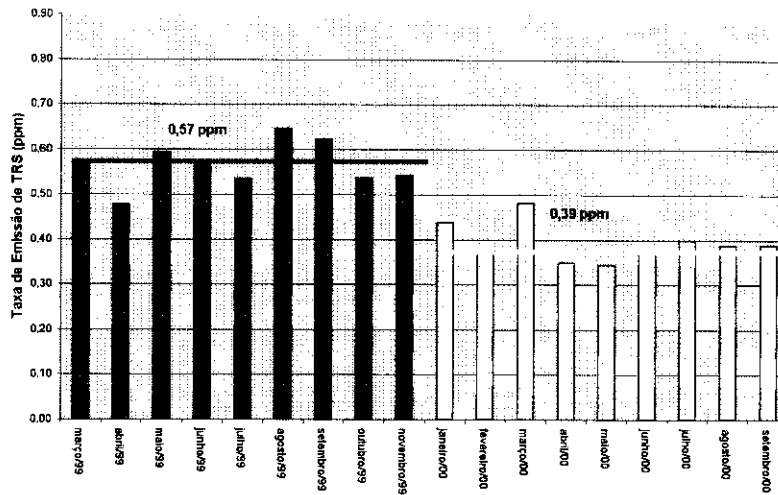
**Produção específica de vapor nas caldeiras de recuperação**



ppt00 22



### Emissões de TRS – Caldeira B



pp00 25

### Quadro Comparativo da Implantação do Sistema STHR na Ripasa

	<i>Estudo Preliminar</i>		<i>Real</i>
	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	
Percentual de aumento (%)	3,0	5,0	3,05
Ganho de Produção (Adt/Ano)	8.760	14.600	9.100
Ganho Anual (US\$)	1,028,000	2,625,000	3,835,161
Tonelada de Celulose (US\$/ADt)	425,00	425,00	580,00 (*)
Tempo de Retorno (meses)	17	7	3,8

(\*) Dólar base R\$ 1,05/ US\$ 1,00 de Março/01

pp00 26

## **Conclusões**

- ✓ **Aumento de produção de celulose de 27 ADT/dia com um consumo médio de 24 t/dia de O<sub>2</sub>**
- ✓ **165 t/dia de vapor disponível para fábrica praticamente subsidiando o oxigênio consumido**
- ✓ **Redução significativa das emissões de TRS das caldeiras de recuperação**
- ✓ **Retorno do investimento em 4 meses**
- ✓ **Contínua investigação sobre a incrustação no reator**