

O sistema de cal em fábricas com fechamento de circuitos na indústria de celulose.

Alexandre Oliveira
Votorantim Celulose e Papel-Unidade Jacareí

Palavras chaves: fechamento de circuitos, fator de acumulação, ciclo do sódio, ciclo do cálcio, elementos não processáveis (NPE), recuperação química, Caustificação, Forno de cal.

O fechamento de circuitos

Um novo conceito está implantado nas indústrias de celulose e papel do país: O fechamento de circuitos. Todas as empresas do setor têm direcionado esforços humanos, financeiros e tecnológicos para alcançar valores cada vez maiores de redução de efluentes e valores cada vez menores de consumos, principalmente de recursos hídricos. Todo este esforço em busca do fechamento de circuito ideal fornece estudos cada dia mais internos, pois cada empresa é uma realidade e externos com pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias.

A meta de redução de efluentes leva ao aprofundamento nos circuitos internos de cada empresa, como o circuito de cal, para reduzir o seu potencial de geração de efluentes. Ao fechar o circuito se depara com um novo e até então desconsiderado fator: O ciclo de acumulação. Como os circuitos anteriormente generosamente abertos não demonstravam este fator, durante muitos anos as empresas de celulose e papel operaram sem dificuldades em seus processos, causadas por acúmulo de elementos não processáveis denominados NPE. Um estudo feito por Sacom, Ventura e Heinrich [1] apresentam as características de cada elemento e seu potencial de acumulação nos ciclos do sódio e cálcio como descrito nas tabelas a seguir, tabela 1 e tabela 2.

O ciclo do sódio

O ciclo do sódio tem fator fundamental para o ciclo do cálcio porque os dois fazem parte do sistema de recuperação química da indústria de celulose e papel sendo que os elementos que não são retirados no ciclo do sódio são acumulados no ciclo do cálcio, comparando as tabelas 1 e 2 nota-se que o fator de acumulação de um ciclo é invertido em relação ao outro para o mesmo elemento, isto é, o elemento que tem fator de acumulação alto em um ciclo no outro ciclo tem fator de acumulação baixo. Desta forma um bom sistema de eliminação de NPE's dentro do ciclo de sódio, como uma excelente clarificação ou filtragem do licor verde, é fundamental para evitar maiores acúmulos no ciclo do cálcio.

<i>Elemento</i>	<i>Fator de acumulação</i>
Potássio	11,6
Cloretos	3,7
Alumínio	1,2
Ferro	0,6
Silício	0,5
Manganês	0,3
Magnésio	0,1
cálcio	0,02

Tabela 1-Acumulação de elementos não pertencentes ao processo no ciclo do sódio.[1]

O ciclo do cálcio

O ciclo do cálcio em circuito fechado se torna muito interessante quando se analisam os métodos usados para retirar os NPE's do ciclo. A maior preocupação está no fator de acumulação, pois como visto para o ciclo do sódio a maior retirada dos NPE's consiste em sistemas de clarificação ou filtragem de licor verde eficientes, onde o resultado desta clarificação ou filtragem é o líquido denominado licor verde e a parte não utilizada descartada na forma sólida denominada Dregs. Quando se analisa o licor branco e sua clarificação ou filtragem, se analisa também a teoria de processos de separação física sólido-líquido, para a aplicação em licor branco o líquido é a fração mais importante por se tratar do licor que irá ser usado no processo de cozimento enquanto a lama de cal se comporta como a fração não desejada.

Desta forma este mesmo processo de separação física é aplicado para o licor verde e para o licor branco, para o licor verde a análise é bem simples, o líquido é a fração de interesse que deve ser isenta de NPE's denominado licor verde clarificado e o sólido não é a fração de interesse denominada dregs acumulando os NPE's que são descartados pelo filtro de dregs. Para o licor branco a análise se torna importante, pois a fração líquida, denominada licor branco, é muito importante, pois reinicia o ciclo do sódio no digestor e a fração sólida, denominada lama de cal, também é muito importante, pois reinicia o ciclo de cálcio no forno de cal. O sistema de clarificação ou filtragem de licor branco é o ponto mais importante para o fechamento de circuitos devido ao acúmulo de NPE's acontecer na fração sólida.

<i>Elemento</i>	<i>Fator de acumulação</i>
Magnésio	7,5
Alumínio	6,0
Ferro	5,4
Manganês	2,3
Silício	0,6
Sódio	0,4
Potássio	0,2
Sulfato	0,1
Cloreto	0,04

Tabela 2-Acumulação de elementos não pertencentes ao processo no ciclo do cálcio.[1]

Principais elementos e suas conseqüências

Vamos agora analisar os principais elementos que se acumulam no ciclo do cálcio e suas conseqüências sobre o ciclo do cálcio.

Magnésio:

Possui o maior fator de acumulação no ciclo do cálcio (7,5) e sua principal conseqüência é a formação de hidróxido de magnésio. Este forma um precipitado gelatinoso que interfere diretamente na condição de filtragem da lama de cal prejudicando o desempenho dos equipamentos de filtragem. Ocorre também a formação de carbonatos aumentando a carga morta do ciclo.

Alumínio:

Seu fator de acumulação é muito alto (6,0) e sua maior conseqüência é a formação de incrustações do tipo aluminossilicatos, Ulmgren [2] determinou um modelo químico para mostrar a evolução da formação e precipitação do aluminossilicato e considerou importante a retirada deste elemento do ciclo de cálcio devido à sua alta tendência de incrustação.

O alumínio também tem seu lado positivo e juntamente com o magnésio formam um sal duplo denominado hidrotalcita que pode ser retirado do circuito através da purga de lama[1] porque apenas forma uma carga morta.

Ferro:

Outro metal de fator de acumulação alto (5,4) aumenta a formação de poeira no forno de cal segundo Ellis, Gleadow e Murname [3], mas seu maior problema é a passagem para o ciclo do sódio prejudicando o branqueamento da celulose, pode ser facilmente retirado pela purga de lama.

Manganês:

Aumenta a poeira no forno de cal [3], mas seu fator de acumulação (2,3) não determina grandes esforços para retirá-lo o maior problema consiste em sérias conseqüências no branqueamento de celulose caso passem para o ciclo do sódio [3].

Sílica:

Este é o elemento que mais causa problemas no ciclo do cálcio, sua concentração pode reduzir de maneira significativa reatividade da cal e particularmente fornos operando com sobrecarga este fato se agrava mais. A sílica também é responsável pela maior parte da carga morta do forno devido a sua facilidade de formação de compostos.

Sódio:

Normalmente associado com potássio, pois são quimicamente muito parecidos, têm efeito na formação de anéis nos fornos, porém a sua total ausência gera poeira nos fornos de cal. A quantidade de sódio deve concentrar-se na faixa de 0,3 a 1,0 % como NaOH.

Fósforo:

Este é o mais novo integrante da família dos NPE's, sua aparição se deve ao fechamento de circuitos. Estudos recentes mostram sérias conseqüências para o circuito de cálcio. Ulmgren e Rådeström [4] demonstraram a importância atual de estudar o circuito de cálcio e identificar o fósforo. Sua principal formação é o fosfato de cálcio, mas pode aparecer na forma de hidroxiapatita de cálcio.

O fósforo é acumulado no circuito do cálcio devido à solubilidade do fosfato de cálcio ser maior no licor verde que no licor branco onde precipita juntamente com a lama de cal. A solubilidade do fosfato no licor verde é de 10^{-6} mmol/l enquanto no licor branco é de 10^{-5} mmol/l.

Ulmgren e Rådeström [4] encontraram números acima do estimado pela solubilidade em sete empresas na Suécia como mostrado na figura 1.

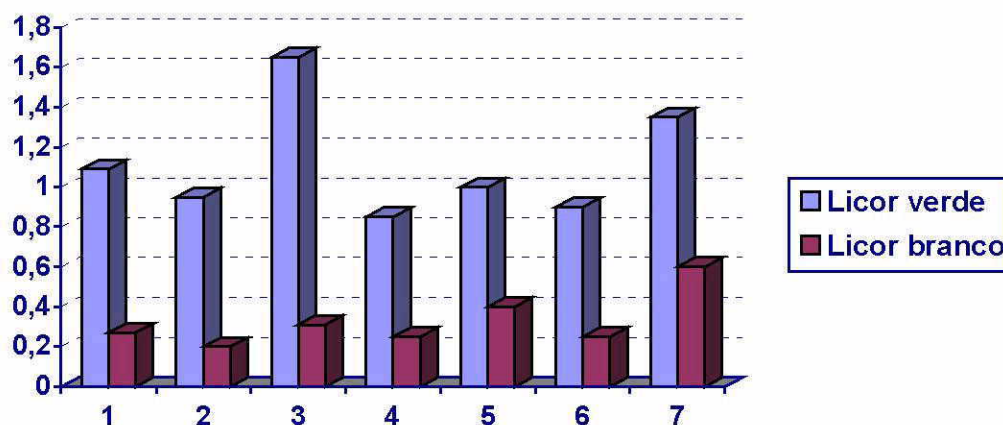


Figura 1-Concentração total de íons fosfato no licor branco e verde em 7 empresas na Suécia [4]

Estudos mostram que uma concentração de 1% em peso de fósforo na cal queimada reduz aproximadamente 5% em peso a quantidade de cal útil [4].

Uma nova relação para demonstrar o acúmulo de fósforo é a razão P/Ca, onde temos um número representativo como visto na figura 2.

Como vimos uma porcentagem pequena de fósforo em torno de 1% em peso pode acarretar um grande prejuízo na cal útil, para evitarmos isto e até acompanharmos o acúmulo de fósforo no circuito de cal um balanço deve ser feito identificando os pontos de entrada.

<i>Fábrica</i>	<i>Cálcio %</i>	<i>Fósforo %</i>	<i>P/Ca [10²]</i>
1 Lama de cal	36,8	0,96	2,61
1 Dregs	32,3	0,76	2,41
2 lama de cal	37,6	1,61	4,28
2 Dregs	33,3	1,48	4,44
3 lama de cal	40,6	0,81	1,99
3 Dregs	26,6	0,50	1,87

Figura 2-Razão de P/Ca em três empresas na Suécia.

Uma maneira rápida de visualizar a quantidade de cal para reposição é através deste balanço proposto por Jouni Jäntti [5], onde fica claro o aumento da necessidade de cal para a reposição do circuito, valores entre 3 a 5% em peso para reposição, dependendo de cada empresa são satisfatórios para manter os inertes em valores abaixo do especificado, em detalhes acima, sobre cada elemento.

Produção	1000	TSA
vazão de licor	4000	m ³ /dia
necessidade de cal	320	ton/dia
acréscimo de lama de cal	533,344	ton/dia
fósforo no licor verde	36	mg/l
fósforo no licor branco	10	mg/l
fósforo no licor branco fraco	0,5	mg/l
meta de fósforo na lama de cal	0,8	%
fósforo na cinza do P.E.	0,92	%
Fósforo na pré-camada filtro de dregs	0,72	%
Acréscimo de fósforo no licor verde	144	kg/dia
Segue com o licor branco	40	kg/dia
Segue com o licor branco fraco	2	kg/dia
Fica no circuito de cal	102	kg/dia

Necessidade de renovação para manter o balanço na lama de cal em 0,8%

Purga na ciza do P.E.	11086,96	kg/dia
Purga no filtro de dregs	14166,67	kg/dia
Purga anual inza do P.E.	4046,739	ton/ano
Purga anual filtro de dregs	5170,833	ton/ano
Diferença	1124,094	ton/ano

Balanço para manter a concentração de fósforo abaixo de 1%

Conclusão

Estudos mostram uma nova realidade em indústrias de celulose e papel onde o fechamento de circuitos é cada vez mais adotado como filosofia de trabalho. O fator de acumulação fica evidente e esforços são direcionados para reduzir a acumulação dos NPE's que anteriormente devido a generosidade da abertura de circuitos eram desprezíveis.

O circuito de cal possui uma particularidade especial para ser estudado devido a sua grande capacidade de receber e acumular os NPE's do circuito de sódio, uma vez que seu

meio de trabalho é uma suspensão denominada lama de cal, como visto o processo de separação sólido líquido adotado privilegia a fração líquida em relação à retirada de NPE's que se concentram na fração sólida. A concentração da fração sólida pode ser representada no aumento da carga morta do forno de cal, a redução de cal útil e o aumento das incrustações nas linhas de licor fraco e anéis em fornos de cal.

A operacionalização da caustificação e forno de cal em fábricas com circuitos fechados se tornou primordial para a retirada dos NPE's, pois podemos dizer que essas duas áreas funcionam como rins purificando o licor branco para o resto da fábrica. A redução da carga morta, significativa nas vazões específicas menores, e incrustação, visíveis nas paradas anuais de manutenção, são apenas algumas das vantagens da eliminação dos NPE's do licor branco.

A maneira mais eficaz de evitar a acumulação, e manter a eliminação dos NPE's, é a purga contínua de lama de cal sendo dois pontos ótimos o filtro de dregs e o pó do precipitador eletrostático do forno de cal, onde valores na faixa de 3 a 5% em peso são satisfatórios.

Bibliografia

1. SACON, V.; VENTURA, J. W.; HEINRICH, F. **Balanço de Metais numa Fábrica de Celulose Kraft - Um Conceito para Circuito Fechado.** 28º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, São Paulo, de 6 a 10 de novembro de 1995. p. 941-949, 1995.
2. ULMGREN, P. **Consequences of Build - up of non - Process Chemical Elements in Closed Kraft Recovery Cycles - Aluminicate Scaling, a Chemical Model.** Transactions, n. 6, p. 27-32, Jun. 1982.
3. ELLIS, M.; GLEADOW, P. e MURNANE, M. **Towards Closed-Cycles Kraft Processing: Mill Balance for Tasman Pulp and Paper Company Ltda.**
4. ULMGREN, P.; RÅDESTRÖM, R. **The Build-Up of Phosphorus in a Kraft Pulp Mill and the Precipitation of Calcium Phosphate from Green and White Liquors.** J. Pulp Paper Science, v.23, n.2, p. J52-J-58, Feb. 1997.
5. JÄNTTI, J. **Effects of Phosphorus on Reausticizing.** Ahlstrom Machinery Co., 1999.