

Avaliação Econômica do uso de Licor Branco Oxidado na Deslignificação

Mattio, E.C.L.¹ e Bauer, P.E.²

¹Aluna de Engenharia Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul,
E-mail: cmattio777@hotmail.com

²Professor do Curso de Engenharia Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul,
E-mail: bauer@pu.rs.br

Telefone: (51) 3320-3500, Fax: (51) 3339-1564,
Av. Ipiranga, 6.681, CEP 90619-900, Porto Alegre – RS, Brasil.

RESUMO

O processo de deslignificação consiste em remover a lignina residual da celulose pelo uso de oxigênio em meio alcalino. Atualmente, esta técnica é uma fase padrão do processo de polpação de celulose, pois do ponto de vista da qualidade da polpa comercial produzida, é melhor realizar a deslignificação por oxigênio do que prolongar o cozimento. Como opção economicamente atrativa ao processo, é possível a utilização de licor branco oxidado em substituição à soda cáustica como fonte de álcali para o sistema. Neste trabalho é abordada a possibilidade da substituição mencionada acima, seus pontos negativos e positivos, com ênfase no custo desta etapa de produção. Em decorrência dos resultados obtidos, foi conduzido um estudo mais detalhado da planta de oxidação de licor branco, sugerindo modificações para otimizá-la, com o intuito de melhorar a eficiência da deslignificação.

Palavras-chave: deslignificação, oxigênio, licor branco oxidado.

ABSTRACT

The process of Delignification is to remove the residual lignin from the cellulose by the use of oxygen in alkaline medium. Currently, this technique is a standard phase of the pulping of cellulose, because in terms of quality of commercial pulp produced, it is better to perform Delignification by oxygen than prolong the cooking. Economically attractive option as the process, it is possible the use of oxidized white liquor to replace caustic soda as a source of alkali to the system. This work addresses the possibility of substitution mentioned above, their negative and positive points, with emphasis on the cost of this phase of production. According to the result was made a more detailed study of the oxidation of white liquor plant, suggesting modifications to optimize it, in order to improve the efficiency of Delignification.

Keywords: Delignification, oxygen, oxidized white liquor.

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de papel e celulose estão substituindo o uso tradicional do cloro elementar como agente de branqueamento visando a redução de compostos organo-clorados nos seus produtos e efluentes, além da eliminação parcial ou completa de cloro elementar ou qualquer matéria-prima clorada. Reagentes de branqueamento livres de cloro, tal como oxigênio estão sendo bem aceitos no mercado atual.

Os processos com oxigênio revelam inúmeras vantagens quando comparados com os processos tradicionais: o capital de investimento de novas fábricas é similar, porém o custo operacional é menor, os rendimentos em produção de celulose são maiores e a poluição das águas e do ar é diminuída (MILANEZ, 1981). Tais ganhos decorrem do fato de que os dois

principais produtos utilizados (oxigênio e álcali), como também os materiais orgânicos e inorgânicos removidos da polpa, são compatíveis com o sistema de recuperação do processo.

A adição de oxigênio na polpa para a extração alcalina é um método eficaz para aumentar o efeito do branqueamento e diminuir o consumo de produtos químicos branqueadores, pois o oxigênio melhora a dissolução da lignina.

Como opção economicamente atrativa ao processo de deslignificação por oxigênio, é possível a utilização de licor branco oxidado (LWO) em substituição à soda cáustica (NaOH) como fonte de álcali para o sistema. Mesmo sendo necessário oxidar o licor branco antes de seu uso, o custo dessa operação é inferior ao custo da soda equivalente.

A utilização de licor branco oxidado é o foco deste trabalho, que foi conduzido na planta industrial da Aracruz Celulose S/A, unidade Guaíba.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

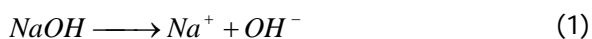
O processo de produção de celulose é designado genericamente de polpação, termo utilizado para descrever os vários processos de redução da madeira para componentes fibrosos (WALKER, 1993, p. 481; SMOOK, 1990, p. 36).

As três etapas básicas da polpação são cozimento, deslignificação e branqueamento, que têm como objetivo assegurar a remoção da lignina da madeira. Como resultado, polpas com alto rendimento, elevado nível de alvura, viscosidade e boas propriedades físicas são produzidas.

O cozimento ocorre de forma contínua, sob condições de temperatura e pressão controladas. Nesta etapa, os cavacos são submetidos à ação química mediante uma solução aquosa de substâncias inorgânicas chamada de licor branco, que visa a separação dos constituintes da madeira (celulose, hemicelulose, lignina, extrativos), produzindo a polpa marrom.

O licor branco é constituído de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, apresentando um pH alcalino.

As reações de hidrólise do mesmo, são mostradas pelas equações (1), (2) e (3):



Verifica-se que a hidroxila do hidróxido de sódio é o agente oxidante nas reações de deslignificação, porém não é um reagente seletivo. A hidroxila também degrada a celulose e a hemicelulose.

A adição de sulfeto de sódio, dissociado em água, libera íons hidrossulfeto, que será o agente catalisador para a reação da lignina com hidroxila. Assim, a preferência da hidroxila será a reação com a lignina ao invés de degradar os outros componentes. Portanto, podemos dizer que o sulfeto de sódio é um produto que preserva as fibras durante o cozimento, mantendo a qualidade do comprimento das fibras (IPPCEU, 2001).

No branqueamento, a pasta celulósica é submetida a uma sequência de tratamentos físicos e químicos utilizando reagentes oxidantes seletivos (cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio e ozônio) que não degradam sensivelmente as fibras. O principal objetivo desta etapa é melhorar algumas propriedades da polpa

como alvura (remoção de lignina e consequente descoloração), pureza química e limpeza (retirada de fibras e sujeira).

A deslignificação é o processo intermediário (entre cozimento e branqueamento), podendo ser considerada uma extensão do processo de cozimento iniciado no digestor, ou como a primeira fase do branqueamento. Ela dá continuidade à retirada de lignina remanescente na polpa marrom, através da reação com oxigênio dentro de reatores pressurizados, com condições mais brandas em um meio alcalino.

Este processo é de suma importância, uma vez que promove uma redução no consumo de produtos oxidantes utilizados no branqueamento de custo mais elevado, permitindo simultaneamente uma deslignificação de forma mais seletiva do que o cozimento. Isto possibilita condições favoráveis para obtenção de alvuras mais elevadas e estáveis, menor quantidade de *shives* (pequenas partículas de madeira não cozidas) e menor teor de extratos, preservando bem as características da pasta celulósica.

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo de deslignificação consiste em remover a lignina residual da celulose pelo uso de oxigênio em meio alcalino. Atualmente, esta técnica é uma fase padrão do processo de polpação de celulose, pois do ponto de vista da qualidade da polpa comercial produzida, é melhor realizar a deslignificação por oxigênio do que prolongar o cozimento.

No gráfico abaixo, Figura 1, observamos a seguinte comparação:

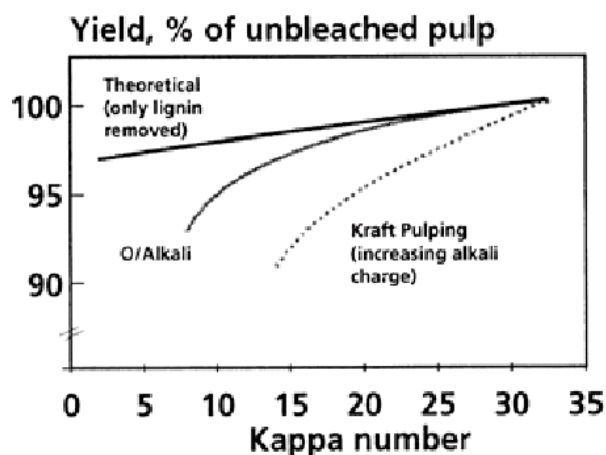


Figura 1 – Rendimento de diferentes tecnologias de remoção de lignina comparado com o rendimento máximo teórico.

Fonte: Bokstrom, 2002.

- A primeira linha (Theoretical), mostra o rendimento máximo teórico se apenas a lignina fosse retirada, em vários números Kappa (indica a quantidade de lignina remanescente na polpa). É uma estimativa matemática. Em Kappa 30, o rendimento de remoção de lignina seria de quase 100%. Em Kappa 15, o rendimento máximo seria de 98% aproximadamente. É o processo ideal.
- A segunda linha (O/Alkali), mostra o rendimento se todo o processo de remoção de lignina fosse feito por oxigênio. O rendimento é menor do que o teórico e maior do que o cozimento. Em Kappa 15, o rendimento seria de 96%.
- A terceira linha (Kraft Pulping), mostra o rendimento se todo o processo de remoção de lignina fosse feito pelo digestor, aumentando a carga alcalina. É a forma mais agressiva. Em Kappa 15, o rendimento seria de 90%.

Portanto, podemos concluir, que o rendimento de remoção de lignina por O_2 é melhor do que o rendimento obtido pelo cozimento Kraft. Isso mostra que o processo de deslignificação por oxigênio é mais seletivo do que o cozimento, proporcionando maior rendimento.

3.1.1 Processo de deslignificação

De acordo com a Figura 2, o processo de deslignificação começa após a lavagem da polpa marrom proveniente do cozimento, com a adição de vapor de baixa pressão a 3,4 kgf/cm² (para aumentar a temperatura), soda para o ajuste do pH, e licor de diluição para adequação da consistência. Após passar pelo Tanque de Regularização de Fluxo (TRF ou tanque de estocagem), a polpa segue para o misturador de oxigênio, e logo para os reatores de fluxo ascendente, onde ocorre a reação do oxigênio com a lignina presente na polpa por aproximadamente 60 minutos.

A polpa deslignificada é descarregada no tanque de descarga com uma grande quantidade de álcali, na faixa de 100 a 200 kg NaOH/tsa, (tsa representa a tonelada de polpa seca ao ar, com umidade de 10%, sendo a umidade usual para medição mássica de polpa no processo). Neste volume estão dissolvidos os compostos orgânicos resultantes da reação de deslignificação, os quais, assim como o excesso de álcali, são retirados por lavagem em filtros rotativos, evitando assim, impactos negativos à etapa seguinte do processo (branqueamento), cujo primeiro estágio (AD - Ácido e Dióxido de Cloro) é muito sensível a cargas orgânicas e álcalis elevados na polpa.

O tanque de descarga é provido de um agitador de fundo que promoverá a homogeneização da polpa com o filtrado dos filtros rotativos, etapa subsequente do processo, conforme mencionado acima.

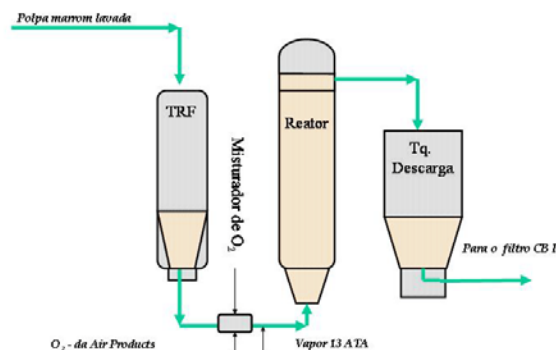


Figura 2 – Processo de Deslignificação.
Fonte: Aracruz Celulose S/A.

3.1.2 Processo de oxidação de licor branco

A oxidação de licor branco é uma tecnologia utilizada normalmente em conjunto com os estágios de deslignificação ou extração alcalina com oxigênio. O licor branco oxidado é usado como fonte de álcali em substituição a soda cáustica para manter o pH da pasta celulósica, de maneira que a reação com a lignina ocorra de maneira eficiente. A necessidade de se oxidar o licor branco é devido à presença de sulfetos que ocasionariam degradação da celulose e conseqüente perda no rendimento, caso essa oxidação fosse realizada diretamente na polpa.

O sistema de oxidação de licor consiste de um reator provido de um agitador interno posicionado verticalmente, onde ocorre a reação do oxigênio com o sulfeto presente no licor. Em seguida, o licor oxidado segue para um separador de fases onde os gases são separados da corrente de líquido e são ventilados para a atmosfera.

O separador de fases é ligado ao reator através de uma tubulação, sem quaisquer válvulas ou outras obstruções. A entrada do separador está localizada em um nível de elevação superior à saída do reator para evitar interrupção de fluxo na linha, para garantir que o reator opere totalmente cheio, evitando assim a separação de fases no seu interior.

A alimentação de licor branco para o reator é feita através da linha principal proveniente da caustificação que alimenta o digestor, e a dosagem de oxigênio é controlada de acordo com o fluxo de licor branco.

O oxigênio é injetado através de um difusor, instalado na linha de licor branco, imediatamente antes da entrada no reator, conforme a Figura 3.

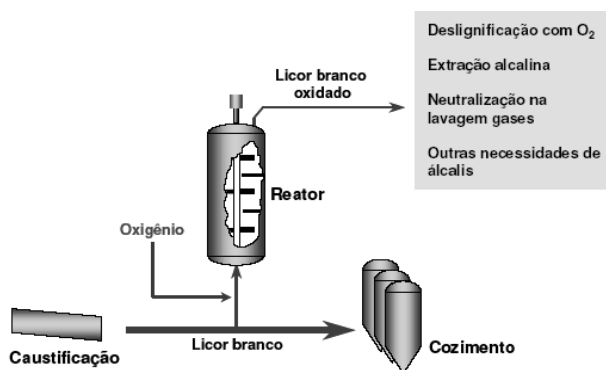


Figura 3 – Processo de oxidação do Licor Branco.
Fonte: Aracruz Celulose S/A.

Em caso da necessidade de reposição (*make-up*) de soda cáustica na deslignificação, o sistema possui uma linha exclusiva para este fim. Esta adição deve ser efetuada de acordo com as necessidades de balanço da fábrica.

3.1.3 Processo de lavagem da polpa deslignificada

Para obter a maior remoção possível dos compostos inorgânicos e orgânico (lignina), indesejáveis na polpa, a mesma passa por um processo de lavagem de alta eficiência (redução de aprox. 95% da perda alcalina da polpa) em filtros pressurizados de tambor.

A instalação de lavagem consiste basicamente de dois filtros lavadores do tipo "Compaction Baffle", conhecidos como filtros CB, instalados em série. A água de lavagem é adicionada no último estágio de lavagem e desloca-se em contra corrente em relação à polpa por todo o processo, como representado na Figura 4.

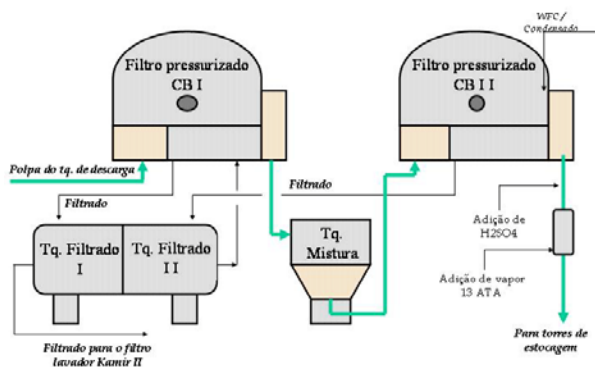


Figura 4 – Processo de Lavagem da polpa deslignificada.

Fonte: Aracruz Celulose S/A.

4 DESENVOLVIMENTO DE TESTES

Os testes na deslignificação, foram realizados em duas etapas: no primeiro momento, foi avaliada a substituição de licor branco oxidado pelo uso integral de soda, posteriormente, foram investigadas as condições atuais da planta de oxidação do licor branco, para otimizá-la.

4.1 CENÁRIO OPERACIONAL ENTRE NAOH E LWO

Durante a deslignificação com oxigênio ocorre uma queda do pH do meio, devido à liberação de uma variedade de produtos ácidos, os quais neutralizam o álcali do sistema.

MINOR E SANYER (1974) afirmaram que, uma alta concentração de álcali é prejudicial ao rendimento da viscosidade e resistência da polpa. Portanto, o pH deve ser mantido na faixa de 8,09 a 9,5 para que essas propriedades sejam otimizadas.

A reposição de álcali na deslignificação, é feita para manter o pH na faixa de 11 a 11,5%, o que pode ser feito tanto com soda cáustica como com licor branco oxidado.

4.1.1 Planejamento e Diário de Bordo

Com o objetivo de estabelecer uma linha de base (*baseline*) para comparação, o licor branco oxidado foi substituído por soda cáustica na deslignificação, analisando os impactos dessa utilização.

O período de testes com NaOH foi de 5 dias. O planejamento previa a redução gradativa da carga alcalina (CA), de 18 para 13 kg/tsa, e se possível também reduções na adição de oxigênio, evitando variações no fator de diluição (FD) e na qualidade dos condensados utilizados na lavagem.

A Tabela 1 apresenta as ocorrências registradas.

Tabela 1 – Ocorrências durante o teste.

Data	Ação
8/5/2006 09:20	NaOH na desli, em substituição ao LWO
9/5/2006 08:00	Fator kappa de 4,8 para 4,5
9/5/2006 08:50	Redução da CA de 18,0 para 17,5 kg/tsa
9/5/2006 09:30	Redução da CA de 17,5 para 17,0 kg/tsa
9/5/2006 12:35	Carga H ₂ O ₂ de 2,0 para 1,8 kg/tsa (reduzir custos)
9/5/2006 14:10	Carga H ₂ O ₂ de 1,8 p/ 2,0 kg/ tsa
9/5/2006	Fator kappa de 4,5 para 4,4 ; foi também

15:25	corrigido o AI-082 de 37,6 para 37,4 %
9/5/2006 16:35	Redução da CA de 17,0 para 16,0 kg/tsa
9/5/2006 16:45	Fator kappa 4,5 (AI 217/1080 baixou de 86 para 85%).
9/5/2006 20:30	Fator kappa 4,6 (alvura da prensa EOP 76.7 ISO).
10/5/2006 00:30	Redução da CA de 16,0 para 15,5 kg/tsa
10/5/2006 04:00	Redução da CA de 15,5 para 15,0 kg/tsa
10/5/2006 08:00	Redução da CA de 15,0 para 14,5 kg/tsa
10/5/2006 08:30	FD de 2,0 para 2,2, sólidos de entrada na Evaporação em 17%, nível médio de 92%
10/5/2006 10:00	Redução da CA de 14,5 para 14,0 kg/tsa
10/5/2006 12:50	FD de 2,2 para 2,4, sólidos de entrada na Evaporação em 16,6%, nível médio de 92%
10/5/2006 14:40	Redução da CA de 14,0 para 13,5 kg/tsa
10/5/2006 15:35	Aumentado Fator kappa para 4,8.
10/5/2006 15:40	Parado Difusor ATM, inspeção nas bexigas devido tempo elevado na descida.
10/5/2006 22:20	Difusor ATM em operação, trocado bexiga, abastecidos acumuladores e trocadas vedações.
10/5/2006 23:10	CA de 13,5 para 13,0 Kg/ TSA
11/5/2006 06:00	pH TRF 11,9 - carga 12,5 kg/tSA
11/5/2006 12:15	Parada da caustificação até 16:50. Houve queda do AE .
11/5/2006 17:00	CA novamente em 15,0 kg/tsa, para avaliar comportamento do CAT (houve elevação a partir da redução de ontem).
12/5/2006 02:00	pH TRF 11,8 - CA de 15,0 para 13,5 kg/tSA
13/5/2006 00:20	Início com a oxidação de licor branco (LWO)
13/5/2006 00:40	Início com consumo de LWO na deslignificação Distribuição - 50% LBW/ 50% NaOH
13/5/2006 01:00	CA 17,0 kg/tSA
13/5/2006 02:20	Distribuição - 30%NaOH, 70% LBW
13/5/2006 03:30	FD de 2,0 para 2,1.
13/5/2006 04:20	Distribuição - 10%NaOH, 90% LBW
13/5/2006 05:30	100% LBW na deslignificação
13/5/2006 06:50	FD 2,2.
13/5/2006 08:30	CA 18 kg/tSA

4.1.2 Resultados alcançados

A Figura 5 demonstra a redução da vazão de NaOH decorrente da redução da carga alcalina na deslignificação durante o período de testes, delimitado na caixa rosa.

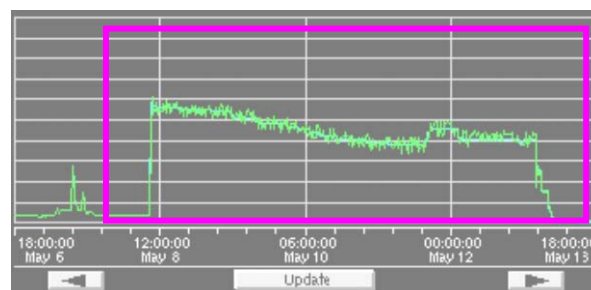


Figura 5 – Vazão de NaOH.
Fonte: Aracruz Celulose S/A.

A Figura 6 apresenta o comportamento do consumo de químicos no branqueamento (CAT) e demarca interferências de lavagem que ocorreram durante a realização do teste, a saber:

- Caixa vermelha: demarcação do período de teste;
- Caixa azul: parada do difusor pressurizado, com impacto no aumento do CAT;
- Caixa verde: queda do álcali do licor branco, por descontrole na caustificação, e consequente redução da lavagem no fundo do digestor e impacto no CAT.

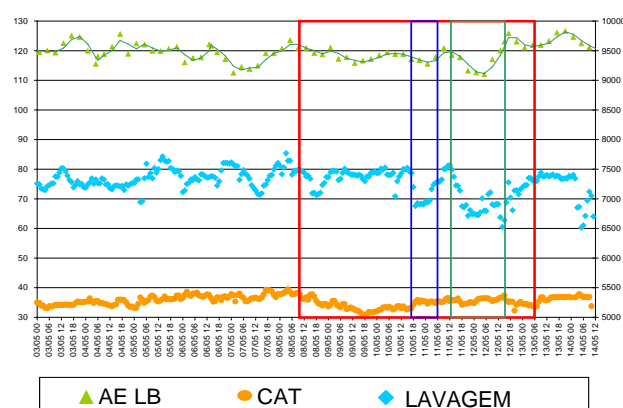


Figura 6 – Comportamento do CAT e interferentes na lavagem durante teste com NaOH.

Os dados comparativos do período de teste, dentro dos intervalos apresentados na Figura 6, constam da Tabela 2.

Tabela 2 – Dados comparativos do período de teste com NaOH.

	CAT	FD	DQO CB2	dKappa Desli
Antes do teste	36,91	2,28	10,06	5,66
Situação normal	32,79	2,04	-	5,67
Parada do difusor	35,28	2,40	-	5,74
Parada da caust.	35,60	2,40	-	5,34
Período total	34,50	2,18	7,30	5,46
Após o teste	36,69	2,21	-	4,84

Com relação ao teor de halogênios quimicamente ligados (AOX) do efluente tratado, a única amostra analisada durante o teste apresentou resultado semelhante aos que já vinham sendo praticados (Tabela 3), não podendo ser traçadas correlações diretas. Mesmo assim, considera-se que reduções do CAT tendem a favorecer resultados mais baixos de AOX.

Tabela 3 – AOX do efluente.

	AOX TRATADO
12/01/06 08:00	0,12
19/01/06 09:00	0,13
26/01/06 08:00	0,11
31/01/06 08:00	0,12
11/02/06 08:00	0,13
17/02/06 08:00	0,17
28/02/06 08:00	0,15
02/03/06 08:00	0,12
07/03/06 08:00	0,14
15/03/06 08:00	0,11
22/03/06 08:00	0,14
31/03/06 08:00	0,12
05/04/06 08:00	0,10
11/04/06 08:00	0,11
19/04/06 08:00	0,12
25/04/06 08:00	0,09
04/05/06 08:00	0,10
10/05/06 08:00	0,10
17/05/06 08:00	0,07

4.1.3 Conclusões da primeira etapa de testes

Os resultados acima demonstram que a utilização de NaOH na deslignificação em substituição ao licor branco oxidado, em ritmos de produção de 1375 tsa/dia, propicia:

- 1) redução do CAT em 4,0 pontos em situação normal de operação (a planta chegou a operar com CAT de 30 kg/tsa);
- 2) valores de CAT inferiores mesmo em condições anormais (parada do difusor atmosférico e parada da caustificação);
- 3) redução da demanda química de oxigênio (DQO) do CB2 em aproximadamente 2,8 kg/tsa, condizente com referências internacionais (1 kg DQO na polpa de entrada

- do branqueamento equivale a aproximadamente 0,85 kg CAT);
- 4) eliminação do uso de oxigênio na oxidação de licor branco;
 - 5) parada da planta de oxidação de licor branco (consumo de energia);
 - 6) redução da carga alcalina na desli de 18 para 13 kg/tsa;
 - 7) possibilidade de redução do AOX do efluente tratado, pelo menor CAT.

Na Tabela 4, é mostrado o comparativo entre o uso de soda e licor branco oxidado.

Tabela 4 – Dados comparativos entre o uso de NaOH e LWO.

	Uso de NaOH	Uso de LWO
Positivos	Redução do CAT em 4 pontos (ganho principal) e do consumo de O ₂ na deslignificação.	Promove o equilíbrio do sistema de licores, mantendo circuito fechado e reduzindo consumo de NaOH.
Negativos	Gera desbalanço no sistema de licores, aumentando o álcali total disponível, o que não é sustentável no longo prazo em função da necessidade de abertura do sistema, e consequentemente custos de make-up e de tratamento.	A eficiência da deslignificação depende da eficiência de oxidação no reator.

Em termos financeiros, o resultado do teste está apresentado a seguir, na Tabela 5 :

Tabela 5 – Custo de operação com o uso de soda.

	Consumo	Custo	Resultado
Oxigênio	210 kg/h	R\$ 207/t	- R\$ 0,76 / tsa
NaOH	670 kg/h	R\$ 395/t	+ R\$ 4,62 / tsa
NaOH caust	220 kg/h	R\$ 395/t	- R\$ 1,51 / tsa
ClO₂	87 kg/h	R\$ 1000/t	- R\$ 1,52 / tsa
Energia	23 kW/h		não considerado
Saldo			+ R\$ 0,83 / tsa

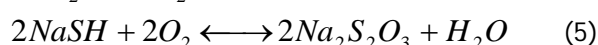
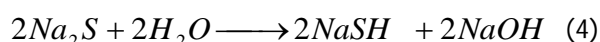
Portanto, foi comprovada a vantagem do uso do licor branco oxidado na deslignificação, já que o uso de soda não compensa os ganhos na redução do consumo de oxigênio e de dióxido de cloro no processo. Além disso, não foram considerados os impactos na abertura do sistema para equilíbrio do álcali total disponível.

Este resultado levou a investigar as condições atuais da planta de oxidação do licor branco em vista dos baixos resultados de eficiência verificados recentemente, pois, como dito anteriormente, a

eficiência da deslignificação depende da eficiência de oxidação do reator, que está abaixo da desejada (99%) em função de sobrecarga, impactando num maior consumo de O_2 ou num CAT mais elevado no branqueamento.

4.2 OTIMIZAÇÃO DA OPERAÇÃO DA PLANTA DE OXIDAÇÃO DO LICOR BRANCO

A oxidação do licor branco pode ser conduzida com oxigênio molecular, conforme às reações químicas (4) e (5):



Como esta reação (5) apresenta reversibilidade em função da temperatura e do tempo de retenção, é importante que a oxidação do licor branco se dê próximo ao ponto de utilização, evitando a necessidade de aquecimento do licor branco oxidado, reduzindo assim sua reversão. Para isso é importante que a temperatura do licor se mantenha acima de $80^\circ C$ e que o oxigênio seja dosado em quantidades estequiométricas.

Tabela 6 – Dados de projeto e atuais.

	Projeto	1989	2006
Concentração Licor Branco			
Alcali efetivo, g/l	121,50	121,50	122,00
Sulfidez, %	20,0%	20,0%	36,2%
NaOH, g/l	108,00	108,00	95,00
Na ₂ S, g/l	27,00	27,00	54,00
Na ₂ CO ₃ , g/l	23,00	23,00	29,00
Na ₂ SO ₄ , g/l	1,70	1,70	1,70
total, g/l	159,70	159,70	179,70
Consumo de Licor Branco			
Produção celulose, tsa/d	-	1.080,00	1.500,00
Carga alcalina	-	13,60	18,00
Consumo de LB, l/min (95% efic.)	192,90	84,19	154,57
Consumo de LB, m ³ /dia (95% efic.)	277,78	121,23	222,57
Consumo de O₂			
Consumo de O ₂ estequiométrico, kg/h	-	55,95	205,45
Consumo de O ₂ (excesso de 20%), kg/h	-	67,15	246,54
Eficiência de oxidação, %	> 98%	> 98%	89%
Capacidade da Planta			
Tempo de retenção (volume 12,5 m ³)	> 60,00	148,47	80,87
Excesso de tempo (> 60min), %	100,0%	247,5%	134,8%
Consumo de NaOH, kg/dia	30.000,00	14.688,00	27.000,00
Capacidade em Na ₂ S (1)	15,00	3,27	12,02

1 - Planta foi dimensionada para suprir duas plantas de 1080 tsa/d de acordo com as condições de operação de 1989.

Conforme Tabela 6, é verificado que ocorreu uma redução na eficiência de oxidação do licor branco, desde seu start-up em 1989 até hoje. Muito embora a planta tenha sido dimensionada para suprir duas plantas de 1.080 tsa/d, nas condições de 1989 (sulfidez e álcali efetivo), a planta nunca havia sido submetida a essa condição desde o arranque. Na prática, a planta de oxidação de licor branco requer atualmente o dobro da capacidade de trabalho se comparada com as condições

de operação quando da sua instalação, o que implica em perda de eficiência.

Além disso, conforme recomendação da Air Products (fornecedora da planta), a temperatura de operação do reator deve ser mantida abaixo de $145^\circ C$, valor este que eventualmente é ultrapassado nas condições atuais de operação. Em outras plantas instaladas pela Air Products, alguns reatores apresentaram trincas e danos significativos em operações acima de $145^\circ C$.

4.2.1 Cenário da planta de oxidação do Licor Branco

A eficiência de projeto da planta de oxidação de licor branco é de 98-99%. Contudo, resultados medidos em março de 2006 indicaram eficiência baixa, de apenas 89%, o que poderia estar prejudicando a operação do branqueamento.

A verificação preliminar da planta indicou que a oxidação vinha sendo realizada com quantidade de oxigênio inferior à estequiométrica. Estes pontos são visualizados na área laranja do gráfico, mostrado na Figura 7.

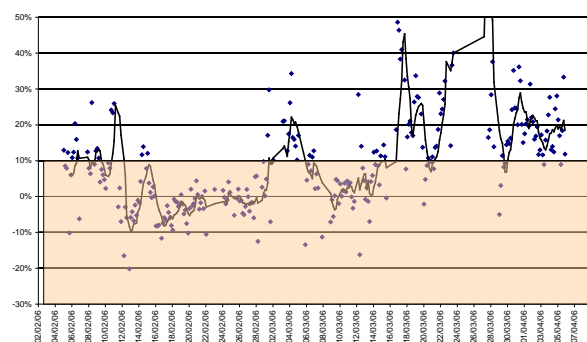


Figura 7 – Excesso de O_2 ao reator LWO.

O calculo de fluxo de oxigênio, em 1989 era o seguinte:

$$O_2 \text{ (kg/h)} = F_{LB} \text{ (l/min)} \times (32\text{kg}O_2 / 78 \text{ k gNa}_2\text{S}) \times Na_2S \text{ (g/l)} \times 1,2 \times 60/1000 \text{ (g/l} \rightarrow \text{kg/h)}$$

$$O_2 = \text{Fluxo de } O_2 \text{ ao reator.}$$

$$F_{LB} = \text{Fluxo de licor branco ao reator.}$$

$$0,41 = \text{Relação estequiométrica entre } O_2 \text{ e sulfeto de sódio.}$$

$$Na_2S = \text{Concentração de sulfeto no licor branco ao reator.}$$

Fator 1,2 = 20% adicionais de oxigênio, em relação ao cálculo estequiométrico. (Fator que pode ser variado pelos operadores para aumentar ou diminuir o consumo de oxigênio, em relação ao calculado por esta fórmula).

De acordo com esta fórmula, o fator não poderia ser menor que 1, mas esses dados foram perdidos com o passar dos anos, fazendo com que operasse com falta de oxigênio (fator < 1).

4.2.2 Adequação dos controles via SDCD

A fim de facilitar o entendimento da tela e melhorar o controle, foram feitas as seguintes alterações:

- Conversão das antigas entradas de [NaOH] e [Na₂S] para os parâmetros álcali efetivo e sulfidez do licor branco, mais visíveis no nosso dia-a-dia, deixando os cálculo por conta do próprio SDCD;

Set point de vazão pela FIC-448 (NaOH):

$$\text{FIC-448} = \frac{\text{CA (kg/tsa)} \times \text{Prod. (tsa/dia)} \times \text{NaOH (\%)} \times 1000 \text{ (g/kg)}}{1.440 \text{ (min/dia)} \times [\text{NaOH}] \text{ (g/l)} \times 60 \text{ (s/min)}} \text{ (l/s)}$$

Set point de vazão pela FIC-301 (LWO):

$$\text{FIC-301} = \frac{\text{CA (kg/tsa)} \times \text{Prod. (tsa/d)} \times \% \text{ LWO} \times 1000 \text{ (g/kg)}}{1.440 \text{ (min/dia)} \times [\text{NaOH}_{\text{LB}} + \text{NaOH}_{\text{Na}_2\text{S}}] \text{ (g/l)}} \text{ (l/min)}$$

$$\text{NaOH}_{\text{LB}} = \frac{\text{AE} - 0,5 \times \text{AE}}{(1/S - 1/2)} \text{ (g/l)}$$

$$\text{NaOH}_{\text{Na}_2\text{S}} = \frac{\text{AE (g/l)}}{(1/S - 1/2)} \times \frac{40}{78} \text{ (relação estequiométrica da reação)}$$

- Conversão do antigo Fator de Correção de oxigênio (FAT_CORR) para Excesso de O₂, que deve ser mantido em torno de 20%;

Set point da vazão pela FIC-433 (O₂):

$$\text{FIC-433} = \frac{\text{AE (g/l)}}{(1/S - 1/2)} \times \text{FIC-301 (l/min)} \times \frac{32}{78} \times (1 + \text{Excesso O}_2) \times \frac{60 \text{ (min/h)}}{1000 \text{ g/kg}}$$

- Inserção do valor teórico de temperatura esperado para reação de oxidação, junto à indicação real do processo (TI-449). O valor teórico é calculado com base na sulfidez, e serve de orientação sobre a eficiência da reação.

Valor de referência temperatura de saída do reator TI-449

$$\text{TI-449 teórica} = \text{TI-451 (licor branco)} + 1,4359 \times \frac{\text{AE (g/l)}}{(1/S - 1/2)}$$

- Todos os dados de entrada (digitações) foram agrupados numa única tabela, no canto superior esquerdo da tela do SDCD, mostrado na Figura 8.

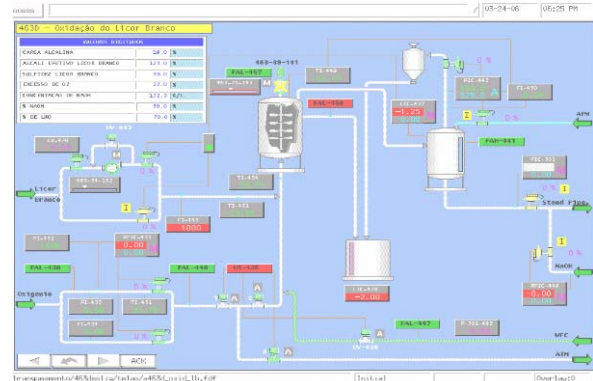


Figura 8 - Sistema de oxidação de licor branco após modificações.

Fonte: Aracruz Celulose S/A.

A tela a seguir, Figura 9, representa as condições de operação da oxidação de licor branco antes das modificações implementadas em março de 2006.

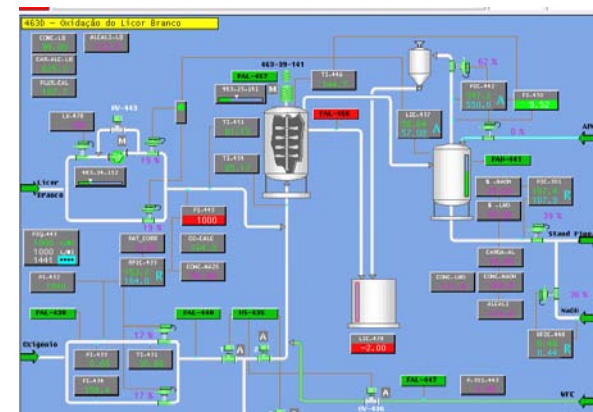


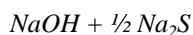
Figura 9 - Sistema original de oxidação de licor branco.

Fonte: Aracruz Celulose S/A.

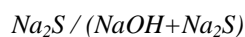
Além disso, as seguintes referências foram estabelecidas junto à operação (operadores do painel de controle da fábrica):

- Carga alcalina (CA): valor de carga de NaOH, em kg/tsa. Referência = 18 kg/tsa

- Álcali efetivo (AE): valor da análise, em g/l.
Referência = 117 g/l



- Sulfidez (S): valor da análise do laboratório, em %.
Referência = 35%



- Excesso de O₂: excesso estequiométrico para reação. Referência = 20%

- Concentração de NaOH ([NaOH]) : concentração de NaOH. Referência = 170 g/l

- % NaOH : percentual da carga alcalina a ser suprida pela soda.

- % LWO : percentual da carga alcalina a ser suprida pelo licor branco oxidado.

4.2.3 Testes com variáveis de controle

A avaliação da planta foi realizada fazendo modificações nas variáveis de controle (pressão, fluxo, excesso de O₂), na planta de oxidação na semana de 03 a 06 de Abril.

A Tabela 7 mostra os resultados alcançados, sendo o foco do teste a eficiência do reator de oxidação de licor branco.

Tabela 7 – Modificações nas variáveis de controle e resultados obtidos.

Data / hora	Variáveis de controle				Resultados			
	Pressão, kPa	Fluxo, l/min	Excesso de O ₂ , %	Velocidade	Sulfeto entrada, mg/l	Sulfeto saída, mg/l	Eficiência Oxidação, %	Temp SDCD, °C
03/04/06 09:00	390	140	15%	Baixa	45,01	2,07	95,41%	130,90
03/04/06 11:00	450	140	15%	Baixa	43,36	3,08	92,89%	130,80
03/04/06 13:00	550	140	15%	Baixa	42,57	3,42	91,97%	134,20
03/04/06 15:00	650	140	15%	Baixa	42,63	4,20	90,15%	138,50
04/04/06 09:00	450	140	15%	Baixa	42,16	2,86	93,22%	129,80
04/04/06 11:00	450	120	15%	Baixa	44,00	2,09	95,25%	129,60
04/04/06 13:00	450	100	15%	Baixa	43,31	2,45	94,34%	127,20
04/04/06 15:00	450	80	15%	Baixa	40,17	1,97	95,11%	126,30
05/04/06 09:00	450	140	15%	Baixa	44,59	1,15	97,43%	134,70
05/04/06 11:00	450	140	22%	Baixa	43,49	2,67	93,86%	136,30
05/04/06 13:00	450	140	28%	Baixa	43,17	3,24	92,49%	138,20
05/04/06 15:00	450	140	35%	Baixa	43,39	2,91	93,30%	137,30
06/04/06 08:30	350	140	15%	Baixa	31,81	2,98	90,64%	124,30
06/04/06 10:50	450	140	15%	Baixa	42,91	2,49	94,20%	128,50
06/04/06 12:30	350	140	15%	Baixa	43,62	2,74	93,71%	127,90
06/04/06 14:30	450	140	15%	Baixa	40,55	1,51	96,28%	128,90

Graficamente, os resultados são apresentados, na Figura 10.

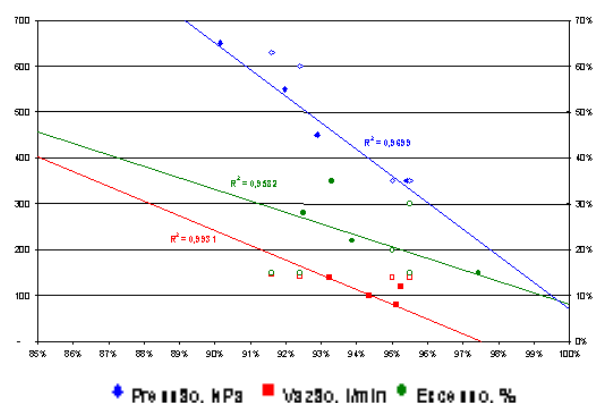


Figura 10 – Eficiência do reator LWO.

4.2.4 Conclusões da segunda etapa de testes

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, as seguintes conclusões acerca da planta de oxidação de licor branco são pertinentes:

- 1) a pressão do reator não tem influência direta na eficiência, mas apenas no deslocamento de licor branco para a deslignificação. Pressões menores indicaram maior eficiência;
- 2) é requerido um excesso mínimo de oxigênio de 10% para que sejam alcançadas eficiências da ordem de 95%;
- 3) a operação nas condições atuais implica em temperatura alta no reator (valores próximos a 145 °C), o que expõe a integridade da planta a riscos, não sendo portanto recomendada a operação nessas condições;
- 4) a diminuição da vazão possibilita aumento real de eficiência;
- 5) com os novos parâmetros de controle, a eficiência subiu de 89 % para 95%.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

Ficou comprovado que o uso de licor branco oxidado no processo de deslignificação por oxigênio é mais econômico que a utilização integral de soda, o que levou a continuidade do uso do licor branco oxidado no processo, buscando otimizações de acordo com as condições existentes na planta.

Como próximos passos a serem desenvolvidos pelo Departamento de Fabricação de Celulose (DEFACE) na busca de uma melhor eficiência na planta de oxidação, é sugerido:

- a) estabelecer com o Laboratório Central uma rotina periódica de monitoramento da eficiência de oxidação, a fim de permitir novas otimizações na planta;
- b) buscar reduções do fluxo de licor branco através da otimização na deslignificação;
- c) havendo possibilidade de investimento, substituir a bomba de alimentação do reator por uma de maior capacidade, podendo assim aumentar a vazão e possibilitando a manutenção do excesso de oxigênio. Desta forma, não há necessidade do uso de soda.

6 AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Aracruz Celulose S/A, especialmente a Jose Wilhelms Ventura que possibilitou o acesso a fábrica para execução do trabalho e tomada de dados. A Fernando Toigo Giehl e José Luiz Costa Silva pela orientação, colaboração, apoio e transmissão de conhecimentos, que contribuíram não somente para este trabalho mas também para minha formação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ARACRUZ CELULOSE S/A – Manual de Operação da Deslignificação, Guaíba 2008.

[2] MONICA BOKSTROM – African Pulp and Paper Week, Adding Value in a Global Industry, International Convention Center. Durban, October 2002.

[3] EUROPEAN INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL – IPPC Institute for Prospective Technological Studies and Sustainable Development – Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry. Seville, p. 550. July 2001.

[4] MILANEZ, A.F. Processos de Deslignificação com oxigênio para a produção de celulose de Eucalyptus urophylla de origem híbrida. Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 1981.

[5] MINOR, J.L. & SANYER, N. Factors influencing the properties of oxygen pulps from softwoods chips. *Tappi* 57 (5): 120-122, 1974.

[6] SMOOK, G. A. Manual para técnicos de pulpa y papel. Vancouver: A. Wilde, 1990. 397 p.

[7] WALKER, J. C. F. Primary wood processing: Principles and practice. London: Chapman & Hall, 1993. 595 p.