

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DO LICOR
NEGRO PROVENIENTE DO SISTEMA DE LAVAGEM DA POLPAÇÃO “KRAFT”

CRISTIANO LUIZ DIEL

TOLEDO – PR - BRASIL
Fevereiro de 2013

CRISTIANO LUIZ DIEI

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DO LICOR
NEGRO PROVENIENTE DO SISTEMA DE LAVAGEM DA POLPA CELULÓSICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

**TOLEDO – PR - BRASIL
Fevereiro de 2013**

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação,

Aos meus pais que nunca mediram esforços
para me oferecer apoio;

E à minha noiva que me ensinou a prestar
mais atenção à metade meio cheia do copo.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Edson Antônio da Silva e Carlos Eduardo Borba pelos ensinamentos, amizade e dedicação na orientação deste trabalho.

A Osvaldo Vieira pelos ensinamentos, conselhos e auxílio.

A Alexandre Augusto de Andrade pelas discussões e apoio no desenvolver do trabalho.

A Rodrigo de Oliveira pela amizade, auxílio e pela contribuição ao desenvolvimento pessoal e profissional.

A Anne Carolini Luiz pelas boas ideias, discussões e auxílio.

Ao Edemilson Carneiro pelos ensinamentos técnicos e por se mostrar sempre disposto a ajudar.

A Denise Zempulski, minha noiva, que depois de todo esse tempo continua sendo minha melhor amiga e inspiração. Obrigado por sempre colocar um sorriso em meu rosto nas horas difíceis.

Aos meus pais, João Luiz Diel e Vanira Carmen Bell'Aver Diel que nunca deixaram de me apoiar.

À minha, irmã Adriana Cristiana Diel, pela amizade e companheirismo.

Aos amigos Jamal Awadallak e Camila Machineski pelos agradáveis momentos de descontração.

Aos amigos e colegas que me receberam muito bem nesta nova jornada, tornando-a muito mais agradável.

A Klabin Papéis Monte Alegre pela oportunidade de realizar esta parceria.

A todos que, direta ou indiretamente, auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

EPÍGRAFE

“Ama-se mais o que se conquista com esforço.”

Benjamin Disraeli

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Justificativa.....	16
1.2. Objetivo.....	17
1.2.1. Objetivo Geral.....	17
1.2.2. Objetivos Específicos.....	17
1.3. Estrutura da Dissertação.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Dados do Setor Papel e Celulose.....	19
2.2. Descrição do Processo “Kraft”.....	22
2.2.1. Matéria prima.....	23
2.2.2. Preparo de Madeira.....	24
2.2.3. Planta de Polpação Química.....	24
2.2.4. Fabricação de Papel.....	25
2.2.5. Recuperação Química.....	26
2.2.6. Evaporação.....	26
2.2.7. Caldeiras de Recuperação.....	27
2.2.8. Caustificação.....	28
2.3. Evaporação.....	28
2.3.1. Evaporação em múltiplos efeitos.....	30
2.3.2. Primeiro efeito.....	33
2.3.3. Evaporador de filme ascendente (“Rising Film”).....	34
2.3.4. Evaporador de filme descendente (“Falling Film”).....	35
2.3.5. Torre de “Stripping”.....	36
2.3.6. Liquefação de metanol.....	37
2.3.7. Tanques de expansão “flash”.....	37
2.3.8. Condensador de superfície.....	37
2.3.9. Dispositivo de vácuo.....	38

2.3.10. Transferência de Calor nos Evaporadores.....	38
2.4. Sistema de Evaporação de Licor Negro – Klabin Papéis Monte Alegre ..	40
2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO LICOR NEGRO.....	43
2.5.1. Composição do Licor Negro	44
2.5.2. Densidade	45
2.5.3. Capacidade Calorífica	48
2.5.4. Entalpia	48
2.5.5. Elevação do Ponto de Ebulição (EPE).....	49
2.5.6. Condutividade Térmica	51
2.5.7. Viscosidade	51
2.5.8. Tensão Superficial.....	51
2.5.9. Limite de Solubilidade	52
2.6. Abordagem de outros trabalhos na área de evaporação.....	53
2.6.1. Estudo das Propriedades Físico-químicas do Licor Negro.....	53
2.6.2. Modelagem Matemática na Área de Evaporação	56
3. METODOLOGIA.....	61
3.1. Hipóteses do Modelo.....	61
3.2. Modelo Matemático visando reproduzir os resultados disponíveis na literatura.....	62
3.2.1. Análise do Processo de Evaporação.....	62
3.2.2. Formulação do Modelo Matemático	63
3.2.3. Resolução e Validação do Modelo Matemático	73
3.3. Modelagem Matemática da Planta de Evaporação da KPMA	73
3.3.1. Análise do Processo de Evaporação KPMA	73
3.3.2. Adaptação do Modelo Matemático para Representar o Primeiro Efeito da Planta de Evaporação da KPMA	74
3.3.3. Resolução do Modelo Matemático	81
3.3.4. Validação do Modelo Matemático	81
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
4.1. Resultados do Modelo Matemático baseado nos trabalhos desenvolvidos por BHARGAVA <i>et al.</i> (2008b)	82
4.2. Resultados referentes à modelagem da planta de evaporação da Klabin Papéis Monte Alegre	84
5. CONCLUSÕES.....	90

6. SUGESTÕES DE MELHORIA DA PLANTA DE EVAPORAÇÃO KPMA.....	91
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
8. REFERÊNCIAS	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Maiores produtores mundiais de Celulose – Dados de 2009	19
Tabela 2.2 - Maiores produtores mundiais de Papel – Dados de 2009	20
Tabela 2.3 - Balança Comercial Brasileira do Setor de Celulose e Papel (em US\$ Milhões)	20
Tabela 2.4 - Economia de vapor em plantas de evaporação de múltiplos efeitos incluindo uma torre de “stripping” integrada	31
Tabela 2.5 - Composição da fração sólida do licor negro de um processo de polpação “kraft” utilizando bétula como matéria-prima	44
Tabela 2.6 - Composição elementar do licor negro proveniente do processo “kraft”	45
Tabela 2.7 – Tabela de Baumé	47
Tabela 2.8 – Correção da Temperatura – Tabela de Baumé	47
Tabela 3.1 - Entalpias específicas de saturação da água nos estados líquido e vapor em função da temperatura.....	67
Tabela 3.2 - Entalpias específicas de saturação da água nos estados líquido e vapor em função da temperatura.....	68
Tabela 3.3 - Coeficiente Global de Troca de Calor dos Evaporadores (BHARGAVA <i>et al.</i> 2008b).....	70
Tabela 3.4 - Identificação dos Equipamentos.....	70
Tabela 3.5 – Parâmetros a1, b1, a2, b2, a3 e b3 para as equações x.x17 e x.x18	77
Tabela 4.1 - Comparativo de resultados: vazão, composição e temperatura do licor de saída dos evaporadores para o modelo simplificado	82
Tabela 4.2 - Comparativo de resultados: vazão e temperatura do evaporado de saída dos evaporadores e quantidade de energia trocada para o modelo simplificado.....	83
Tabela 4.3 - Comparativo de resultados: vazão, composição e temperatura do licor de saída dos tanques de expansão de licor para o modelo simplificado	83
Tabela 4.4 - Comparativo de resultados: vazão e temperatura do vapor de saída dos tanques de expansão para o modelo simplificado	83
Tabela 4.5 - Áreas dos evaporadores.....	86
Tabela 4.6 – Coeficientes globais de troca térmica dos evaporadores	86

Tabela 4.7 - Comparativo de resultados: vazão, teor de sólidos e temperatura do licor de saída dos evaporadores para o modelo KPMA.....	87
Tabela 4.8 - Comparativo de resultados: vazão do vapor de saída dos evaporadores e temperatura de saturação da água na pressão dos evaporadores para o modelo KPMA.....	87
Tabela 4.9 - Comparativo de resultados: vazão, composição e temperatura do licor de saída dos tanques de expansão de licor para o modelo KPMA.....	88
Tabela 4.10 - Comparativo de resultados: vazão e temperatura do vapor de aquecimento dos evaporadores para o modelo KPMA.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Balança Comercial Brasileira do Setor de Celulose e Papel (em US\$ Milhões).....	21
Figura 2.2 - Comparação da produtividade florestal de coníferas e de folhosas no Brasil em países selecionados, 2011($m^3 ha^{-1} ano^{-1}$).....	22
Figura 2.3 – Fluxograma geral do processo “kraft” de produção de papel na KPMA.	23
Figura 2.4 - Evaporador de Filme Ascendente	34
Figura 2.5 - Evaporador de Filme Descendente	35
Figura 2.6 - Fluxograma da Planta de Evaporação da KPMA	41
Figura 3.1- Fluxograma do processo estudado por BHARGAVA <i>et al.</i> (2008b) ...	62
Figura 3.2 - Representação esquemática de um evaporador.....	63
Figura 3.3 - Representação esquemática de um evaporador – separação de correntes com contato direto e indireto em relação ao licor: (a) correntes em contato direto em relação ao licor; (b) correntes sem contato direto com o licor. .	64
Figura 3.4 - Representação esquemática de tanques de expansão “flash”: (a) de licor; (b) e de condensado.	66
Figura 3.5 - Matriz de Ligação de Correntes de Licor para o modelo simplificado (YL).....	71
Figura 3.6 - Matriz de Ligação de Correntes de Vapor para o modelo simplificado (YV)	71
Figura 3.7 - Matriz de Ligação de Correntes de Condensado para o modelo simplificado (YC)	72
Figura 3.8 - Matriz de Ligação de Correntes de Licor para o modelo KPMA (YL)	78
Figura 3.9 - Matriz de Ligação de Correntes de Vapor para o modelo KPMA (YV)	79
Figura 3.10 - Matriz de Ligação de Correntes de Condensado para o modelo KPMA (YC).....	80
Figura 4.2 - Fluxograma do primeiro efeito da Planta de Evaporação da KPMA..	85
Figura 6.1 – Efeitos 4 e 5 da planta de evaporação KPMA	92
Figura 6.2 – Representação das correntes de vapor flash com alta pressão sendo jogado em evaporador de baixa pressão.....	93

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área de troca térmica (m^2)
C _p	Capacidade calorífica do licor negro à pressão constante ($kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
EPE	Elevação do ponto de ebulição ($^{\circ}C$, ou K)
EPE _{atm}	Elevação do ponto de ebulição na pressão atmosférica ($^{\circ}C$, ou K)
F	Vazão mássica ($kg\ s^{-1}$)
h _B	coeficiente de transferência de calor por convecção para o licor negro
h _c	coeficiente de transferência de calor por convecção para o condensado
H	entalpia ($kJ\ kg^{-1}$)
H _{ref}	entalpia de referência à temperatura de referência ($kJ\ kg^{-1}$)
k _w	condutividade térmica da parede dos tubos
k _{cS}	condutividade térmica das incrustações no lado do condensado
k _{LS}	condutividade térmica das incrustações no lado do licor negro
Q	taxa de transferência de calor (W)
T	temperatura ($^{\circ}C$)
T _P	temperatura de ebulição da água na pressão especificada (K)
T _{ref}	temperatura de referência ($^{\circ}C$)
U	coeficiente global de troca térmica ($W.m^{-2}\ ^{\circ}C^{-1}$)
X	fração mássica de sólidos

Símbolos gregos

ΔT	diferença efetiva de temperatura, ou força motriz térmica ($^{\circ}C$)
δ_w	espessura da parede dos tubos
δ_{cS}	espessura das incrustações no lado do condensado
δ_{LS}	espessura das incrustações no lado do licor negro

ρ_T densidade do licor negro na temperatura T (kg.m^{-3})

ρ_{25} densidade do licor negro na temperatura de 25°C (kg.m^{-3})

Subscritos

água água no estado líquido

C condensado

e corrente de entrada em um equipamento

e2 entrada de vapor em contato direto com o licor

G corrente gasosa, rica em componentes voláteis da madeira

H entalpia

L licor negro

s corrente de saída de um equipamento

s1 saída de condensado limpo em um evaporador

s2 saída de condensado sujo em um evaporador

V vapor ou evaporado

RESUMO

As indústrias de papel e celulose são grandes consumidoras de energia. A planta de evaporação de licor negro consome parte significativa dessa energia. Qualquer esforço no sentido de melhorar sua eficiência energética é benéfico para a indústria. A simulação computacional é uma ferramenta poderosa no auxílio da compreensão de processos industriais, podendo auxiliar na identificação de mecanismos envolvidos no processo, na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização do controle de processos. Assim, o objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de um modelo matemático fenomenológico representando a planta de evaporação da Klabin Papéis Monte Alegre (KPMA) e a utilização do mesmo para estudo e melhoria das condições operacionais da planta. Para atingir a este objetivo, primeiramente foi desenvolvido um modelo simplificado baseado no trabalho de outros autores. O modelo foi construído em plataforma Maple®. O modelo foi construído a partir de balanços de massa e energia e equações de equilíbrio de fases. Foram utilizadas correlações para estimar propriedades, e.g. elevação do ponto de ebulição, entalpias do licor, vapor e condensado. O modelo reproduziu bem os resultados dos autores, sendo o maior desvio percentual igual a 5,5% e a grande maioria dos parâmetros com desvio percentuais inferiores a 1%. O modelo foi adaptado para representar o primeiro efeito da planta de evaporação da KPMA. Dados históricos de operação foram utilizados para comparação dos resultados do modelo. Foram encontrados bons resultados para os teores de sólidos e temperaturas do licor, bem como para as vazões para alguns dos evaporadores. O modelo não pôde prever com eficácia as vazões de todos os evaporadores e das variáveis referentes aos tanques de expansão de licor. As diferenças encontradas são atribuídas principalmente às considerações de regime estacionário e de vapor saturado com ausência de arraste de partículas no licor, bem como da utilização de correlações da literatura para prever as propriedades do licor que não correspondem ao licor utilizado na evaporação.

Palavras Chave: Licor negro, Kraft, papel e celulose, recuperação, evaporação, modelagem.

Mathematical Modeling of Evaporation Plant of Black Kraft Liquor

ABSTRACT

The pulp and paper industries are major consumers of energy. The plant of black liquor evaporation consumes significant portion of this energy. Any effort to improve their energy efficiency is beneficial to the industry. The computer simulation is a powerful tool to aid the understanding of industrial processes and may help identify mechanisms involved in the prediction of responses to changes in operating conditions and optimization of process control. The objective of this work is the development of a mathematical model phenomenological representing the evaporation plant of Klabin Papéis Monte Alegre (KPMA) and the use of it to study and improve operational conditions of the plant. To achieve this goal, firstly it was developed a simplified model based on the work of other authors. The model was built in Maple ® platform. The model was built from mass and energy balances and phase equilibrium equations. Correlations were used to estimate properties, e. g. boiling point raise, enthalpies of the liquor, steam and condensate. The model reproduced well the results of the authors, with the largest percentual error equal to 5.5% and most of the parameters with percentual errors less than 1%. The model was adapted to represent the first effect of evaporation plant of KPMA. Historical operating data were used to compare the model results. Good results were found for temperature and solid content of the liquor. Good results were found for mass flows in some effects, but the model could not effectively predict the mass flow of all effects and the variables related to the flash tanks. The differences are attributed mainly to considerations of steady state and saturated vapor with no entrainment of particles in the liquor and the use of literature correlations to predict the properties of the liquor that do not correspond to the liquor used.

Key Words: Black liquor, Kraft, pulp and paper, recovery, evaporation plant, modeling.

1. INTRODUÇÃO

O processo “kraft” é um dos mais utilizados atualmente na produção da polpa química de papel. Neste processo, as fibras de celulose são separadas da lignina por processos reacionais. Estas reações ocorrem em um digestor pressurizado, onde a madeira é aquecida com licor de cozimento, composto basicamente de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Os produtos da digestão são a polpa de celulose e o licor negro.

A composição do licor negro depende do tipo de madeira processada, bem como das condições operacionais do processo de digestão. O licor negro é considerado como uma solução complexa composta por matéria orgânica (lignina, polissacarídeos e compostos resinosos de baixa massa molecular) e matéria inorgânica (principalmente sais solúveis).

O licor negro, oriundo do processo de digestão, que apresenta um teor de sólidos na faixa de 13 a 17 % é concentrado, em evaporadores múltiplos-efeitos, acima de 65 % para ser queimado na caldeira. A composição química do licor afeta suas propriedades físico-químicas, sobretudo aquelas que controlam o comportamento na unidade de recuperação (Cardoso *et al.*, 2008).

O sistema de evaporação, de indústrias de papel e celulose, é responsável por um alto consumo de energia. Assim, qualquer esforço para aumentar sua eficiência energética, seja pela melhora do projeto ou das condições operacionais, são benéficas para a indústria (Khanam e Mohanty, 2011).

O desenvolvimento de modelos matemáticos e a simulação computacional de processos apresentam-se como uma ferramenta poderosa, pois auxiliam na identificação dos mecanismos envolvidos no processo, na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização e controle de processo. Desta forma, torna-se possível a busca por condições operacionais que favoreçam a diminuição do consumo energético de um sistema de evaporação.

O modelo matemático que descreve um processo de evaporação múltiplo efeitos é representado por um conjunto de equações não lineares que consideram os efeitos da variação das propriedades físicas do vapor, condensado e do licor.

Na literatura existem alguns estudos da modelagem de evaporadores de múltiplos efeitos com diferentes complexidades e para diferentes sistemas (cana

de açúcar, papel, cloreto de sódio), dentre eles: BROOKS e EDWARDS (1992), TSIGAKIS *et al.* (1998), MARTINELLI (2000), BHARGAVA *et al.* (2008b), KHANAM e MOHANTY (2011), HELUANE *et al.* (2011).

Dentro deste contexto, o principal objetivo deste projeto de pesquisa é o desenvolvimento de um modelo matemático para descrever o processo de evaporação em múltiplos efeitos do licor negro da indústria Klabin. Este trabalho possibilitará uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos neste processo, bem como a otimização deste processo com o intuito da redução do consumo energético em trabalhos futuros.

1.1. Justificativa

A economia de energia é considerada como uma das principais soluções para lidar com a demanda de energia do mundo no futuro. Em fábricas de celulose que utilizam o processo “kraft” a maior demanda de energia é usualmente a planta de evaporação (OLSSON, 2009).

Segundo OLSSON e BERNTSSON (2007) indústrias de papel e celulose são grandes consumidores de energia nas quais frequentemente é possível atingir economia financeira através de medidas de diminuição de gastos energéticos. A operação unitária com maior demanda energética em uma indústria de papel e celulose em muitos casos é a planta de evaporação (OLSSON e BERNTSSON, 2007). De acordo com Olsson (2009) em muitos casos a planta de evaporação representa 30-35% da demanda total de vapor da fábrica toda.

Uma das formas de economia de energia em uma indústria é no correto gerenciamento das correntes dentro do processo. Segundo Olsson (2009) parte da demanda de resfriamento é de temperaturas acima de 80°C.

De forma breve, as principais motivações deste trabalho são o desenvolvimento de um modelo matemático fenomenológico representando a planta de evaporação da Klabin Papéis Monte Alegre (KPMA) e a utilização do mesmo para estudo e melhoria das condições operacionais da planta.

1.2. Objetivo

1.2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um modelo matemático fenomenológico que descreva parte do processo de evaporação em múltiplos-efeitos do licor negro da indústria de papel e celulose Klabin na unidade de Monte Alegre, e então, avaliar através de simulações computacionais, o efeito de condições operacionais no desempenho do sistema de evaporação.

1.2.2. Objetivos Específicos

Visando atingir o objetivo geral do trabalho, os objetivos específicos desenvolvidos neste trabalho de dissertação são os seguintes:

- Investigar a planta de evaporação da KPMA, visando o entendimento do fluxo do processo;
- Coletar dados de operação e correlacioná-los entre si resultando em uma equação que estime o coeficiente global de troca térmica;
- Elaborar um modelo matemático fenomenológico baseado em balanços de massa, energia, relações de equilíbrio e transferência de calor;
- Coletar dados operacionais de operação para compará-los com os resultados apresentados pelo modelo;

1.3. Estrutura da Dissertação

Neste capítulo foram descritos os objetivos e a justificativa do trabalho. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a área estudada. É apresentada uma descrição geral do processo “kraft” de fabricação de papel, tendo como base o processo utilizado na Klabin Papéis Monte Alegre (KPMA). A etapa de evaporação é abordada com mais detalhes, juntamente com alguns conceitos importantes referentes à evaporação e a algumas propriedades do licor negro, que é o material a ser concentrado na planta de evaporação em estudo. Ainda no Capítulo 2 é feita uma descrição da planta de evaporação da KPMA em específico. No Capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada para atingir os

objetivos do trabalho, enquanto os resultados são apresentados no capítulo 4. Nos Capítulos 5 e 6 são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, respectivamente. O referencial bibliográfico do trabalho é apresentado no Capítulo 7.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Dados do Setor Papel e Celulose

O Brasil destaca-se mundialmente por produzir e abastecer os mercados com expressivos volumes de papel de embalagem, papéis de imprimir e escrever e papel cartão. Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel – BRACELPA (BRACELPA, 2012a) nos últimos dez anos, o País aumentou sua produção em 27,0%, com crescimento médio de 2,7% ao ano, acompanhando as mudanças na economia brasileira. O desenvolvimento socioeconômico e o aumento de renda da população, com a inserção de novos consumidores no mercado, resultaram em mais demanda por livros, cadernos, jornais e revistas, embalagens para alimentos, remédios e itens de higiene pessoal.

Em 2009, o Brasil ocupava a 4.º colocação dentre os maiores produtores mundiais de celulose, com produção de 13.315 toneladas. No mesmo ano, ocupava ainda a 9.º colocação dentre os maiores produtores mundiais de papel, conforme comprovado pelos dados da BRACELPA, apresentados nas Tabelas 2.1 e 2.2 (BRACELPA, 2011).

Tabela 2.1 - Maiores produtores mundiais de Celulose – Dados de 2009

País	Mil toneladas
1. EUA	48.329
2. China	20.813
3. Canadá	17.079
4. Brasil	13.315
5. Suécia	11.463
6. Finlândia	9.003
7. Japão	8.506
8. Rússia	7.235
9. Indonésia	5.971
10. Chile	5.000
11. Índia	3.803
12. Alemanha	2.542
Demais	24.898
Total Mundo	177.957

Fonte: Adaptado de Panorama da Indústria Brasileira de Celulose e Papel – Dados do Setor-Bracelpa (2011)

Tabela 2.2 - Maiores produtores mundiais de Papel – Dados de 2009

País	Mil toneladas
1. China	86.391
2. EUA	71.613
3. Japão	26.279
4. Alemanha	20.902
5. Canadá	12.857
6. Suécia	10.933
7. Finlândia	10.602
8. Coreia do Sul	10.481
9. Brasil	9.428
10. Indonésia	9.363
11. Índia	8.693
12. Itália	8.449
Demais	84.696
Total Mundo	370.687

Fonte: Adaptado de Panorama da Indústria Brasileira de Celulose e Papel – Dados do Setor-Bracelpa (2011)

Em 2010, o setor posicionou-se como 10º produtor mundial de papel e, em 2011, produziu 9,9 milhões de toneladas do produto. A Klabin S.A. foi a maior produtora, exportadora e recicladora de papéis do Brasil, (BRACELPA, 2012a).

Na Tabela 2.3 são apresentados dados da balança comercial brasileira do setor de celulose e papel

Tabela 2.3 - Balança Comercial Brasileira do Setor de Celulose e Papel (em US\$ Milhões)

	2010	2011	Var.%	2011	Janeiro 2012	Var.%
Exportações	6.770	7.190	6,2	473	571	20,7
Celulose	4.762	5.002	5,0	319	402	26,0
Papel	2.008	2.188	9,0	154	169	9,7
Importações	1.900	2.128	12,0	130	176	35,4
Celulose	360	374	3,9	23	27	17,4
Papel	1.540	1.754	13,9	107	149	39,3
Saldo	4.870	5.062	3,9	343	395	15,2
Celulose	4.402	4.628	5,1	296	375	26,7
Papel	468	434	-7,3	47	20	-57,4

Fonte: Bracelpa 2012a

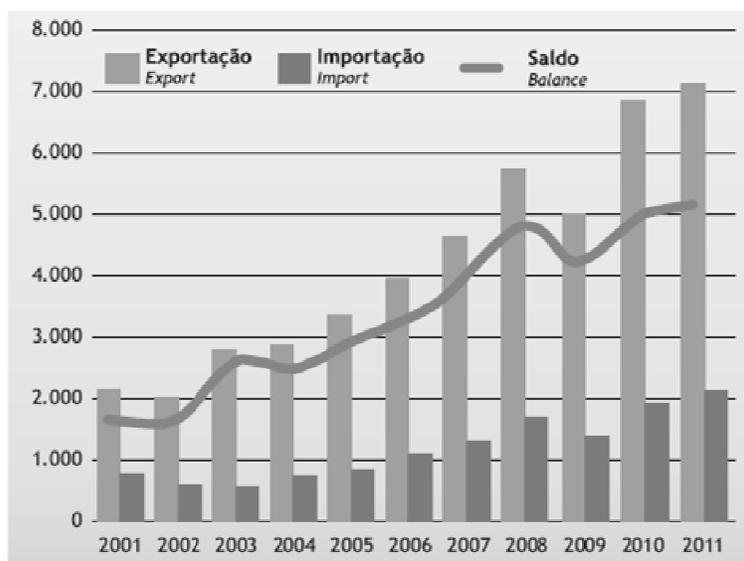
Segundo dados da Bracelpa (BRACELPA 2012a) a receita de exportação do setor de celulose e papel registrou um aumento de 20,7% em janeiro de 2011, em relação ao mesmo mês do ano anterior, totalizando US\$ 571 milhões contra US\$ 473 atingidos em janeiro de 2010.

No primeiro mês de 2011, o saldo da Balança comercial do setor foi de \$ 395 milhões, representando um crescimento de 15,2% quando comparado a janeiro de 2010, quando o saldo foi de US\$ 343 milhões.

Enquanto que a produção de celulose manteve-se estável quando comparadas as produções dos meses de janeiro de 2010 e 2011, totalizando 1,2 milhão de toneladas, houve um aumento de 9,4% no volume de exportações quando comparados esses mesmos períodos, atingindo um total de 677 mil toneladas, destinadas principalmente à China e a União Europeia.

Com relação ao mercado doméstico, as vendas de papel mantiveram-se estáveis, chegando a um total de 396 mil toneladas em janeiro de 2011. As importações de papel cresceram 19,0%, atingindo 138 mil toneladas.

Embora as exportações tenham diminuído no ano de 2009, observa-se através do saldo da Balança Comercial (Figura 2.1) que o Brasil se mantém como grande produtor e exportador de papel e celulose.



Fonte: BRACELPA (2012c)

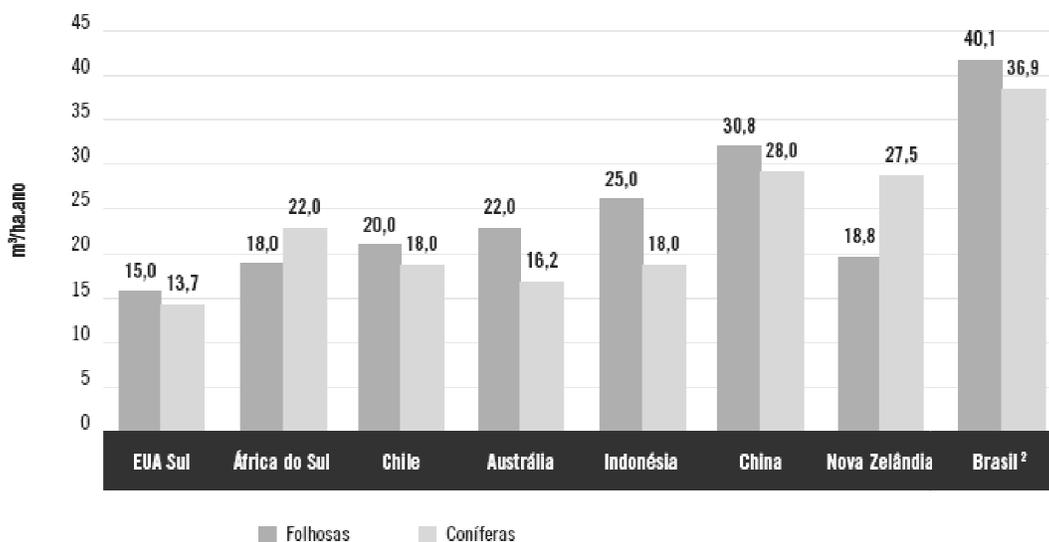
Figura 2.1 - Balança Comercial Brasileira do Setor de Celulose e Papel (em US\$ Milhões)

É importante ressaltar a competitividade inequívoca do Brasil na produção de madeira. O custo de produção brasileiro é muito menor do que o de outros

países. Tanto por condições favoráveis relacionadas ao clima, solo, nível de insolação do território brasileiro, umidade do ar, quanto por investimentos em pesquisa e desenvolvimento (DORES, 2006; ABRAF, 2012), sendo a biotecnologia florestal brasileira reconhecida mundialmente (DORES, 2006).

No Brasil, tanto as florestas de eucalipto (folhosas) como as de pinus (coníferas) conseguem apresentar produtividade maior do que em países concorrentes, conforme indicado na Figura 2.2.

Segundo dados da Bracelpa (2012b) os principais destinos da celulose brasileira de Janeiro a Maio de 2012 foram: Europa, com uma parcela de 44%, seguida pela China com 28% e pela América do Norte com 19%. No mesmo período os principais destinos das exportações brasileiras de papel foram: 56% para a América Latina, 16% para a Europa e 10% para a América do Norte



Fonte: Adaptado de Anuário ABRAF (2012).

Figura 2.2 - Comparação da produtividade florestal de coníferas e de folhosas no Brasil em países selecionados, 2011(m³ ha⁻¹ ano⁻¹)

2.2. Descrição do Processo “Kraft”

Neste capítulo, o processo “kraft” de fabricação de celulose e papel, é descrito em função daquele utilizado na Klabin Papéis Monte Alegre (KPMA), localizada no município de Telêmaco Borba, Paraná, onde foi desenvolvida esta

pesquisa. Na Figura 2.x é apresentado um fluxograma geral do processo “kraft” de produção de papel na KPMA.

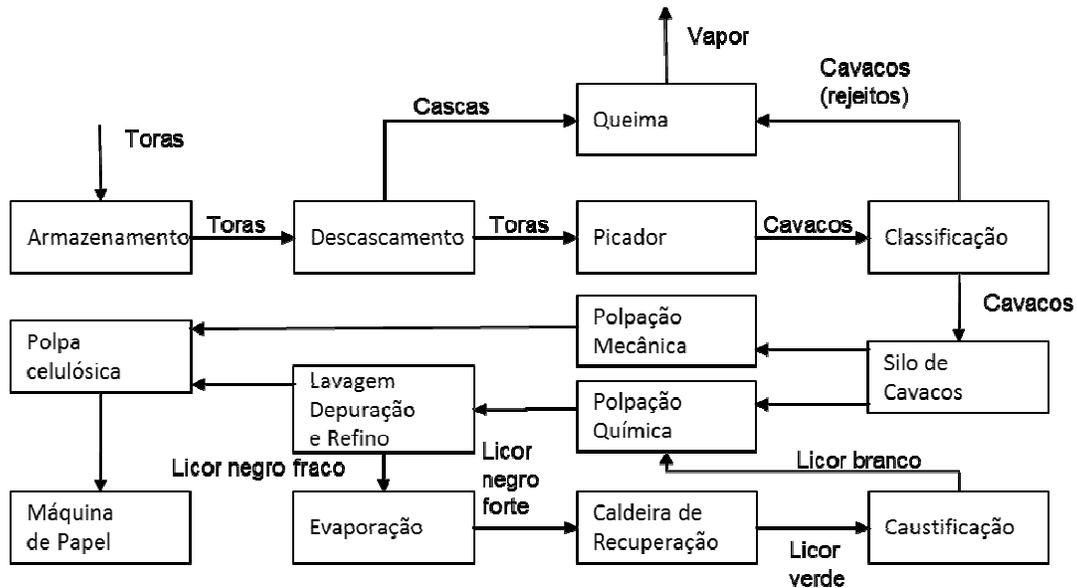


Figura 2.3 – Fluxograma geral do processo “kraft” de produção de papel na KPMA.

2.2.1. Matéria prima

A principal matéria-prima utilizada como fonte de fibras para a fabricação de papel é a madeira. Existem diversas espécies de árvores no mundo e estas podem ser subdivididas em dois grupos: coníferas e folhosas. Dentre as diferenças entre esses tipos de madeira, o tamanho das fibras e o conteúdo de materiais resinosos apresentam relevada importância para a fabricação de papel.

As fibras de coníferas apresentam comprimento de 1,4 a 6 mm e as de folhosas de 0,4 a 1,6 mm (STENIUS, 2000). As coníferas apresentam quantidades maiores de materiais resinosos quando comparadas às folhosas.

O tipo de fibra a ser utilizada depende das propriedades desejadas no papel a ser fabricado. Fibras longas são responsáveis por conferir resistência ao papel enquanto as fibras curtas auxiliam na formação do papel.

Na KPMA são utilizadas madeiras de Pinus (coníferas) e de Eucalipto (folhosas). Dependendo das características finais desejadas para o papel a ser produzido, pode ser utilizada matéria-prima diferente.

2.2.2. Preparo de Madeira

Além de receber e medir a vazão volumétrica da madeira que será processada, o preparo da madeira tem como função sua adequação para obedecer às especificações necessárias para o processo de produção de polpa celulósica. A planta de preparo da madeira inclui todas as funções e armazenamentos de madeira desde a entrada da madeira na planta industrial até essa madeira chegar ao digestor (KOSKINEN, 2000).

Ainda segundo KOSKINEN (2000) as instalações de preparo de madeira devem minimizar o estoque de toras e cavacos. Manter um estoque de toras e cavacos muito grande gera maiores custos e problemas com a qualidade da madeira, devido à deterioração.

No preparo de madeira da KPMA as toras são descascadas em três tambores descascadores rotativos, um deles operando com Pinus e o outro com Eucalipto. O descascamento ocorre devido ao atrito entre as toras e entre as paredes do descascador. Todo o Eucalipto é descascado, picado e armazenado em uma pilha de cavacos. Parte das toras de Pinus segue caminho semelhante, sendo armazenadas depois de descascadas e picadas em uma pilha de cavacos separada. Uma parte dessas toras de Pinus (já descascadas) segue para a planta de produção de pasta mecânica na forma de toras.

Os cavacos são classificados por tamanho por meio de peneiramento, sendo que somente os que atingem as dimensões especificadas seguem para as pilhas de armazenamento. Os cavacos fora da especificação são utilizados como fonte de combustível para as caldeiras de biomassa, juntamente com as cascas retiradas nos descascadores.

Os cavacos armazenados nas pilhas dentro das especificações são enviados aos digestores para a produção de polpa química.

2.2.3. Planta de Polpação Química

Na planta de polpação química, os cavacos são colocados em contato direto com licor de cozimento. O processo “kraft” é o processo de polpação

química mais utilizado atualmente (VIEIRA, 2003), e é o processo utilizado na KPMA.

Neste processo o licor de cozimento utilizado é composto basicamente por uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), e é chamado de licor branco. Conforme penetra no interior dos cavacos, o licor vai dissolvendo lignina e carboidratos. Apesar da perda de lignina ser de aproximadamente metade de sua massa, os cavacos mantêm sua estrutura durante o cozimento. No entanto, a estrutura torna-se tão fraca sem a lignina que se separa em fibras sem necessitar de um grande esforço mecânico (GULLICHSEN, 2000).

Na KPMA esse processo ocorre à pressão e temperatura controladas em dois digestores contínuos. Em um deles é processada uma mistura de cavacos de Eucalipto e Pinus, enquanto no outro são processadas alternadamente madeiras de 100% Pinus e 100% Eucalipto.

A polpa celulósica resultante do processo de polpação pode ou não passar por uma etapa de branqueamento (dependendo do objetivo da utilização do papel que será formado). O licor negro fraco é separado da polpa celulósica por operações de filtração e lavagem e deixa o processo de polpação química com um teor de sólidos de aproximadamente 15%. Este licor negro fraco segue para a planta de recuperação química, mais especificamente para a planta de evaporação.

2.2.4. Fabricação de Papel

Segundo VIEIRA (2003) as etapas básicas da fabricação de papel são as mesmas, independente da natureza da polpa utilizada (polpa química ou mecânica, fibra longa ou fibra curta). Alguns aditivos podem ser utilizados para promover certas propriedades de qualidade no produto (e.g. propriedades óticas, resistência). Os aditivos são misturados à polpa em uma suspensão com consistência menor que 1%.

Após a adição e homogeneização de aditivos químicos, a suspensão de fibras é recebida pela caixa de entrada. A caixa de entrada é um equipamento utilizado para transformar esta suspensão de fibras em uma fina camada uniforme

que preencha toda a largura da máquina de papel. Esta suspensão é distribuída uniformemente ao longo de uma tela em movimento. Nesta etapa ocorre o desaguamento da massa principalmente devido à ação da força gravitacional. A massa depositada nessa tela chega ao final dessa seção com um teor de sólidos de aproximadamente 20% (VIEIRA, 2003). Segundo ANDRIONI (2006) mais de 95% da água presente na suspensão de fibras é separada na caixa de entrada.

Depois de formada a massa por sobre a tela, a mesma passa pela etapa de prensagem. Nesta etapa, a massa passa juntamente com feltros absorvedores de água por entre rolos metálicos. Ao passar por entre dois rolos, parte da água presente na massa é transferida para os feltros, aumentando a consistência da massa para algo em torno de 40%-50% (HEIKKILÄ e PALTAKARI, 2000).

Após a etapa de prensagem, o restante da água presente na massa deve ser retirada por evaporação, na etapa de secagem. A massa passa por cilindros metálicos aquecidos internamente com vapor d'água. Segundo HEIKKILÄ e PALTAKARI (2000) o papel deixa a etapa de secagem com um teor de sólidos de 91%-95%

Segundo REESE (1991) e KUHASALO *et al.* (2000) a retirada de água nas etapas de formação e prensagem é muito mais barata do que a retirada de água na sessão de secagem.

Após a sessão de secagem, dependendo das propriedades desejadas para o papel, este pode passar por uma sessão de calandragem, onde o papel passa por entre rolos aquecidos para um processo de homogeneização e correção da espessura. Só então o papel será rebobinado e embalado.

2.2.5. Recuperação Química

A recuperação química pode ser dividida em três etapas principais: evaporação, caldeira de recuperação e caustificação.

2.2.6. Evaporação

A etapa da evaporação tem por finalidade elevar o teor de sólidos do licor negro fraco que deixa a planta de polpação química, para que ele possa ser

queimado nas caldeiras de recuperação. A etapa de evaporação é o foco principal deste trabalho e será abordado no próximo capítulo.

2.2.7. Caldeiras de Recuperação

Os compostos inorgânicos utilizados na etapa de cozimento não podem ser simplesmente descartados para um efluente devido a impactos ambientais. A recuperação química é o processo em que os compostos inorgânicos usados na polpação são recuperados e regenerados para sua reutilização. Desta forma, a etapa de recuperação química tem três objetivos principais: a recuperação desses compostos inorgânicos em forma apropriada para sua reutilização; a utilização da energia presente nos compostos orgânicos extraídos da madeira, na forma de vapor; e a eliminação do efluente com potencial poluidor gerado pela etapa de polpação.

A recuperação dos compostos químicos para reutilização no processo bem como à recuperação da energia térmica trazem redução de custos para a empresa, enquanto a preocupação ambiental é praticamente requisito para a sobrevivência de uma indústria no mercado hoje em dia.

Segundo MARTINELLI (2000) a alimentação de turbo geradores para a geração de energia elétrica a partir da produção de vapor por caldeiras de recuperação tem-se tornado uma opção interessante devido ao aumento progressivo do preço da energia elétrica.

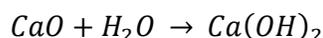
Segundo ANDREOLA (2001) o poder calorífico dos sólidos no licor de folhosas gira em torno de 2900 kcal kg⁻¹ enquanto o do licor de coníferas gira em torno de 3700 kcal kg⁻¹. Considerando estes valores, o licor negro é caracterizado como um combustível pobre, quando comparado com o carvão ou petróleo. Porém são valores suficientes para sustentar a combustão do licor.

Enquanto a parte orgânica do licor negro é queimada, fornecendo energia para a geração de vapor, a parte inorgânica chega até o fundo da caldeira de recuperação. Esses compostos inorgânicos derretidos devido à alta temperatura são chamados de “smelt”. O “smelt” escoar por bicas para um tanque de dissolução onde serão diluídos com água de lavagem do processo para evitar a solidificação após resfriamento. Depois de diluído este “smelt” adquire coloração

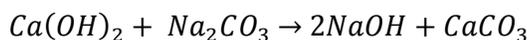
verde devido à presença de pequenas quantidades de sais ferrosos (ANDRADE, 2006). Esse líquido é chamado de licor verde.

2.2.8. Caustificação

Composto basicamente por uma solução aquosa de sulfeto de sódio (Na_2S) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), o licor verde segue para a planta de caustificação. O carbonato de sódio é um reagente inativo no cozimento e portanto deve ser transformado em outra espécie química: o hidróxido de sódio (NaOH) que é uma espécie ativa no cozimento dos cavacos. Para que essa transformação ocorra são necessárias duas reações químicas. A primeira delas ocorre após a adição de cal (CaO) possibilitando a reação de hidratação ou apagamento da cal, onde a cal reage com a água presente no licor verde.

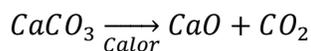


De forma simultânea, o hidróxido de cálcio formado reage com o carbonato de sódio do licor verde, formando hidróxido de sódio, em uma reação denominada caustificação:



Após estas reações o licor é encaminhado a um sistema de separação por filtração, de onde saem o carbonato de cálcio na forma de lama e o licor branco na forma líquida, que será usado na etapa de digestão da madeira.

A lama de carbonato de cálcio é encaminhada ao forno de cal, onde ocorre a recuperação da cal, de acordo com a seguinte reação:



A cal recuperada pode então ser reutilizada na reação de hidratação ou apagamento.

2.3. Evaporação

O processo de evaporação faz parte do ciclo de recuperação dentro de uma fábrica de papel. O objetivo da evaporação é a retirada da água e consequente aumento da concentração de sólidos do licor negro. Este aumento

da concentração de sólidos do licor negro aumenta a energia disponível para alimentar as reações no interior da caldeira de recuperação, não sendo necessária grande quantidade energética para evaporar a água presente no licor no interior da caldeira.

Usualmente o licor negro chega à planta de evaporação com concentração de sólidos em torno de 13-18%, dependendo da matéria-prima utilizada no processo. Este licor deve ser concentrado até cerca de 65% de sólidos secos para que possa ser queimado na caldeira de recuperação (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000;EMPIE, 2009). Algumas instalações modernas podem operar a níveis acima de 80% de sólidos.

HOLMLUND e PARVIAINEN (2000) trazem algumas definições e terminologias a respeito do processo de evaporação:

Evaporação em múltiplos estágios: consiste de um número de trocadores de calor conectados em série.

Estágio ou efeito de evaporação: um trocador de calor, ou mesmo vários trocadores operando com vapor à mesma pressão.

Corpo do evaporador: é a unidade de troca térmica. Um único efeito pode conter vários evaporadores em paralelo.

Vapor primário: é o vapor limpo vindo do sistema de distribuição da planta. Normalmente é utilizado apenas no primeiro efeito. O vapor deve estar na temperatura de saturação ou um pouco acima (superaquecido).

Condensado primário: é o condensado limpo, do vapor primário.

Vapor secundário: evaporado do licor negro. Vapor do primeiro efeito é utilizado como meio de aquecimento no segundo efeito. Vapor do segundo efeito é utilizado como meio de aquecimento no terceiro efeito, e assim sucessivamente. O vapor secundário sempre contém algum material orgânico evaporado do licor, ou até mesmo gotículas arrastadas com a corrente de vapor.

Condensado secundário: é o condensado derivado do vapor secundário. Contém vários níveis de contaminantes orgânicos. Portanto, não é tão limpo como o condensado primário.

Condensado sujo: é o condensado secundário mais contaminado, contendo grande quantidade de componentes voláteis da madeira, que deve ser purificado pela torre “stripping”.

Gases não condensáveis: compostos gasosos que são liberados do licor negro durante a evaporação. Eles são odorosos, venenosos e inflamáveis. Eles devem ser extraídos da planta de evaporação e tratados em um equipamento adequado, como por exemplo um incinerador.

Concentrador: refere-se ao primeiro efeito, onde o licor é evaporado à sua concentração final. No passado, os concentradores ficavam separados dos evaporadores de múltiplos efeitos, sendo inclusive projetado de forma diferente. Em plantas modernas de evaporação esta diferença não existe mais, embora a terminologia ainda seja utilizada em alguns casos.

2.3.1. Evaporação em múltiplos efeitos

Usualmente uma planta de evaporação consiste de várias unidades trocadoras de calor conectadas em série com vapor sendo utilizado como meio de aquecimento e licor o meio a ser aquecido.

Evaporadores de licor negro geralmente têm a configuração casco-tubo com o licor passando na parte interna dos tubos e o vapor na parte externa. Vapor de alta pressão é alimentado no primeiro efeito e o vapor liberado do licor negro é usado como vapor de aquecimento para o próximo efeito. O licor a ser concentrado pode fluir de baixo para cima nos chamados evaporadores de filme ascendente, ou de cima para baixo nos chamados evaporados de filme descendente. Nos casos de alta concentração de sólidos no licor, devem ser utilizados evaporadores de filme descendente devido à alta viscosidade do licor, tornando os evaporadores de filme ascendente ineficientes em concentrações acima de 50-55% de sólidos (EMPIE, 2009).

Considerando que o licor negro entra em um evaporador no seu ponto de ebulição, na evaporação com um único estágio, o consumo de vapor vivo é o mesmo ou levemente maior do que a quantidade de água evaporada. Se a temperatura do licor alimentado for menor, energia é necessária para o pré-

aquecimento do licor, e então uma quantidade menor de vapor secundário é gerada (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

Para uma planta de evaporação com múltiplos efeitos, o vapor gerado no primeiro estágio é o meio de aquecimento do segundo estágio. De forma análoga o vapor gerado no segundo estágio é o meio de aquecimento para o terceiro estágio, e assim sucessivamente. Como resultado, para a mesma quantidade de água evaporada, uma planta de evaporação com múltiplos efeitos terá um consumo de vapor menor do que uma planta com um único efeito (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

Teoricamente, a economia de vapor, definida como a quantidade de água evaporada pela quantidade de vapor vivo utilizado, seria um para uma planta de evaporação de um único efeito e igual ao número de efeitos para uma planta de evaporação de múltiplos efeitos. No entanto, a economia de vapor é menor do que o número de efeitos da planta devido às perdas de calor na planta de múltiplos efeitos. A Tabela 2.4 mostra alguns valores de economia de vapor obtidos na prática (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

Tabela 2.4 - Economia de vapor em plantas de evaporação de múltiplos efeitos incluindo uma torre de “stripping” integrada

Número de estágios	Economia de vapor [(ton de água).(ton de vapor) ⁻¹]
4	3,7 - 3,6
5	4,3 - 4,1
6	5,1 - 4,9
7	6,2 - 5,9

Fonte: HOLMLUND e PARVIAINEN (2000)

Segundo MARTINELLI (2000), a alimentação do licor negro em uma planta de evaporação múltiplo efeito pode ser de três formas principais:

- Alimentação direta: a alimentação de licor é feita no primeiro efeito (mais quente) e percorre os efeitos no mesmo sentido do fluxo de vapor. É utilizada quando a temperatura de alimentação é alta;
- Alimentação inversa: a alimentação de licor é feita no último efeito (mais frio) e percorre os efeitos no sentido inverso ao fluxo de vapor. É utilizada quando a temperatura de alimentação é baixa;

- Alimentação mista: a alimentação de licor é feita em um efeito intermediário, que possui uma temperatura próxima à temperatura da alimentação. Nesse caso, é comum o uso de pré-aquecedores entre os efeitos.

Em fábricas de papel e celulose onde madeira de coníferas é utilizada, pode ocorrer formação de sabão no licor negro que segue para a evaporação. A presença de sabão no licor é um problema, pois pode formar espuma, que por sua vez dificulta a troca térmica nos evaporadores. Por este motivo, o sabão ser separado do licor para facilitar a evaporação deste. Segundo HOLMLUND e PARVIAINEN (2000), a separação de sabão é ótima em concentração de 27% - 30% e temperatura de 60°C, e esses valores conseguem ser mais facilmente atingidos de forma simultânea utilizando-se alimentação mista.

A planta de evaporação é altamente dependente de energia, na forma de vapor. Dessa forma, para diminuir essa demanda, o vapor gerado em um efeito da planta de evaporação pode ser reutilizado em outro efeito, onde a pressão necessária do vapor não seja tão alta. Os efeitos em uma planta de evaporação são numerados de acordo com o fluxo de vapor. O licor negro pode fluir concorrente ou contracorrente ao vapor, ou ainda uma combinação entre os dois casos. Cada efeito do evaporador pode conter vários evaporadores separados fisicamente. Estes evaporadores usualmente trabalham com entrada de vapor em paralelo (i.e. vapor na mesma temperatura), mas com fluxo de licor em série (OLSSON, 2010).

Devido aos componentes da madeira, a formação de espuma pode ser um problema nas plantas de evaporação de licor negro. Para controlar esse problema, o licor fraco pode ser misturado com licor mais concentrado (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000; OLSSON, 2009).

Segundo OLSSON (2009), o licor negro em uma concentração de sólidos abaixo de 40% e à temperatura ambiente têm aparência similar a água suja e escura. Quando o conteúdo de sólidos é aumentado a 55%, o licor torna-se mais viscoso. Com concentração de 80% de sólidos e temperatura ambiente, o licor negro é comparado a borracha negra. Entretanto, em temperatura acima de 125°C, é possível bombear o licor negro mesmo nestas altas concentrações de sólidos.

Evaporadores podem ser operados com o fluido a ser concentrado passando uma única vez pelo evaporador, ou com sistema de recirculação. Evaporadores que não utilizam recirculação apresentam evaporação limitada e são particularmente úteis na evaporação de materiais sensíveis ao calor. Nos evaporadores com recirculação, mantém-se um reservatório de líquido dentro do evaporador. A alimentação é misturada a esse líquido mantido dentro do evaporador e então é passado pelos tubos de troca térmica (JAISHREE, 2010).

Algumas das reações que ocorrem no interior da caldeira de recuperação são altamente sensíveis à temperatura (MARTINELLI, 2008), de forma que a queima de licor negro com baixa concentração de sólidos pode interferir na cinética dessas reações.

Segundo MARTINELLI (2008) a baixa concentração de sólidos totais do licor negro para queima na caldeira de recuperação é a segunda maior causa de explosões pelo contato entre a água e "smelt". Desta forma não é recomendada a queima de licor negro com concentração de sólidos totais abaixo de 58%.

2.3.2. Primeiro efeito

Usualmente o primeiro efeito é onde o licor é evaporado até sua concentração final. É normalmente separado em diversos evaporadores operando em paralelo no lado do vapor e em série no lado do licor. Incrustações no primeiro efeito não podem ser totalmente evitadas. Os equipamentos são organizados de forma que os evaporadores do primeiro efeito possam ser isolados do processo e lavados durante a operação com a menor perda de capacidade possível (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

Uma forma de diminuir a formação de incrustações, é misturar cinzas e pó oriundas por exemplo, do precipitador da caldeira de recuperação. (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

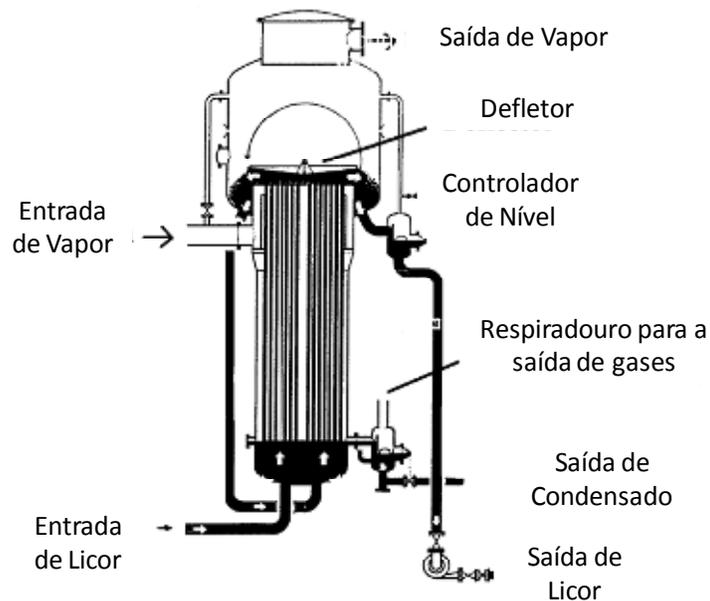
Ainda segundo HOLMLUND e PARVIAINEN (2000) incrustação é a maior causa de redução de produtividade em evaporadores. Ocorre bastante em evaporadores do tipo filme ascendente, mas também está presente em evaporadores de filme descendente, embora em menor intensidade. Em

quantidade suficiente, incrustações diminuem o coeficiente global de troca térmica e a taxa de transferência de calor do efeito.

2.3.3. Evaporador de filme ascendente (“Rising Film”)

Os evaporadores de filme ascendente foram largamente utilizados na evaporação de licor negro na indústria de papel e celulose até meados de 1980. Nas instalações mais novas, evaporadores do tipo filme descendente são predominantes (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

Na Figura 2.4, é representado um evaporador do tipo filme ascendente. O elemento de troca térmica é um trocador vertical casco-tubo de passe único, com o fluxo de licor passando internamente pelos tubos, enquanto o vapor de aquecimento passa pelo lado do casco. Usualmente os tubos tem comprimento de 8,5 m, diâmetro nominal de 50 mm e espessura da parede de 1,5 mm. O licor é alimentado no fundo da caixa de licor de onde é distribuído para os tubos. Vapor é alimentado no lado do casco do trocador de calor, e o calor é transferido através das paredes dos tubos (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).



Fonte: Adaptado de HOLMLUND e PARVIAINEN (2000)

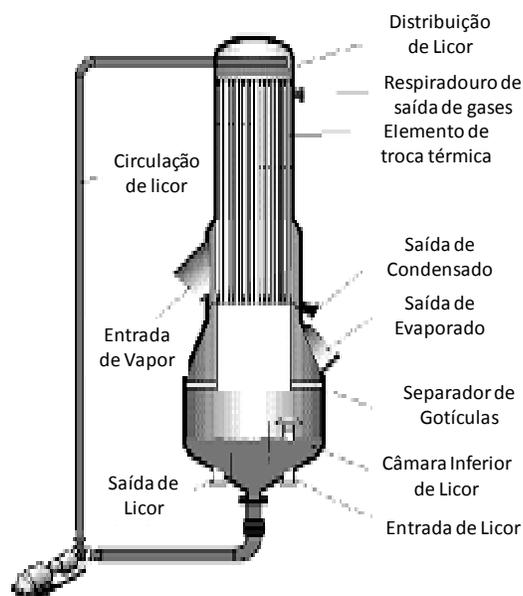
Figura 2.4 - Evaporador de Filme Ascendente

Conforme o licor percorre os tubos, é pré-aquecido e gradualmente entra em ebulição. Devido ao maior volume específico do vapor liberado na fervura, a velocidade da mistura líquido-vapor aumenta, juntamente com a taxa de transferência de calor no trocador de calor. Na parte superior dos tubos, um prato defletor ajuda a separar o licor e o vapor (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

2.3.4. Evaporador de filme descendente (“Falling Film”)

Nos evaporadores tubulares de filme descendente, o licor é alimentado no fundo do evaporador, na chamada câmara de evaporação, e certo nível de licor é mantido. Através de uma bomba, esse licor é recirculado até a parte de cima do evaporador, de onde desce pelo trocador de calor principalmente por gravidade, embora o fluxo do vapor gerado também auxilie no transporte do licor (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

Na Figura 2.5 é mostrado um evaporador tubular de filme descendente. O elemento de troca térmica se assemelha a um evaporador de filme ascendente, mas nesse caso, a câmara de evaporação localiza-se abaixo do trocador de calor. Antes de deixar o evaporador e seguir para aquecer o próximo efeito, um separador de gotículas limpa o vapor na saída da câmara de evaporação.



Fonte: Adaptado de HOLMLUND e PARVIAINEN (2000)

Figura 2.5 - Evaporador de Filme Descendente

Segundo RIGHETTO (2008), neste tipo de evaporador não ocorre acúmulo de líquido a ser concentrado nos tubos, diferentemente do que ocorre nos evaporadores de filme ascendente. Desta forma, nos evaporadores de filme descendente não ocorre aumento da temperatura de ebulição devido à existência de uma coluna hidrostática. Isto permite o trabalho com diferenças de temperaturas menores e conseqüentemente a utilização de um número maior de efeitos e uma maior economia de vapor.

Segundo IBARZ (2002, apud RIGHETTO, 2008) e WESTPHALEN (1999, apud RIGHETTO, 2008) nos evaporadores de filme descendente o vapor formado pela evaporação do líquido no interior dos tubos vai ocupando a parte central dos tubos. Conforme o líquido escoar, mais vapor é formado resultando em uma região central com vapor em velocidade alta que comprime o líquido contra a parede interna do tubo. Graças a este efeito um filme de líquido bastante fino é formado, escoando a velocidades altas, que favorecem a transferência de calor e gera perda de carga com valores baixos, permitindo empregar pequenas diferenças de temperatura como força motriz para a transferência de calor.

Segundo HOLMLUND e PARVIAINEN (2000) os tipos predominantes de evaporadores utilizados em plantas modernas de evaporação são do tipo filme descendente, devido ao fato de apresentarem valores maiores para o coeficiente de troca térmica e serem capazes de concentrar o licor a maiores níveis de sólidos, quando comparados aos evaporadores de filme ascendente.

2.3.5. Torre de “Stripping”

A Torre de “Stripping” limpa o condensado mais contaminado da planta de evaporação pela separação de componentes orgânicos. “Stripping” é um processo de transferência de massa na qual os componentes voláteis, tais como: metanol e alguns compostos orgânicos contendo enxofre são transferidos da fase líquida para a gasosa. Uma coluna de “stripping” é um vaso cilíndrico alto por onde o líquido contendo os componentes gasosos desce por gravidade. Uma mistura de vapor e gases não-condensáveis sobe em contracorrente. É um equipamento de alto consumo de vapor, necessitando de um fluxo de vapor de cerca de 20% do condensado a ser limpo. Entretanto, a maior parte desse vapor

pode ser reaproveitado na planta de evaporação (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

2.3.6. Liquefação de metanol

Os gases que saem da torre de “stripping” contém vapor de água, metanol e compostos orgânicos contendo enxofre. Esses gases contém metanol em uma concentração de aproximadamente 35% - 45% em volume, e podem ser separados por uma operação de destilação para posterior queima em um incinerador, por exemplo. (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

2.3.7. Tanques de expansão “flash”

Tanques de expansão “flash” são pequenos reservatórios que possuem uma entrada e uma saída de condensado ou licor e uma saída de evaporado. A saída do evaporado é ligada com um evaporador operando a uma pressão inferior à pressão do licor ou condensado que entra nesse tanque, sendo gerada então uma força motriz para a migração de uma parte desse líquido para a fase vapor, que será somada ao vapor de aquecimento desse novo efeito.

2.3.8. Condensador de superfície

Condensador de superfície é um trocador de calor que condensa o vapor do último estágio da evaporação, utilizando água como fluido de resfriamento (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

A pressão no condensador de superfície e a pressão do vapor vivo entrando no primeiro efeito determinam a diferença total de temperatura disponível da planta de evaporação. A pressão do condensador de superfície depende da área de superfície do condensador e da temperatura da água de resfriamento. Vale ressaltar que a pressão no condensador de superfície não pode ser excessivamente baixa, pois implicaria em dutos de vapor com diâmetro muito elevado.

2.3.9. Dispositivo de vácuo

Para manter o vácuo na planta e a taxa de transferência de calor, os gases não condensáveis que entram no sistema junto com o licor precisam ser retirados. Um dispositivo de vácuo presente em cada efeito e no condensador de superfície tem esta finalidade.

2.3.10. Transferência de Calor nos Evaporadores

A equação geral para a transferência de calor, válida para o elemento aquecedor de um evaporador, é representada pela Equação 2.1a.

$$Q = U A \Delta T \quad (2.1a)$$

Onde:

- Q fluxo de calor (kJ s^{-1})
- U coeficiente global de troca térmica ($\text{kJ s}^{-1}\text{m}^{-2} \text{°C}^{-1}$)
- A área de troca térmica do evaporador (m^2)
- ΔT diferença de temperatura motriz da troca térmica (°C)

Em cálculos de transferência de calor em evaporadores, não é utilizada a média logarítmica de temperatura como na maioria dos cálculos de transferência de calor. Em vez disso a diferença efetiva de temperatura é dada pela diferença entre a temperatura de saturação do vapor utilizado como meio de aquecimento menos a temperatura de ebulição do licor. Segundo EMPIE (2009) esta vem sendo a base de projeto tradicional para evaporadores, embora a temperatura do licor não se mantenha constante para todo o comprimento do evaporador. Ela continua a aumentar até o ponto de ebulição do licor, que também aumenta conforme a água é evaporada nos tubos. Assim, a Equação 2.1a pode ser escrita da seguinte forma:

$$Q = U A (T_{V,e} - T_L) \quad (2.1b)$$

Onde:

- $T_{V,e}$ = temperatura de saturação do vapor de aquecimento (°C)
- T_L = temperatura de ebulição do licor (°C)

O coeficiente global de troca térmica é o inverso da soma das resistências à transferência de calor. A expressão que relaciona o coeficiente global de troca térmica com as resistências à transferência de calor é dada pela Equação 2.2.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_B} + \frac{\delta_w}{k_w} + \frac{1}{h_c} + \frac{\delta_{cS}}{k_{cS}} + \frac{\delta_{LS}}{k_{LS}} \quad (2.2)$$

Onde:

h_B = coeficiente de transferência de calor por convecção para o licor negro

h_c = coeficiente de transferência de calor por convecção para o condensado

δ_w = espessura da parede dos tubos

δ_{cS} = espessura das incrustações no lado do condensado

δ_{LS} = espessura das incrustações no lado do licor negro

k_w = condutividade térmica da parede dos tubos

k_{cS} = condutividade térmica das incrustações no lado do condensado

k_{LS} = condutividade térmica das incrustações no lado do licor negro

Segundo EMPIE (2009) os sistemas de evaporação formados por evaporadores de filme ascendente são limitados a cinco ou seis efeitos porque o ΔT se torna muito pequeno se forem utilizados muitos efeitos. Abaixo de um ΔT de 5°C, a operação é instável porque não há vapor suficiente para manter o fluxo ascendente. Em contrapartida, acima de um ΔT de 22°C o filme de condensado na parede também evapora, “secando” a parede. Desta forma, o coeficiente de película diminui, juntamente com a taxa de transferência de calor. O valor do coeficiente de troca térmica passa então por um ponto máximo na faixa de 5 - 22°C. Em contrapartida, evaporadores de filme descendente não dependem da ebulição do vapor para transportar o licor pelo tubo e os valores do coeficiente global de troca térmica são maiores em valores baixos de ΔT e decrescem com o aumento do ΔT . Dessa forma mais do que seis efeitos de evaporação podem ser utilizados para aumentar a capacidade da evaporação.

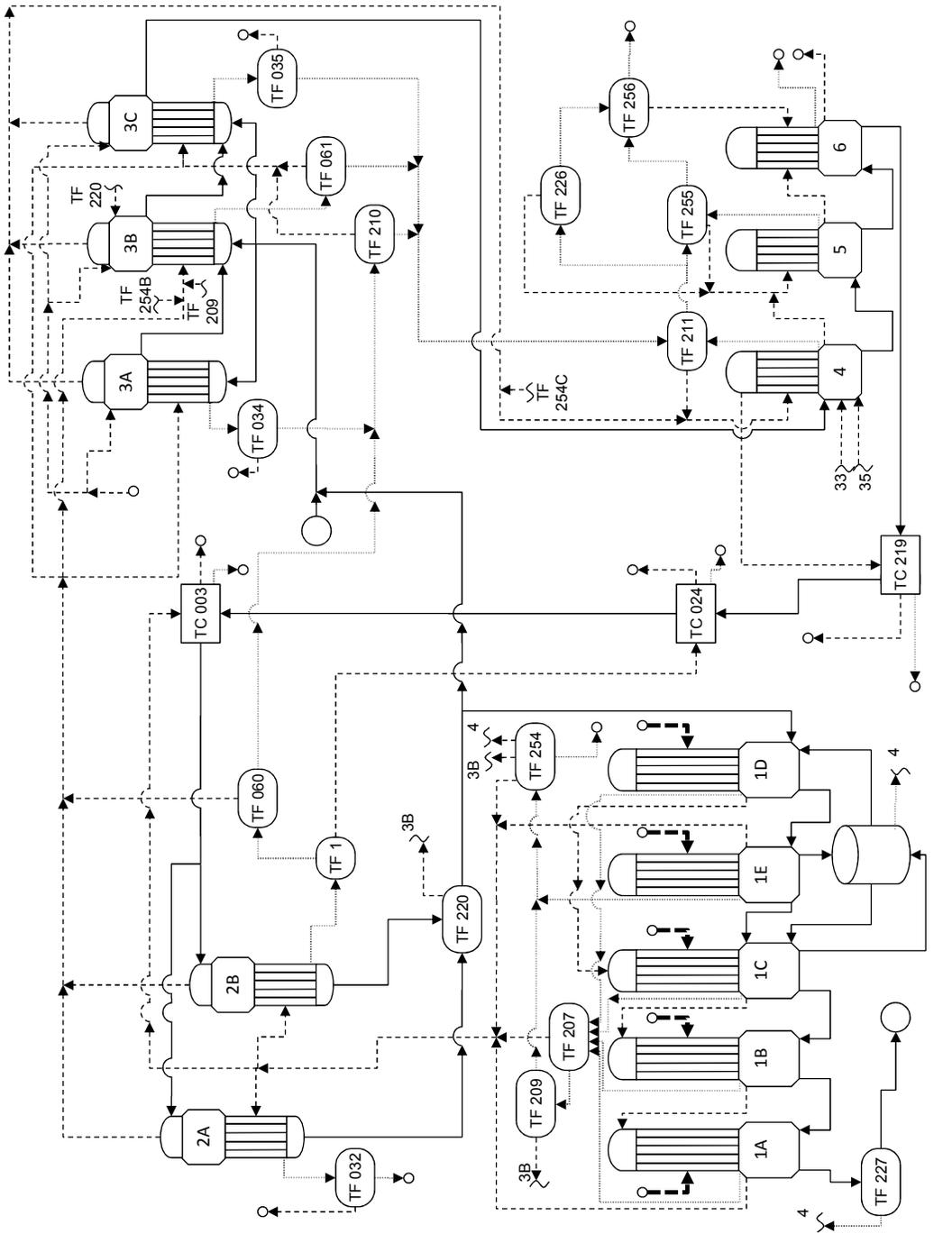
2.4. Sistema de Evaporação de Licor Negro – Klabin Papéis Monte Alegre

Na Figura 2.6, na seção de resultados, é apresentado um fluxograma representando o processo de evaporação da Klabin Papéis Monte Alegre (KPMA).

As nomenclaturas “TF” e “TC” na figura anterior se referem a “tanque flash” e “trocador de calor”, respectivamente. A numeração serve para diferenciar os equipamentos semelhantes entre si.

O Licor negro, com teor de sólidos de aproximadamente 17%, proveniente do sistema de lavagem da polpa celulósica, é chamado de licor negro fraco. Devido à baixa tensão superficial do licor negro à essa concentração, é necessária a mistura de pequenas quantidades de licor negro forte vindo dos efeitos 2A e 2B com um teor de sólidos de aproximadamente 42%. Dessa forma, o licor negro fraco tem seu teor de sólidos elevado acima de 20%, diminuindo-se então a tendência de formação de espuma, devido ao aumento da tensão superficial do licor. Esta correção pode ser feita tanto no tanque de estocagem do licor negro fraco, quanto na própria linha de alimentação, após o tanque de estocagem, sendo que a última opção apresenta uma resposta mais rápida.

Após ter seu teor de sólidos elevado para 21 - 23%, o licor negro fraco é alimentado em paralelo nos evaporadores que compõe o terceiro efeito (3A, 3B e 3C). Estes evaporadores são bastante antigos e operam com filme ascendente. Juntamente com esse licor que entra em paralelo nos evaporadores do 3º efeito, o licor que sai do efeito 3A também alimenta o efeito 3B, assim como o licor que sai do efeito 3B alimenta o efeito 3C. O licor negro que sai do efeito 3C segue em série para os efeitos 4, 5 e 6. Estes evaporadores são de filme descendente.



Legenda:

- Licor
- - -→ Vapor vivo
- · ·→ Evaporado
- · -→ Condensado
- Entrada ou saída de licor
- Entrada ou saída de vapor, evaporado ou condensado

Figura 2.6 - Fluxograma da Planta de Evaporação da KPMA

O licor negro sai do 6º efeito com um teor de sólidos de 35% e, segue então para dois pré-aquecedores (511-M219 e 511-M024), na saída o fluxo é dividido, seguindo para o 2º efeito e para um trocador de calor aquecido pelos gases que saem da torre “stripping”. No segundo efeito, a alimentação pode ser feita em paralelo ou em série. Além disto, o licor pode ser alimentado, primeiramente, em qualquer um dos dois evaporadores (2A ou 2B). Essa mudança no fluxo do licor através dos evaporadores auxilia na diminuição da incrustação, pois quando um evaporador tem sua taxa de transferência de calor diminuída, ele pode ser alimentado com licor mais diluído, ocorrendo uma espécie de lavagem pelo mesmo.

O licor deixa o segundo efeito com um teor de sólidos de aproximadamente 42%, seguindo para um tanque de expansão “flash” (511-M220). Deste tanque, uma pequena parte do licor segue para elevar o teor de sólidos do licor de alimentação de 17% para 20%, enquanto a maior parte segue para o 1º efeito.

No primeiro efeito o licor segue, em série, para os evaporadores: 1D, 1E, 1C, 1B e 1A. Parte do licor que sai dos evaporadores 1C e 1E é direcionado para um tanque de mistura, onde receberá as cinzas retiradas pelo precipitador das caldeiras de recuperação. Este licor misturado com as cinzas volta ao processo para os efeitos 1C e 1D.

A coleta de cinzas é importante pois retira o material particulado dos gases que são gerados nas caldeiras de recuperação. Este material é composto principalmente de compostos inorgânicos que são carregados pelos gases. Além de reduzir o potencial poluidor dos gases das caldeiras de recuperação, esta coleta reaproveita o material inorgânico, mantendo-o dentro do processo

Os evaporadores do primeiro efeito operam com um licor com um teor de sólidos mais elevado e, desta forma, estão ainda mais sujeitos a incrustações nos tubos. Para amenizar este problema, cada um dos cinco evaporadores do primeiro efeito pode ser isolado do restante da planta para ser lavado com licor fraco ou com condensado para retirar parte da incrustação. Desta forma, em intervalos periódicos, cada um dos evaporadores do primeiro efeito pode ser lavado (com o restante da planta de evaporação em operação), aumentando a eficiência da evaporação como um todo.

Todos os cinco evaporadores do primeiro efeito são do tipo filme descendente, e nos três últimos efeitos no caminho do licor é utilizado o sistema Revap que consiste no processo de passagem do vapor que sai do efeito 1D através dos tubos de aquecimento do efeito 1C, em contato direto com o licor. O objetivo é aumentar a turbulência do filme descendente de licor. O aumento da velocidade implica no aumento do número de Reynolds, o que implica no aumento do coeficiente convectivo de transferência de calor, favorecendo a troca térmica no equipamento. De forma similar, os evaporados dos efeitos 1C e 1B são alimentados em contato direto com o licor dos evaporadores 1B e 1A, respectivamente. Devido ao fato de estar levemente acima da temperatura de saturação, este evaporado permanece na fase vapor, sem voltar à fase líquida quando em contato com o licor.

Após passar por todos os efeitos, o licor negro já concentrado, em um teor de sólidos de aproximadamente 70%-75%, segue para as caldeiras de recuperação.

Vapor vivo é utilizado como meio de aquecimento para os evaporadores do 1º efeito. O evaporado gerado no 1º efeito serve como meio de aquecimento para o 2º efeito. O evaporado gerado no 2º efeito serve como meio de aquecimento para o 3º efeito, e assim sucessivamente.

O evaporado do 6º efeito é enviado a um condensador de superfície e resfriado até a condensação. Os gases não condensáveis são retirados através de um sistema de ejetores. A existência de um gradiente de pressão entre os efeitos permite a utilização do calor latente do vapor em todos os efeitos.

2.5. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO LICOR NEGRO

Para descrever por meio de modelagem matemática um sistema de evaporação, são necessários balanços de massa e energia, bem como equações da taxa de transferência de calor. Além disto, o conhecimento de algumas propriedades físicas tais como a densidade, a capacidade calorífica, a elevação do ponto de ebulição são necessárias.

2.5.1. Composição do Licor Negro

De acordo com HOLMLUND e PARVIAINEN (2000), o licor negro proveniente da lavagem de polpa pode ser subdividido basicamente em água e sólidos secos. Sendo que os principais componentes destes sólidos secos são os seguintes:

- Substâncias orgânicas da madeira dissolvidas durante o processo de cozimento;
- Lignina;
- Hemicelulose;
- Celulose;
- Substâncias inorgânicas;
- Compostos de sódio;
- Compostos de enxofre (ou de sódio-enxofre);
- Material inerte.

Um dos principais usos do licor negro é como uma alternativa de combustível líquido derivado de biomassa. Na Tabela 2.5 é apresentada a composição típica do licor negro (VAKKILAINEN, 2000).

Tabela 2.5 - Composição da fração sólida do licor negro de um processo de polpação “kraft” utilizando bétula como matéria-prima

Compostos	Composição (%, em massa)
Compostos orgânicos	78
Lignina degradada, incluindo Na e S	37.5
Ácidos isossacarínicos, incluindo Na	22.6
Ácidos alifáticos, incluindo Na	14.4
Resinas e ácidos graxos, incluindo Na	0.5
Polissacarídeos	3.0
Compostos inorgânicos	22
NaOH	2.4
NaHS	3.6
Na ₂ CO ₃ e K ₂ CO ₃	9.2
Na ₂ SO ₄	4.8
Na ₂ S ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₃ e Na ₂ S _x	0.5

Fonte: VAKKILAINEN (2000)

Na Tabela 2.6 são apresentadas composições elementares de licores negros, expressas em termos de percentual de massa do elemento pela massa de sólidos secos presentes no licor negro, oriundos do processamento de eucalipto e bétula. Ainda na Tabela 2.6 é apresentada a composição típica do licor negro de coníferas e folhosas.

Tabela 2.6 - Composição elementar do licor negro proveniente do processo “kraft”

Licor (tipo de madeira processada)	Indústria / localização	Composição elementar (% em massa por sólidos secos)							
		C	H	N	Na	K	S	Cl	inertes
Folhosas / Eucalipto ^a	Brasil / indústria A	30.8	3.6	0.01	21.8	1.8	3.7	4.5	0.1
Folhosas / Eucalipto ^a	Brasil / indústria B	35.2	3.7	–	21.2	2.1	3.0	4.3	–
Folhosas / Eucalipto ^a	Brasil / indústria C	29.6	3.6	–	18.7	2.2	4.4	2.6	–
Folhosas / Eucalipto ^a	Brasil / indústria D	34.8	3.4	0.04	18.3	2.1	3.6	3.2	–
Folhosas / Eucalipto ^a	Brasil / indústria E	32.3	3.1	0.04	23.5	1.8	4.9	2.2	–
Folhosas / Bétula ^b	Escandinávia	32.5	3.3	0.2	19.8	2.0	6.0	0.5	0.2
Folhosas ^b	América do Norte	34.0	3.4	0.2	20.0	2.0	4.3	0.6	0.5
Coníferas / Pinheiro ^b	Escandinávia	35.0	3.6	0.1	19.0	2.2	5.5	0.5	0.2
Coníferas / Pinheiro ^b	América do Norte	35.0	3.5	0.1	19.4	1.6	4.2	0.6	0.2

Fonte: ^aCARDOSO *et al.* (2008); ^bVAKKILAINEN (2000).

2.5.2. Densidade

A densidade do licor negro é influenciada pela temperatura e pela concentração do licor. A uma temperatura de 90°C, um licor com concentração de 16% de sólidos secos apresentará uma densidade de 1.05 t m⁻³, e em uma concentração de 70% de sólidos secos, apresentará uma densidade de 1.43 t m⁻³. (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

Em baixas concentrações de sólidos a densidade do licor é próxima à densidade da água enquanto em altas concentrações, é uma função da quantidade de compostos orgânicos ou inorgânicos presentes no licor. Isto ocorre porque a densidade dos compostos orgânicos é usualmente a mesma da água, enquanto a densidade dos compostos inorgânicos é aproximadamente o dobro dessa densidade. Mesmo assim, a variação entre densidades de um licor para

outro varia apenas em torno de 5% a um teor de sólidos de 65% (ZAMAN *et. al*, 1994 apud EMPIE, 2009).

A densidade do licor é mais sensível à concentração de sólidos e à temperatura. A densidade do licor negro na temperatura de 25°C e concentração de sólidos abaixo de 50% pode ser calculada pela Equação 2.3 (ADAMS *et. al* 1997 apud EMPIE, 2009).

$$\rho_{25} = 997 + 649 X \quad (2.3)$$

Onde:

ρ_{25} densidade do licor negro na temperatura de 25°C (kg.m⁻³)

X teor de sólidos do licor (kg de sólidos por kg de solução)

Segundo ADAMS *et. al* (1997 apud EMPIE, 2009) O efeito da temperatura na densidade do licor negro para temperaturas de até 100°C e concentração de sólidos de até 65% pode ser estimada pela Equação 2.4.

$$\frac{\rho_T}{\rho_{25}} = 1,00 - 3,69 \cdot 10^{-7} (T - 25) - 1,94 \cdot 10^{-6} (T - 25)^2 \quad (2.4)$$

Onde:

ρ_T densidade do licor negro na temperatura T (kg.m⁻³)

T temperatura (°C)

A uma temperatura constante, a densidade do licor negro é uma função linear do conteúdo de sólidos até uma concentração de 65%. Acima dessa concentração a densidade aumenta a uma taxa maior, até uma concentração de sólidos de 80% e então, de forma menos acentuada até uma concentração de 100%. A 25°C a densidade do licor negro com 100% de concentração de sólidos fica em torno de 1540 – 1580 kg.m⁻³ (ZAMAN *et. al*, 1994 apud EMPIE, 2009).

Na KPMA a densidade do licor negro é estimada a partir do teor de sólidos e temperatura, segundo correlação conforme Tabela de Baumé apresentada na Tabela 2.7. Graus de Baumé é uma escala hidrométrica criada pelo farmacêutico francês Antoine Baumé em 1768 para medição de densidade de líquidos.

Tabela 2.7 – Tabela de Baumé

BAUME	% SOL.	DENS.	BAUME	% SOL.	DENS.	BAUME	% SOL.	DENS.
02,0	02,5	1,010	19,5	25,0	1,160	37,0	55,0	1,350
02,5	03,0	1,015	20,0	26,0	1,165	37,5	56,0	1,355
03,0	03,5	1,020	20,5	27,5	1,170	38,0	57,0	1,365
03,5	04,5	1,025	21,0	28,5	1,175	38,5	58,0	1,370
04,0	05,0	1,030	21,5	29,5	1,185	39,0	59,0	1,375
04,5	05,5	1,035	22,0	30,0	1,185	39,5	60,0	1,380
05,0	06,0	1,035	22,5	31,0	1,190	40,0	60,5	1,390
05,5	07,0	1,040	23,0	32,0	1,195	40,5	61,0	1,395
06,0	07,5	1,045	23,5	32,5	1,200	41,0	62,0	1,400
06,5	08,0	1,045	24,0	33,5	1,205	41,5	63,0	1,405
07,0	09,0	1,050	24,5	34,0	1,210	42,0	64,0	1,410
07,5	09,5	1,055	25,0	35,0	1,215	42,5	65,0	1,420
08,0	10,0	1,060	25,5	36,0	1,225	43,0	66,0	1,425
08,5	10,5	1,060	26,0	36,5	1,230	43,5	67,0	1,430
09,0	11,0	1,065	26,5	37,0	1,235	44,0	68,0	1,435
09,5	12,0	1,070	27,0	38,0	1,240	44,5	69,0	1,440
10,0	13,0	1,075	27,5	39,0	1,245	45,0	70,0	1,450
10,5	13,5	1,080	28,0	39,5	1,250	45,5	71,0	1,455
11,0	14,0	1,080	28,5	40,0	1,255	46,0	72,0	1,460
11,5	14,5	1,085	29,0	41,0	1,260	46,5	73,0	1,465
12,0	15,0	1,090	29,5	42,0	1,270	47,0	74,0	1,470
12,5	15,5	1,095	30,0	43,0	1,275	47,5	75,0	1,475
13,0	16,0	1,100	30,5	44,0	1,280	48,0	76,0	1,480
13,5	17,0	1,105	31,0	45,0	1,285	48,5	77,0	1,485
14,0	18,0	1,110	31,5	46,0	1,290	49,0	78,0	1,490
14,5	18,5	1,115	32,0	46,5	1,300	49,5	79,0	1,495
15,0	19,0	1,120	32,5	47,5	1,305	50,0	80,0	1,500
15,5	20,0	1,125	33,0	48,5	1,310	50,5	81,0	1,510
16,0	20,5	1,130	33,5	49,0	1,315	51,0	82,0	1,524
16,5	21,0	1,135	34,0	50,0	1,320	51,5	83,0	1,542
17,0	22,0	1,135	34,5	51,0	1,325	52,0	84,0	1,560
17,5	23,0	1,140	35,0	52,0	1,330	52,5	85,0	1,578
18,0	24,0	1,145	35,5	52,5	1,335	53,0	86,0	1,596
18,5	24,5	1,150	36,0	53,5	1,340	53,5	87,0	1,614
19,0	25,0	1,155	36,5	54,5	1,345	54,0	88,0	1,632

Fonte: Klabin Papéis Monte Alegre

A temperatura do licor deve ser corrigida através da Tabela 2.8 antes de ser encontrado o valor da respectiva densidade do licor na Tabela 2.7:

Tabela 2.8 – Correção da Temperatura – Tabela de Baumé

°C	Be	°C	Be	°C	Be	°C	Be
52	1,5	68	2,7	84	3,9	100	5,5
54	1,6	70	2,8	86	4,1	102	5,7
56	1,7	72	3,0	88	4,3	104	5,9
58	1,9	74	3,1	90	4,5	106	6,0
60	2,0	76	3,3	92	4,7	108	6,5
62	2,2	78	3,4	94	4,8	110	7,0
64	2,3	80	3,6	96	5,1		
66	2,5	82	3,8	98	5,3		

Fonte: Klabin Papéis Monte Alegre

2.5.3. Capacidade Calorífica

Dados da capacidade calorífica, para o licor negro, são necessários para cálculos da quantidade de calor necessária na evaporação e de balanços energéticos na caldeira de recuperação.

A capacidade calorífica dos sólidos contidos no licor negro é usualmente a metade da capacidade calorífica da água (GREEN e HOUGH, 1992 apud EMPIE, 2009). Desta forma, a capacidade calorífica do licor negro depende da capacidade calorífica de seus constituintes. Um aumento na concentração de sólidos ou na temperatura gera uma diminuição da capacidade calorífica do licor negro. (VAKKILAINEN, 2000). Conforme é aumentada a concentração de sólidos, a capacidade calorífica do licor negro vai diminuindo de forma aproximadamente linear a partir do valor da capacidade calorífica da água até atingir um limite de aproximadamente metade deste valor. A Equação 2.5 pode ser utilizada para estimar a capacidade calorífica do licor negro (MASSE *et al.*, 1986, apud VAKKILAINEN, 2000).

$$Cp_L = 4,216 (1 - X) + \left(1,675 + \frac{3,31 T}{1000}\right) X + \frac{4,87 - 20 T}{1000} (1 - X)X^3 \quad (2.5)$$

Onde:

Cp_L capacidade calorífica do licor negro ($\text{kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)

T temperatura (K)

X teor de sólidos do licor (kg de sólidos por kg de solução)

2.5.4. Entalpia

A entalpia do licor negro pode ser calculada pela relação termodinâmica representada pela Equação 2.6.

$$H_L = H_{L,ref} + \int_{T_{ref}}^T Cp_L dT \quad (2.6)$$

Onde:

H_L entalpia do licor negro (kJ kg^{-1})

$H_{L,ref}$ entalpia de referência à temperatura de referência (kJ kg^{-1})

É importante ressaltar que a temperatura e entalpia de referência utilizada devem ser condizentes com as utilizadas como referência para o condensado e vapor d'água.

2.5.5. Elevação do Ponto de Ebulição (EPE)

A modelagem fenomenológica de qualquer operação que envolva transferência de massa entre fases, tais como: destilação, extração e evaporação, requer informações precisas a respeito do comportamento termodinâmico do sistema no equilíbrio. Usualmente para descrever a não idealidade das fases vapor e líquida empregam-se os coeficientes de fugacidade e atividade, respectivamente. Em sistemas de evaporação de soluções aquosas com sólidos dissolvidos é comum empregar equações para correlacionar o aumento do ponto de ebulição em função da temperatura e da composição dos sólidos, nesta abordagem considera-se que a fase vapor comporta-se como gás ideal, hipótese que pode ser assumida em função das baixas pressões de operação nos evaporadores.

O aumento no ponto de ebulição do licor negro é específico para cada tipo de licor, seu valor aumenta com a composição do licor (ZAMAN *et al.*, 1998; HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000) O aumento do ponto de ebulição é a diferença entre a temperatura de ebulição da solução e a da água na mesma pressão.

BIALIK *et al.* (2010) implementaram o método de Pitzer na modelagem da solubilidade e elevação do ponto de ebulição em licores negros de processos industriais. Um modelo para a solubilidade da burqueíta e um para a solubilidade do sulfato de sódio dicarbonato foram desenvolvidos baseados na literatura e em dados experimentais, respectivamente. A elevação do ponto de ebulição foi modelada em dois tipos de licor negro: normal e com pouca lignina após um processo de precipitação de lignina. Fez-se também um estudo para estimar os parâmetros de interação em soluções quentes de lactato de sódio utilizando dados de elevação do ponto de ebulição.

VAKKILAINEN (2000) apresenta a Equação 2.7 para estimar o aumento no ponto de ebulição do licor negro em pressão atmosférica. Na literatura buscada não é citado o tipo de licor negro utilizado para obter esta equação.

$$EPE_{atm} = 6,173 X - 7,48 X^{1,5} + 32,747 X^2 \quad (2.7)$$

Onde:

EPE_{atm} elevação do ponto de ebulição à pressão atmosférica (°C)

Para outras pressões a seguinte correção é sugerida:

$$\frac{EPE}{EPE_{atm}} = 1 + 0,6 \frac{T_P - 373,16}{100} \quad (2.8)$$

Onde:

EPE elevação do ponto de ebulição a uma dada pressão P (°C)

T_P Temperatura de saturação da água na pressão P (°C)

Substituindo-se a Equação 2.7 na Equação 2.8, tem-se:

$$EPE = (6,173 X - 7,48 X^{1,5} + 32,747 X^2) \left(1 + 0,6 \frac{T_P - 373,16}{100} \right) \quad (2.9)$$

(ZAMAN et. al., 1998) apresentam as seguintes equações para representar a elevação do ponto de ebulição de licor negro proveniente de coníferas da espécie *Pinus elliottii*:

$$EPE = (a_1 + b_1 P) \frac{X}{1 - X} \quad \text{Para } X < 0,65 \quad (2.10)$$

$$EPE = (a_2 + b_2 P) + (a_3 + b_3 P) \frac{X}{1 - X} \quad \text{Para } X < 0,65 \quad (2.11)$$

Onde as constantes a_1 , b_1 , a_2 , b_2 , a_3 e b_3 são constantes dependentes da composição e X é o teor de sólidos.

2.5.6. Condutividade Térmica

A condutividade térmica é uma propriedade física de um material que caracteriza sua habilidade de transferir calor por condução devido à um gradiente de temperatura. Quanto ao licor negro, é aplicada nos cálculos da taxa de transferência de calor na evaporação e nas gotas de licor formadas nos bocais de entrada de licor da caldeira de recuperação (EMPIE, 2009).

De forma geral, a condutividade térmica de líquidos aumenta com a temperatura e diminui com o conteúdo de sólidos, basicamente porque a condutividade de compostos orgânicos usualmente é metade da condutividade da água. A mudança da condutividade do licor devido à dissolução de compostos inorgânicos pode ser negligenciada (EMPIE, 2009).

2.5.7. Viscosidade

Segundo HOLMLUND e PARVIAINEN (2000) a definição usual de viscosidade do licor negro é a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. A viscosidade do licor negro diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o conteúdo de sólidos, diferindo para cada licor devido a vários fatores, como a concentração de sólidos, o tipo de madeira utilizada, forma de cozimento, tratamentos térmicos adicionais, etc. O limite prático para que o licor possa ser bombeado é de 300 – 500 cP. (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

2.5.8. Tensão Superficial

De acordo com HOLMLUND e PARVIAINEN (2000) a implicação prática da tensão superficial em uma unidade de evaporação é que uma baixa tensão superficial aumenta a tendência de formação de espuma. A tensão superficial do licor negro aumenta com a concentração de sólidos e diminui com o aumento da temperatura. A formação de espuma é um problema nos elementos de evaporação operando em baixa concentração. Uma forma de contornar este problema é o aumento da concentração do licor de alimentação pela recirculação de licor já concentrado. O “*tall oil*” é um líquido odoroso amarelo escuro obtido como biproduto do processo “Kraft” de fabricação de papel a partir de madeira de coníferas. A presença de “*tall oil*” e de sabão diminui a tensão superficial do licor

negro. Quando utilizada madeira de coníferas como matéria-prima, a concentração dessas substâncias é mais alta, sendo necessária a sua separação do licor. (HOLMLUND e PARVIAINEN, 2000).

2.5.9. Limite de Solubilidade

De acordo com EMPIE (2009), a solubilidade de compostos inorgânicos no licor negro é um parâmetro importante na determinação de onde começa a ocorrer incrustação na sequência de evaporação. A formação de incrustação na superfície dos tubos diminui os coeficientes de troca térmica, e conseqüentemente a quantidade de água evaporada a um dado fluxo de licor.

HOLMLUND e PARVIAINEN (2000) afirmam que a maioria dos compostos inorgânicos do licor negro estão ligados aos compostos orgânicos dissolvidos. Uma minoria de compostos como NaOH, Na₂S, Na₂CO₃, Na₂SO₄, etc., se dissolve como sal no licor negro fraco.

Segundo EMPIE (2009), os compostos inorgânicos presentes no licor são primariamente sais de sódio, com uma menor quantidade de sais de potássio e pequenas quantidades de sais de cálcio, magnésio, alumínio, silício, ferro, manganês e outros sais metálicos. Os sais de sódio e potássio são muito mais solúveis do que as outras espécies de inorgânicos. Em concentrações abaixo de 50% de sólidos esses sais inorgânicos são solúveis na parte aquosa do licor. Acima de 50% de sólidos e em temperaturas normais de operação, os compostos inorgânicos atingem seu limite de solubilidade e começam a precipitar. O primeiro sal a precipitar é um sal duplo de Na₂SO₄ e Na₂CO₃, a burqueita, que é designada quimicamente por 2 Na₂SO₄.Na₂CO₃. A burqueita é o principal componente das camadas de sal depositadas em superfícies de transferência de calor dos evaporadores e concentradores. A partir de 75% de sólidos outros compostos chegam a seu limite de solubilidade e começam também a precipitar.

DEMARTINI e VERRIL (2007 apud EMPIE, 2009) reportaram a presença de outro sal duplo de Na₂SO₄ e Na₂CO₃, o dicarbonato sulfato de sódio, designado quimicamente por 2·Na₂CO₃·Na₂SO₄). A precipitação de dicarbonato ocorre à medida que a concentração de sulfato no licor diminui.

É importante ressaltar que o conteúdo de Na_2SO_4 e Na_2CO_3 presente no licor negro é dependente de vários fatores. O Na_2CO_3 presente no licor negro é primariamente devido à eficiência de caustificação estar atrelada ao equilíbrio químico, não podendo ultrapassar o valor delimitado pelo mesmo. De forma similar, a presença de Na_2SO_4 no licor negro, é devido a uma reação química incompleta de redução na caldeira de recuperação. Além da oxidação acidental de sulfeto nos licores verde e branco outras fontes desses sais incluem ácidos gastos e as cinzas recicladas do precipitador e adicionadas ao tanque de mistura da massa para serem reincorporadas ao processo. (EMPIE, 2009).

2.6. Abordagem de outros trabalhos na área de evaporação.

Nas duas subseções seguintes, serão abordados trabalhos realizados na área de evaporação. Na subseção 2.6.1 serão abordados trabalhos referentes à predição de propriedades do licor negro e na subseção 2.6.2 serão abordados trabalhos referentes à modelagem de sistemas de evaporação, sendo abordados primeiramente trabalhos modelando o sistema de evaporação utilizando modelos empíricos e posteriormente trabalhos modelando o sistema de evaporação a partir de modelos fenomenológicos.

2.6.1. Estudo das Propriedades Físico-químicas do Licor Negro

CARDOSO *et al.* (2008) desenvolveram um estudo para a caracterização química e física do licor negro de cinco indústrias de papel operando o processo “kraft” no Brasil, cinco delas com licor de *Eucalyptus grandis* e uma com licor de *Bambusa vulgaris*. Neste estudo caracterizaram quimicamente, a razão orgânicos/inorgânicos, a concentração de lignina e a massa molar da lignina. As seguintes propriedades físicas foram caracterizadas também: densidade, calor específico, viscosidade, concentração de sólidos, taxa de cisalhamento e elevação do ponto de ebulição. Os resultados mostram que o licor negro de eucalipto de indústrias brasileiras apresenta um teor mais elevado de elementos não processuais, uma maior concentração de lignina e uma menor massa molar de lignina do que o licor de pinho usualmente utilizado em indústrias do Hemisfério Norte. Por outro lado, o licor negro de bambu apresenta a menor

concentração de enxofre (como seria de esperar no processo de polpação soda), teor mais elevado de silício e maiores concentração e massa molar de lignina em relação aos licores de pinheiro e eucalipto. Isto confere a este licor maior viscosidade aparente. Os autores concluem que a composição química influencia nas propriedades físicas e reológicas do licor negro de eucalipto e bambu, conferindo-lhes um comportamento próprio nas plantas de recuperação, diferente do comportamento de licor negro de coníferas.

Considerando o licor negro do processo “kraft” de *Pinus Elliottii* como sendo uma mistura pseudo-binária (água e sólidos), STOY e FRICKE (1994) combinaram dados de capacidade calorífica e de calor de dissolução para desenvolver uma relação entre entalpia e concentração. Os autores realizaram uma comparação quantitativa dos resultados experimentais com os preditos para a pressão de vapor do licor negro e verificaram que a relação é termodinamicamente consistente.

Os efeitos das variáveis de polpação no licor negro de *Pinus elliottii* foram estudados por ZAMAN e FRICKE (1995), ZAMAN e FRICKE (1996), ZAMAN *et al.* (1997) e ZAMAN *et al.* (1998), utilizando como técnica de planejamento fatorial o delineamento composto central. As quatro variáveis de polpação estudadas foram álcali efetivo, sulfididade, temperatura de cozimento e tempo de cozimento. As variáveis respostas avaliadas foram viscosidade, entalpia, densidade e elevação do ponto de ebulição, respectivamente. Os efeitos de variáveis de polpação nas variáveis respostas foram avaliados estatisticamente e foram geradas correlações experimentais para as variáveis respostas em função das variáveis de polpação.

MELO *et al.* (2010) estudaram a influência da temperatura e do teor de sólidos na tensão superficial e densidade do licor negro proveniente de amostras de licor “in natura” proveniente de cozimento “kraft” de uma mistura de madeiras de uma planta de celulose e papel, através da determinação experimental da viscosidade de amostras de licor a diferentes concentrações e temperaturas. Concluíram que a densidade é diretamente proporcional à concentração de sólidos enquanto a tensão superficial é inversamente proporcional. A temperatura tem influência no comportamento do licor negro. Com aumento da temperatura ocorre uma diminuição da tensão superficial do licor.

JOHANSSON *et al.* (2009) desenvolveram uma correlação para o cálculo do número de Nusselt levando em consideração a concentração de sólidos no licor negro de coníferas. Para tanto, consideraram como base, dados experimentais nas faixas de $4,7 < Pr < 170$ e $47 < Re < 6740$.

GONÇALVES *et al.* (2004) caracterizaram o licor negro de eucalipto proveniente de unidades industriais brasileiras de celulose. Os resultados encontrados demonstram que o licor negro de eucalipto (*Eucalyptus grandis*) proveniente dessas unidades industriais brasileiras, possui, em média, 66% (63-69%) em massa de matéria orgânica por massa total de sólidos secos. Os 34% (31-37%) restantes representam o percentual de massa de material inorgânico contido neste licor. Portanto, a razão média orgânico/inorgânico é de 1,94.

CARDOSO *et al.* (2006) analisaram a influência da composição química do licor negro de eucalipto em suas propriedades físicas, com o intuito de prever o seu processamento na unidade de recuperação. Com base na composição elementar do licor e análise de propriedades físicas verificou-se a diferença entre o licor negro das indústrias brasileiras e o licor negro de coníferas proveniente de unidades industriais localizadas no hemisfério norte. Constataram ainda que essas diferenças influenciam nas propriedades físicas, conferindo a esse licor um comportamento próprio na unidade de recuperação, distinto do usual reportado para o licor negro de coníferas.

MÜLLEN-STEINHAGEM e BRANCH (1997) realizaram um grande número de experimentos com licor negro proveniente de uma fábrica na Nova Zelândia para medir coeficientes de transferência de calor e taxas de incrustação em função da temperatura de superfície, temperatura do fluido, velocidade e concentração de sólidos. Considerando que a reação química controla a incrustação, desenvolveram um modelo de formação de incrustação e o compararam com dados experimentais.

ZAMAN *et al.* (1994) estudaram a variação da densidade e da expansão térmica do licor negro de *Pinus Elliottii* em função da temperatura e da concentração de sólidos. Dados experimentais mostraram que o licor negro exibe duas transições termodinâmicas de segunda ordem com relação ao teor de sólidos a 25 °C, o que representa duas variações na inclinação da reta formada

quando plotada a densidade em função do teor de sólidos do licor. A extrapolação linear de dados de baixo teor de sólidos não representa bem a densidade do licor negro. A variação na densidade de licores “kraft” diferentes não vem apenas de variações na relação entre compostos orgânicos e inorgânicos. Em concentrações de sólidos abaixo de 65%, a expansão térmica correlaciona com sucesso com a densidade reduzida.

ROSIER (1995) apresentou um modelo simplificado que utiliza a composição do licor negro e parâmetros operacionais de um digestor “kraft” para prever em que concentração ocorre o início da precipitação de burqueíta no licor negro.

SHEN e ROSENHOLM (1998) determinaram algumas propriedades físico-químicas de licor negro “kraft” através de amostras obtidas à temperatura e fluxo constantes e vários tempos de polpação: tensão superficial, constante de Hamaker, viscosidade, densidade, álcali residual, pH e concentração de lignina. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o licor negro “kraft” é uma solução polimérica com tensão superficial menor do que o licor branco do qual é originário.

2.6.2. Modelagem Matemática na Área de Evaporação

TSIGAKIS *et al.* (1998) desenvolveram um modelo para propriedades do licor negro “kraft”, como BPR, densidade, capacidade calorífica e constante de equilíbrio da reação de caustificação. O modelo foi desenvolvido utilizando o pacote APSEN PLUS. O modelo foi validado pela comparação entre as propriedades computadas e às reportadas na literatura, sendo uma boa concordância alcançada. O modelo foi então utilizado para a simulação de um sistema de evaporação de múltiplos efeitos para a concentração de licor negro, sendo encontrada boa concordância com os valores de operação. No artigo não é especificado para qual tipo de licor negro é o modelo. Não foi encontrada especificação do tipo de matéria-prima no artigo consultado.

BROOKS e EDWARDS (1992) descreveram a combinação de um modelo computacional de múltiplos efeitos e um sistema especializado em auxiliar na operação da evaporação e em solução de problemas. O software existente auxilia

na predição do coeficiente de transferência de calor para o modelo. Um sistema de informações em escala industrial fornece os dados necessários. Um programa especializado coordena a retirada dos dados do simulador do processo e da base de dados da planta industrial, interpreta a informação e faz recomendações para a operação de forma otimizada. Problemas como baixa capacidade de evaporação, vazamento em tubulações, etc. são detectados baseados em limites do processo determinados estatisticamente e recomendações de ação corretiva são oferecidas pelo sistema.

ALGEHED e BERNTSSON (2003) propuseram um novo arranjo de evaporadores que usa vapor de média pressão e libera vapor de baixa pressão para a linha de vapor, bem como plantas projetadas de forma convencional. Os resultados obtidos com as simulações mostram que este novo sistema tem grande potencial para economizar vapor vivo, conseguindo aumentar a capacidade de evaporação sem aumentar a demanda total de vapor vivo da planta. Além disso, o custo total da implantação do novo sistema pode ser menor do que o custo para implantação de uma planta de evaporação convencional. Os autores utilizaram o programa de simulação para estado estacionário "Optivap".

OLSSON E BERNTSSON (2007) descreveram e ilustraram a utilização de uma ferramenta de simulação chamada "OptiVap", que utiliza o Solver do Excel para determinar a eficiência energética de plantas de evaporação. As saídas da ferramenta são, por exemplo, a demanda de vapor vivo, a área de troca térmica necessária e o custo de investimento. A ferramenta também simula a integração de outras unidades de processo com a planta de evaporação.

MARTINELLI (2000) desenvolveu um simulador para o Sistema de Evaporação de Múltiplos-Efeitos de Licor Negro da Klabin Paraná Papéis. Para tanto, foi elaborado um modelo fenomenológico em estado estacionário, a partir de balanços materiais e energéticos e de correlações termodinâmicas para as propriedades do licor negro. O modelo foi validado a partir de dados operacionais da planta. Além disso, foi realizado um estudo para inferir o valor da concentração do licor negro através de outras variáveis de processo. A técnica de Redes Neurais Artificiais foi utilizada, medindo o valor "on-line" da concentração de licor negro nos efeitos 1A, 1B e 1C. Bons resultados foram obtidos nas aferições.

SARIMVEIS *et al.* (2003) examinaram a utilização de ferramentas matemáticas para a otimização de gerenciamento de energia em indústrias de papel e celulose. O objetivo foi preencher totalmente os requisitos de energia e vapor com o menor custo possível. A metodologia proposta foi baseada no desenvolvimento de um modelo detalhado da planta de energia usando balanços de massa e energia e uma formulação matemática que representa o contrato de compra de energia. Os resultados mostraram que o método pode ser uma ferramenta muito útil para a redução do custo de produção devido à minimização dos custos do combustível e eletricidade.

BHARGAVA *et al.* (2008b) desenvolveram um modelo fenomenológico não linear para a análise de um sistema de evaporação de licor negro de palha. O sistema de evaporação estudado opera com sete efeitos com filme descendente. Dados operacionais foram coletados para desenvolvimento de correlações empíricas para a elevação do ponto de ebulição, coeficiente global de troca térmica e para a perda de calor. Estas correlações apresentaram erros absolutos de 2,4%, 10% e 33%, respectivamente, quando comparadas com os dados reais obtidos da planta.

BHARGAVA *et al.* (2008a) desenvolveram um modelo matemático fenomenológico não linear para a análise de sistema de evaporação de licor negro proveniente de palha. Este modelo é capaz de simular processos de evaporação levando em consideração a variação da elevação do ponto de ebulição, dos coeficientes globais de troca térmica dos efeitos e das propriedades termo físicas do licor. A partir dos balanços de massa e energia em cada efeito, um polinômio cúbico foi desenvolvido para modelar cada efeito e resolvido através de um algoritmo em cascata generalizado. Um sistema de evaporação de sete efeitos, constituído de evaporadores de filme descendente, com sequência de alimentação em contracorrente em relação ao fluxo de vapor, operando em uma indústria de papel na Índia, foi selecionado como sistema de evaporação a ser modelado. As correlações empíricas para a elevação do ponto de ebulição, coeficiente global de troca térmica e perda de calor foram desenvolvidas utilizando dados de operação da planta. Utilizando esses dados, erros médios de 3,4%, $\pm 10\%$ e -33% até $+29\%$ foram observados nas predições da elevação do ponto de ebulição, coeficiente de troca térmica e perda de calor, respectivamente.

HAIHA e TRAN (2009) coletaram dados diários de aproximadamente 100 variáveis relacionadas ao sistema de evaporadores de múltiplos efeitos ao longo de 12 meses em uma indústria de papel no Canadá. O sistema estudado trabalhava em campanhas de coníferas e folhosas. Com esses dados desenvolveram empiricamente uma análise de múltiplas variáveis e determinaram que a performance térmica dos evaporadores é correlacionada positivamente com o fluxo de água para a superfície do condensador e com o fluxo de licor negro fraco para os evaporadores. Em contrapartida correlaciona-se negativamente com a porcentagem de sólidos no licor negro fraco e a pressão de saturação do vapor no 1.º efeito.

KHANAM e MOHANTY (2010) fizeram um estudo comparativo entre diferentes esquemas de redução de energia com o objetivo de diminuir o consumo de energia em sistemas de evaporadores de múltiplos efeitos. Propuseram um novo esquema onde o condensado de um efeito é utilizado para pré-aquecer o licor que entra neste mesmo efeito. Uma abordagem gráfica simples intitulada “modified temperature path” (caminho modificado da temperatura) foi desenvolvida para a análise de diferentes sequências de alimentação de um sistema de evaporadores de múltiplos efeitos, permitindo determinar a melhor sequência de alimentação possível. Os estudos foram baseados no sistema de evaporação de uma indústria indiana de papel e celulose operando com licor negro de palha. Os resultados do modelo foram validados com dados industriais e de modelo publicado.

KHANAM e MOHANTY (2011) desenvolveram um novo modelo matemático fenomenológico, baseado na análise de fluxos de correntes, caminhos de temperatura e troca de calor em um sistema de evaporação de múltiplos efeitos de licor negro de palha. Nesse modelo, a alimentação fresca é considerada ser composta por várias correntes de condensado, oriundas de diferentes efeitos e que são tratadas como diferentes correntes. Um sistema de evaporação com sete efeitos usados para a concentração de licor negro de uma indústria de polpa e papel na Índia foi considerada. O sistema é operado com licor entrando nos efeitos em contracorrente com relação ao vapor, com vapor “flash” de condensado e de licor e com vapor vivo sendo alimentado nos dois primeiros efeitos. O conjunto de equações lineares para esse modelo é automaticamente

gerado através de programação e resolvido simultaneamente usando o Método de Eliminação de Gauss com pivoteamento parcial. Os resultados da abordagem foram validados através da comparação com modelos publicados.

HELUANE *et al.* (2011) propuseram um modelo baseado em uma representação discretizada do tempo e aplicado a um sistema típico de evaporação com múltiplos efeitos em paralelo em uma indústria de açúcar. O modelo leva em consideração o decaimento da performance com o tempo e permite a comparação entre dados medidos e simulados pelo programa.

3. METODOLOGIA

3.1. Hipóteses do Modelo

Foram feitas algumas considerações para que fosse possível a representação matemática do fenômeno estudado:

- A fase vapor foi considerada como gás ideal em todos os equipamentos;
- O licor negro foi considerado como uma solução ideal pseudo binária para o cálculo das entalpias;
- O modelo foi construído considerando-se equilíbrio de fases, embora em um caso real a situação de equilíbrio seja raramente atingida, devido ao dimensionamento excessivo dos equipamentos necessário para tal;
- As perdas de calor foram consideradas desprezíveis pelo fato do sistema ser isolado;
- A presença de sólidos na fase vapor foi considerada desprezível. Os evaporadores são equipados com sistemas de separação de gotículas na saída do vapor. Estes sistemas são projetados para um arraste de sólidos de 0,1%, arraste este que pode ser menor que a metade que o de projeto (BREMFOR e MÜLLER, 1994 apud MARTINELLI, 2000).
- As correntes na fase vapor foram consideradas como contendo apenas vapor d'água nos balanços de energia.
- O comportamento do vapor saindo de cada efeito é muito próximo ao de vapor saturado, embora seja superaquecido devido à elevação do ponto de ebulição. Segundo MCCABE (1993) é procedimento padrão negligenciar o superaquecimento ao fazer balanços de energia.
- O coeficiente global de troca térmica de cada evaporador foi determinado empiricamente através de dados de operação, coletados a partir do programa "Plant Information" da Osisoft (PI).

No item 3.2 é abordada a metodologia utilizada para o desenvolvimento do modelo visando reproduzir os resultados de Bhargava et. al. (2008). No item 3.3 é abordada a metodologia para adaptar o modelo para representar o primeiro efeito da planta de evaporação da KPMA.

3.2. Modelo Matemático visando reproduzir os resultados disponíveis na literatura

Visando avaliar a robustez do Maple na resolução do modelo matemático proposto e para garantir que a metodologia a ser empregada, para a modelagem matemática e simulação da planta de evaporação da KPMA, é coerente, optou-se primeiramente em reproduzir os resultados dos trabalhos desenvolvidos por Bhargava *et al.* (2008b). Entretanto, para atingir os resultados dos autores, foi necessário desenvolver um estudo para compreender e representar o processo de evaporação estudado por eles. Desta forma, a metodologia foi subdividida em duas etapas: reprodução de resultados da literatura e modelagem matemática da planta de evaporação da KPMA.

3.2.1. Análise do Processo de Evaporação

O sistema de evaporação estudado por Bhargava *et al.* (2008b) possui sete evaporadores, com licor sendo alimentado em série, e em contracorrente com relação ao vapor. Além disso, o sistema possui nove tanques de expansão “flash”. Na figura 3.1 é apresentado um fluxograma onde é representado o processo estudado pelos autores.

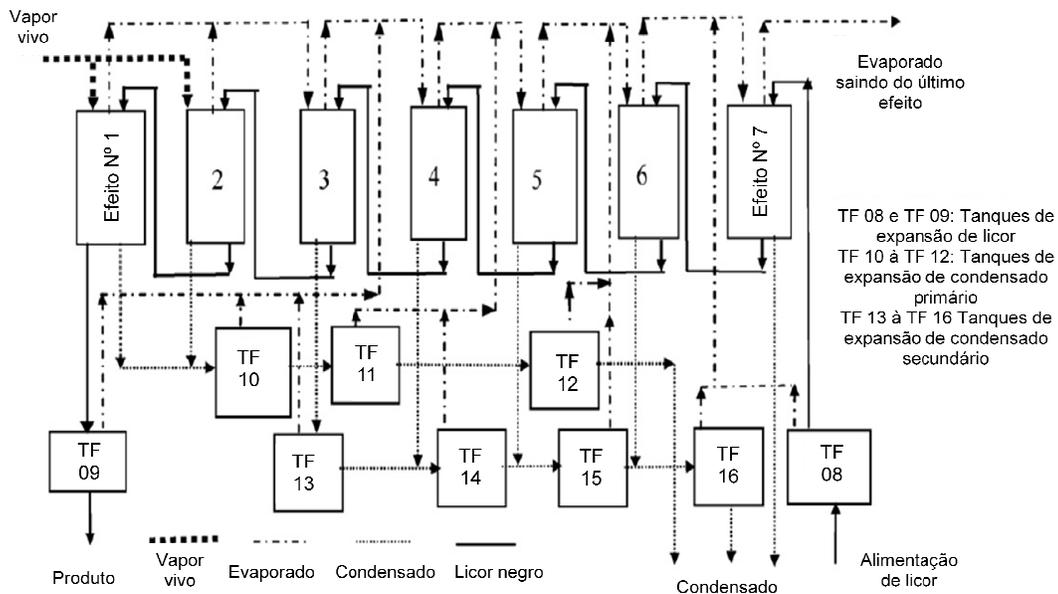


Figura 3.1- Fluxograma do processo estudado por BHARGAVA *et al.* (2008b)

3.2.2. Formulação do Modelo Matemático

A partir do fluxograma do processo estudado por BHARGAVA *et al.* (2008b) foram desenvolvidas equações descrevendo os evaporadores e os tanques de expansão “flash”. Estas equações são apresentadas a seguir.

Formulação do Modelo Matemático para os evaporadores

As equações para os evaporadores foram desenvolvidas com base no esquema apresentado na Figura 3.2.

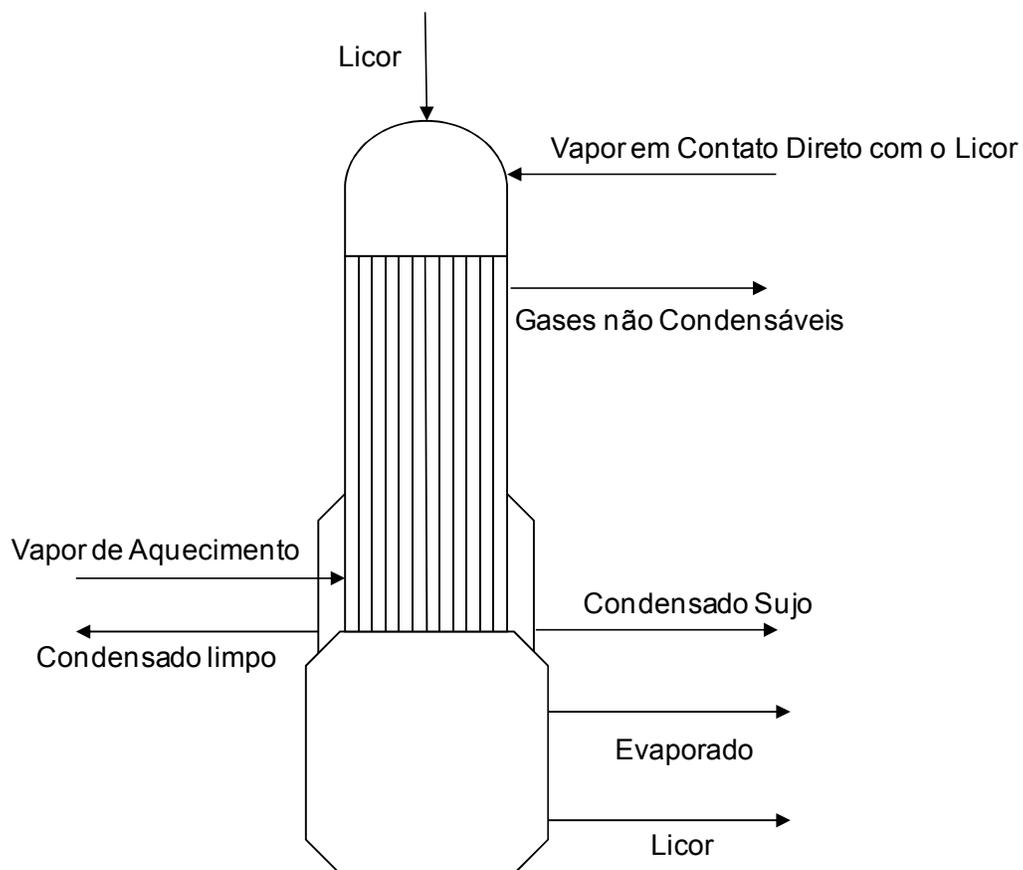


Figura 3.2 - Representação esquemática de um evaporador

O vapor de aquecimento não entra em contato direto com o licor a ser aquecido. Dessa forma, pode-se dividir esta representação para representar

separadamente as correntes que tem contato direto com o licor e as correntes que passam na parte externa dos tubos de troca térmica, sem contato direto com o licor. As figuras 3.3a e 3.3b representam esses dois grupos de correntes, respectivamente.

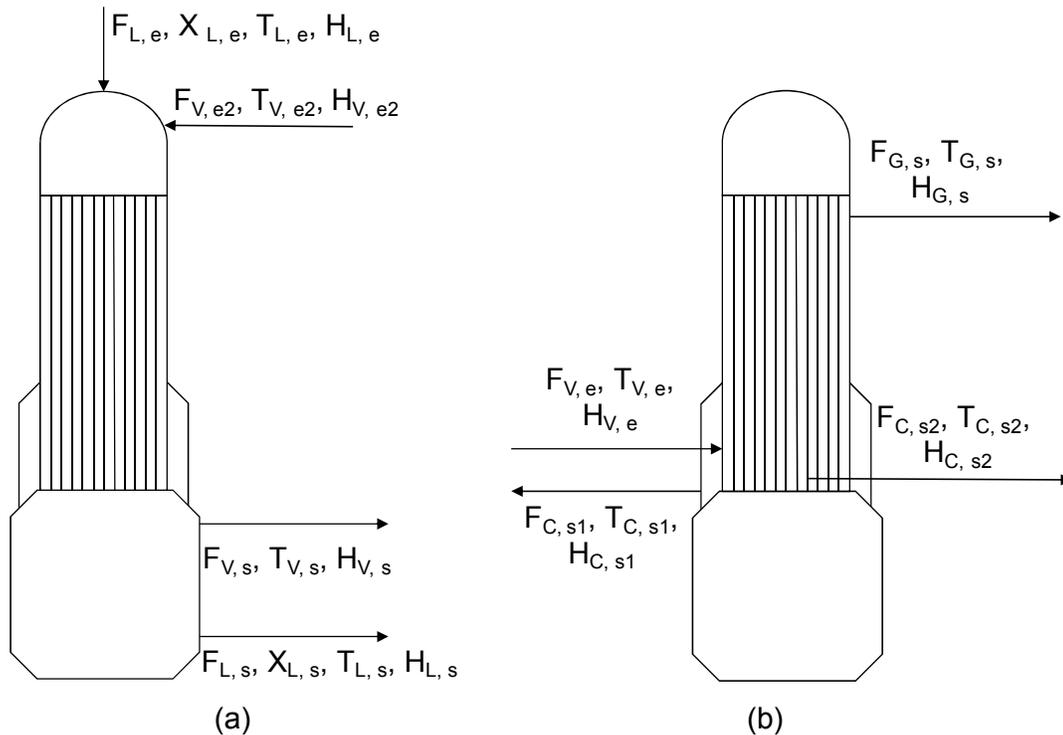


Figura 3.3 - Representação esquemática de um evaporador – separação de correntes com contato direto e indireto em relação ao licor: (a) correntes em contato direto em relação ao licor; (b) correntes sem contato direto com o licor.

Baseados nesta representação foram elaborados balanços de massa e energia, bem como relações de equilíbrio e de troca de calor, que foram aplicados para cada um dos evaporadores do processo. Os balanços também foram subdivididos para as correntes com contato direto e indireto com relação ao licor.

Balanços para o Licor

O balanço de massa global para o licor é representado pela Equação 3.1.

$$F_{L,e} + F_{L,e2} = F_{L,s} + F_{V,s} \quad (3.1)$$

O balanço de massa para os sólidos é representado pela Equação 3.2.

$$F_{L,e} X_{L,e} = F_{L,s} X_{L,s} \quad (3.2)$$

O balanço de energia é representado pela Equação 3.3.

$$F_{L,e} H_{L,e} + F_{L,e2} H_{L,e2} = F_{L,s} H_{L,s} + F_{V,s} H_{V,s} - Q \quad (3.3)$$

Em que Q é o calor, recebido do vapor de aquecimento através de troca térmica indireta e foi calculado pela Equação 2.1b.

$$Q = U A (T_{V,e} - T_{L,s}) \quad (2.1b)$$

Em que U e A são, respectivamente, o coeficiente global de troca térmica e a área de troca térmica do evaporador.

Para o modelo simplificado foram utilizados os coeficientes globais de troca térmica determinados por BHARGAVA *et al.* (2008a), enquanto para o modelos final foram desenvolvidas correlações, conforme descrito mais adiante.

Balances para o Vapor

O balanço global para as correntes no lado do vapor é representado pela Equação 3.4.

$$F_{V,e} = F_{C,s1} + F_{C,s2} + F_{G,s} \quad (3.4)$$

O balanço de energia é representado pela Equação 3.5.

$$F_{V,e} H_{V,e} = F_{C,s1} H_{C,s1} + F_{C,s2} H_{C,s2} + F_{G,s} H_{G,s} \quad (3.5)$$

Formulação do Modelo Matemático para os tanques de expansão

Na figura 3.4, são representados tanques de expansão de licor e de condensado:

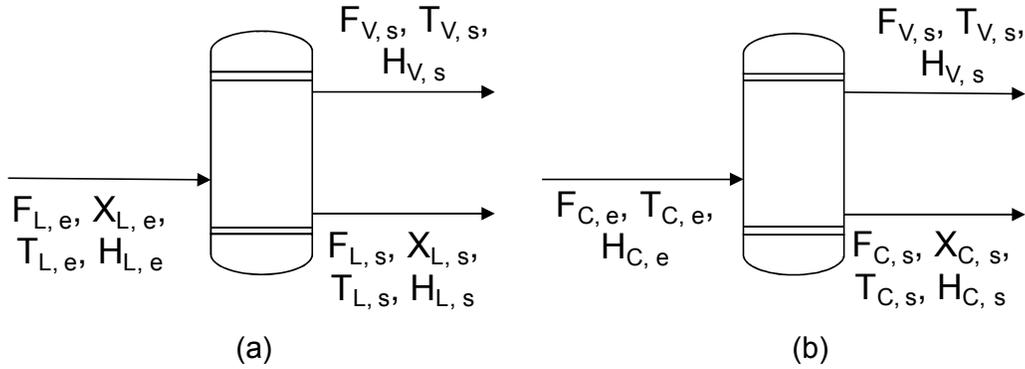


Figura 3.4 - Representação esquemática de tanques de expansão “flash”: (a) de licor; (b) e de condensado.

Baseando-se nessa representação, foram elaborados balanços de massa e energia para os tanques de expansão “flash”.

Balanços para os Tanques de Expansão de Licor

O balanço de massa global para os tanques de expansão de licor é representado pela Equação 3.6.

$$F_{L,e} = F_{L,s} + F_{V,s} \quad (3.6)$$

O balanço de massa, por componente, para os sólidos é representado pela Equação 3.7.

$$F_{L,e} X_{L,e} = F_{L,s} X_{L,s} \quad (3.7)$$

O balanço de energia é representado pela Equação 3.8.

$$F_{L,e} H_{L,e} = F_{L,s} H_{L,s} + F_{V,s} H_{V,s} \quad (3.8)$$

Balanços para os Tanques de Expansão de Condensado

Para os tanques de expansão de condensado, não são necessários balanços de massa por componente, já que se considera todo o condensado

como sendo um mesmo componente. O balanço de massa global é representado pela Equação 3.9.

$$F_{C,e} = F_{C,s} + F_{V,s} \quad (3.9)$$

O balanço de energia é representado pela Equação 3.10.

$$F_{C,e} H_{C,e} = F_{C,s} H_{C,s} + F_{V,s} H_{V,s} \quad (3.10)$$

Correlação para cálculo das entalpias

Para o cálculo das entalpias das correntes de vapor e condensado, foram utilizados dados de tabelas de vapor saturado e água. Estes dados são apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 - Entalpias específicas de saturação da água nos estados líquido e vapor em função da temperatura

Temperatura (K)	Entalpia Específica (kJ kg ⁻¹)		Temperatura (K)	Entalpia Específica (kJ kg ⁻¹)	
	Água	Vapor Saturado		Água	Vapor Saturado
342.263	289.331	2624.61	396.624	518.599	2711.25
354.488	340.578	2645.35	398.053	524.69	2713.29
364.932	384.469	2662.57	399.433	530.574	2715.25
371.354	411.524	2672.91	400.767	536.266	2717.13
372.782	417.547	2675.18	402.059	541.781	2718.93
373.151	419.101	2675.76	403.311	547.13	2720.67
375.81	430.327	2679.95	404.526	552.324	2722.34
378.278	440.758	2683.81	405.707	557.374	2723.96
380.584	450.51	2687.37	406.855	562.289	2725.52
382.75	459.676	2690.69	409.063	571.742	2728.48
384.792	468.331	2693.8	411.161	580.741	2731.27
386.727	476.534	2696.72	413.163	589.333	2736.36
388.566	484.336	2699.47	415.077	597.559	2736.36
390.319	491.779	2702.07	416.912	605.453	2738.7
391.994	498.898	2704.54	418.675	613.044	2740.92
393.599	505.725	2706.88	420.371	620.357	2743.02
395.141	512.284	2709.12	423.588	634.242	2746.94

Fonte: SPIRAX SARCO (2012)

Tabela 3.2 - Entalpias específicas de saturação da água nos estados líquido e vapor em função da temperatura

Temperatura (K)	Entalpia Específica (kJ kg ⁻¹)		Temperatura (K)	Entalpia Específica (kJ kg ⁻¹)	
	Vapor Saturado	Água		Vapor Saturado	Água
273.16	0.01	2501.4	338.15	272.06	2618.3
278.15	20.98	2510.6	343.15	292.98	2626.8
283.15	42.01	2519.8	348.15	313.93	2635.3
288.15	62.99	2528.9	353.15	334.91	2643.7
293.15	83.96	2538.1	358.15	355.9	2651.9
298.15	104.89	2547.2	363.15	376.92	2660.1
303.15	125.79	2556.3	368.15	397.96	2668.1
308.15	146.68	2565.3	373.15	419.04	2676.1
313.15	167.57	2574.3	383.15	461.3	2691.5
318.15	188.45	2583.2	393.15	503.71	2706.3
323.15	209.33	2592.1	403.15	546.31	2720.5
328.15	230.23	2600.9	413.15	589.13	2733.9
333.15	251.13	2609.6	423.15	632.2	2746.5

Fonte: SONNTAG (1998)

Os dados das Tabelas 3.1 e 3.2 foram correlacionados de forma simultânea, gerando as seguintes equações:

$$H_V(T) = 1,6246 T + 2066,3 \quad R^2 = 0,9973 \quad (3.11)$$

$$H_{\text{água}}(T) = 4,2122 T - 1151,9 \quad R^2 = 1 \quad (3.12)$$

Considerando que as propriedades das correntes de vapor e condensado presentes na planta de evaporação estudada são semelhantes às propriedades da água, utilizou-se das equações 4.12 e 4.13 para estimar as entalpias do vapor e do condensado das correntes do processo. Estas equações apresentaram coeficientes de correlação bastante altos, aumentando a confiabilidade na utilização das mesmas. As equações 3.11 e 3.12 foram utilizadas em ambos os modelos.

Para o cálculo das entalpias do licor utilizou-se a relação entre entalpia e capacidade calorífica já apresentada na Equação 2.6:

$$H_L = H_{L,ref} + \int_{T_{ref}}^T C_{pL} dT \quad (2.6)$$

A entalpia de referência foi considerada zero na temperatura de 273.15K, o que é condizente com a entalpia de referência utilizadas nas correlações geradas para a água e para o vapor d'água.

A capacidade calorífica do licor foi estimada a partir da Equação 3.13 BHARGAVA *et al.*(2008b).

$$Cp_L = 4,187 (1 - 0,54 X) \quad (3.13)$$

Onde:

Cp_L capacidade calorífica do licor (kJ kg^{-1})

X teor de sólidos do licor (kg de sólidos por kg de solução)

Para o modelo simplificado (item 3.2), a elevação do ponto de ebulição (EPE) foi estimada a partir da Equação 3.14 BHARGAVA *et al.* (2008b).

$$EPE = 20 (0,1 - X)^2 \quad (3.14)$$

Onde:

EPE elevação do ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)

X teor de sólidos do licor (kg de sólidos por kg de solução)

A equação (3.14) é válida para licor negro proveniente de palha. Devido a se tratar de licores de matérias-primas diferentes, foi utilizada outra equação para representar a elevação do ponto de ebulição no modelo KPMA, conforme explicado adiante.

Como não se teve acesso aos evaporadores reais deste modelo, os coeficientes globais de troca térmica utilizados foram obtidos de BHARGAVA *et al.* (2008b) e são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Coeficiente Global de Troca de Calor dos Evaporadores (BHARGAVA *et al.* 2008b)

Efeito	Coeficiente Global de Troca Térmica ($W\ m^2\ K^{-1}$)
1	191,75
2	215,38
3	589,29
4	568,08
5	698,97
6	825,56
7	1014,80

Ligação das equações entre os equipamentos

Foi formulado um modelo matemático para cada um dos equipamentos presentes no processo de evaporação estudado por BHARGAVA *et al.* (2008b). A partir da análise desse sistema, cada equipamento foi identificado e numerado, conforme mostrado na Tabela 3.4 e na Figura 3.1, já apresentada.

Tabela 3.4 - Identificação dos Equipamentos

Numeração	Equipamento
1-7	Evaporadores
8-9	Tanques de expansão de licor
10-12	Tanques de expansão de condensado primário
13-16	Tanques de expansão de condensado secundário
17	Entradas e Saídas do Processo

Foram geradas matrizes que correlacionam cada corrente de entrada de um equipamento com a corrente de saída de outro, ou com a alimentação do processo. Estas matrizes foram chamadas de *YL* para as correntes de licor, *YV* para as correntes de vapor e *YC* para as correntes de condensado presentes no sistema e são apresentadas nas Figuras 3.5 a 3.7 para o modelo simplificado.

		Origem das correntes																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	
0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	
0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	
0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	
0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	
0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17	

Figura 3.5 - Matriz de Ligação de Correntes de Licor para o modelo simplificado (YL)

		Origem das correntes																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.4	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.6	
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	2	
0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	3	
0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	4	
0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	5	
0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	6	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16	
0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17	

Figura 3.6 - Matriz de Ligação de Correntes de Vapor para o modelo simplificado (YV)

		Origem das correntes																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	12
0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13
0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	14
0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	15
0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	16
0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	17

Figura 3.7 - Matriz de Ligação de Correntes de Condensado para o modelo simplificado (YC)

Seja um vetor LL correspondentes às correntes de licor, composto por $L(i)$, onde i varia da unidade até o número referente ao último equipamento do processo. O vetor LE com a mesma dimensão de LL e correspondendo às correntes de entrada de cada equipamento é dado pela seguinte equação:

$$LE = YL LL \tag{3.15}$$

Raciocínio análogo é válido para os vetores VV e CC , correspondentes às correntes de vapor e condensado:

$$VE = YV VV \tag{3.16}$$

$$CE = YC CC \tag{3.17}$$

Dessa forma, a informação de quais são as correntes de entrada de cada equipamento é fornecida ao programa através das matrizes de ligação das correntes.

3.2.3. Resolução e Validação do Modelo Matemático

Para resolver o modelo matemático foi utilizado software Maple®. Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os resultados obtidos por BHARGAVA *et al.* (2008b). O modelo é composto por 80 equações. O mesmo foi testado com várias estimativas iniciais trazendo sempre as mesmas respostas, sem ser penalizado significativamente por excessivo tempo computacional.

3.3. Modelagem Matemática da Planta de Evaporação da KPMA

Devido à alta complexidade da planta de evaporação KPMA e escassez de tempo, durante o desenvolvimento do trabalho optou-se por modelar apenas o primeiro efeito da evaporação, ao invés de focar na planta como um todo. Esta modificação possibilitou a observação minuciosa do efeito em questão e de algumas de suas particularidades.

3.3.1. Análise do Processo de Evaporação KPMA

Primeiramente, fez-se um estudo detalhado do sistema de evaporação do licor negro, visando-se a elaboração de um fluxograma do processo. A partir desta análise do processo foi elaborado um fluxograma, apresentado na Figura 4.1, no próximo capítulo.

Fez-se ainda um levantamento das condições operacionais (vazões mássicas, temperaturas, pressões, teor de sólidos) e das condições dos equipamentos (tipo de evaporador, área de troca térmica, coeficiente global de troca térmica). Esta etapa é de fundamental importância para o entendimento do processo e formulação do modelo matemático.

Foram tomados dados de temperatura “on line” de cada estágio, utilizando-se do programa Plant Information (PI) para a coleta dos dados. Da mesma forma para as pressões dos estágios e vazões volumétricas das correntes. A medida do teor de sólidos foi feita experimentalmente enquanto a densidade do licor negro foi conseguida de forma indireta através de correlação com a temperatura e teor de sólidos do licor.

3.3.2. Adaptação do Modelo Matemático para Representar o Primeiro Efeito da Planta de Evaporação da KPMA

Baseado nas leis de conservação de massa e energia foi elaborado um modelo matemático com o intuito de descrever o primeiro efeito do processo de evaporação da KPMA. Embora o processo real seja dinâmico, na formulação do modelo foi considerado regime estacionário, pois se trabalha com longos intervalos de tempo. Considera-se a existência de mistura perfeita em todos os equipamentos.

Foram consideradas constantes as forças motrizes para a troca de calor em cada efeito. Considerou-se que o vapor que deixa cada equipamento encontra-se na saturação e foram negligenciadas as perdas de calor.

Devido à ocorrência de transferência de massa, e considerando equilíbrio de fases nas separações que ocorrem entre licor e vapor, é necessário o conhecimento das relações de equilíbrio, cuja formulação matemática é dada pela elevação do ponto de ebulição, obtida a partir de correlações da literatura, conforme mostrado adiante. Os coeficientes globais de transferência de calor serão determinados empiricamente através de dados de operação da planta. As entalpias do licor e do vapor d'água foram obtidas a partir de correlações da literatura, mostradas adiante. Os princípios mencionados acima foram aplicados para cada evaporador. Desta forma, foi obtido um sistema de equações não-lineares.

Os balanços de massa e energia para os evaporadores e tanques de expansão "flash" foram os mesmos utilizados para o modelo inicial, conforme as equações 3.1 à 3.10, já apresentadas.

As entalpias para a água e para o vapor foram calculadas pelas equações 3.11 e 3.12 também já apresentadas.

As entalpias do licor foram calculadas através da equação 2.6:

$$H_L = H_{L,ref} + \int_{T_{ref}}^T C_{pL} dT \quad (2.6)$$

Com a capacidade calorífica do licor calculada através da seguinte equação ZAMAN e FRICKE (1996):

$$Cp_L = (A + B T)X + 6,19 \cdot 10^{-4} T + 3,98 \quad (3.18)$$

Onde:

Cp_L capacidade calorífica do licor (kJ kg^{-1})

T temperatura do licor ($^{\circ}\text{C}$)

X teor de sólidos do licor (kg de sólidos por kg de solução)

Sendo os valores de A e B constantes dependentes da composição. ZAMAN e FRICKE (1996) correlacionaram estas constantes com as variáveis de polpação como sulfididade, álcali efetivo, temperatura e tempo de cozimento. Dentre os licores estudados pelos autores, as constantes A e B do licor que mais se assemelha a estas condições de polpação do licor da KPMA são:

$$A = -2.85$$

$$B = 0,0025366$$

Devido à dificuldade em mensurar as espessuras das incrustações, optou-se por determinar empiricamente o coeficiente global de troca térmica. Através de dados de operação, coletados pelo programa “Plant Information” (PI), foi ajustada uma equação para cada efeito de modo a descrever o comportamento em função de variações de fluxo e de temperatura do vapor de aquecimento e da temperatura do licor negro.

Partindo-se da equação (2.1b) que rege a transferência de calor:

$$Q = U A (T_{V,e} - T_{L,s}) \quad (2.1b)$$

Sendo o calor Q proveniente da energia transferida da corrente de vapor de aquecimento para o licor a ser aquecido. Considerando que o vapor de aquecimento chegue na forma de vapor saturado e que todo o vapor seja condensado, a energia deixada por esse vapor é igual à diferença de entalpias entre as fases vapor e líquida na temperatura que esse vapor chega ao efeito. Essa diferença de entalpias pode ser chamada de entalpia de vaporização. Dessa forma, a equação (2.1b) pode ser vista como:

$$V \lambda = U A (T_{V,e} - T_{L,s}) \quad (3.19)$$

Onde V é a corrente do vapor de aquecimento e λ é a entalpia de vaporização desta corrente.

Rearranjando a equação anterior, tem-se:

$$U = \frac{V \lambda}{A (T_{V,e} - T_{L,s})} \quad (3.20)$$

Onde a área dos evaporadores foi determinada pela observação dos desenhos de projeto dos equipamentos, as temperaturas e a vazão de vapor foram obtidas da planta através do programa “Plant Information”, e a entalpia de vaporização foi calculada através seguinte equação, correlacionada a partir dos dados das tabelas 3.1 e 3.2 já apresentadas.

$$\lambda = -0,0026 T^2 - 0,749 T + 2896 \quad R^2 = 0,9999 \quad (3.21)$$

Vale ressaltar novamente que a corrente de vapor foi considerada como contendo apenas água pura, na forma de vapor.

Elevação do ponto de ebulição

Para modelar a elevação do ponto de ebulição foram utilizadas as equações obtidas por ZAMAN et. al. (1998), já apresentadas na seção 2.5.5. Estas equações foram encontradas por ZAMAN et. al. (1998) através de estudos com licor de coníferas, enquanto o licor utilizado na KPMA é proveniente da polpação de uma mistura de coníferas e folhosas.

$$EPE = (a_1 + b_1 P) \frac{X}{1 - X} \quad \text{Para } x < 0,65 \quad (2.10)$$

$$EPE = (a_2 + b_2 P) + (a_3 + b_3 P) \frac{X}{1 - X} \quad \text{Para } x < 0,65 \quad (2.11)$$

Onde as constantes a_1 , b_1 , a_2 , b_2 , a_3 e b_3 são constantes dependentes da composição. Estas constantes são apresentadas na tabela 3.5 para os licores estudados por ZAMAN et. al. (1998):

Tabela 3.5 – Parâmetros a_1 , b_1 , a_2 , b_2 , a_3 e b_3 para as equações x.x17 e x.x18

Licor	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3
ABAFX011,12	6.4779	0.0027	6.4100	0.0039	2.4198	0.0001
ABAFX013,14	4.5268	0.0036	1.9760	0.0037	2.9903	0.0005
ABAFX015,16	4.8986	0.0058	4.9615	0.0030	2.9424	0.0012
ABAFX019,20	4.0383	0.0039	4.9886	0.0020	2.5190	0.0011
ABAFX021,22	2.9704	0.0052	1.0695	0.0032	3.8406	0.0006
ABAFX023,24	5.4163	0.0048	3.3479	0.0027	4.4275	0.0010
ABAFX025,26	4.7320	0.0040	2.5867	0.0061	3.6788	0.0003
ABAFX029,30	3.3071	0.0046	1.9893	0.0023	3.0659	0.0016
ABAFX031,32	5.5057	0.0037	9.1854	0.0032	1.6429	0.0012
ABAFX033,34	3.9646	0.0050	1.9807	0.0027	4.6920	0.0003
ABAFX037,38	3.7780	0.0033	3.2908	0.0047	2.6992	0.0007
ABAFX039,40	3.9872	0.0050	2.0465	0.0037	3.4490	0.0013
ABAFX043,44	4.8785	0.0038	3.8232	0.0042	3.3749	0.0009
ABAFX053,54	4.0645	0.0033	4.4454	0.0017	2.9695	0.0007
ABAFX055,56	4.7771	0.0042	4.9451	0.0017	3.2131	0.0017
ABAFX059,60	3.7005	0.0050	1.6317	0.0047	3.8420	0.0006
ABAFX067,68	6.6487	0.0024	4.3682	0.0034	3.2226	0.0002
ABAFX069,70	7.5405	0.0039	8.2448	0.0027	3.4371	0.0004
ABAFX071,72	5.4164	0.0036	3.3423	0.0034	2.6084	0.0007
ABAFX075,76	6.1824	0.0022	0.3336	0.0032	5.7703	0.0006
ABAFX077,78	7.5048	0.0033	3.2589	0.0032	4.1303	0.0006

A partir de testes com o licor da planta KPMA, determinou-se pontualmente a elevação do ponto de ebulição do licor negro utilizado no processo. Verificou-se que o licor que mais se assemelha com o utilizado na planta KPMA com relação às condições de polpação (sulfididade, temperatura e tempo de cozimento e álcali efetivo) é o licor ABAFX013,14. Desta forma utilizaram-se os respectivos valores para as constantes a_1 , b_1 , a_2 , b_2 , a_3 e b_3 , conforme a tabela anterior.

Ligação das equações entre os equipamentos

Para representar a planta KPMA, uma das modificações necessárias no programa são as matrizes de ligação das correntes entre os equipamentos. Dessa forma as matrizes representadas nas Figuras 3.5 a 3.7 foram substituídas pelas matrizes representadas nas Figuras 3.8 a 3.10, representando as matrizes de ligação de corrente de licor, vapor e condensado, respectivamente. Vale ressaltar que as linhas e colunas nulas das matrizes foram omitidas para facilitar a apresentação das mesmas.

		Origem das Correntes																						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	27	28	29	33	34	35	57	62		
Destino das Correntes	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
	2	0	0	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	
	3	0	0	0	0	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	3	
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7	1	0	0	0	4	
	5	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	
	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.3	0	0	0	0	0	6	
	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.3	0	0	0	0	0	7	
	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7	8	0
	9	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	9	0
	10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	10	0
	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	0
	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0
	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13	0
	27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	27	0
	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	28	0
	29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	29	0
	33	0	0	0.2	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	33	1
	34	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	34	0
	35	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	35	0
	63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	63	0

Figura 3.8 - Matriz de Ligação de Correntes de Licor para o modelo KPMA (YL)

		Destino das Correntes																												
		36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	
Origem das Correntes	36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	39	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	41	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	49	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	51	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	53	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	54	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	58	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura 3.10 - Matriz de Ligação de Correntes de Condensado para o modelo KPMA (YC)

3.3.3. Resolução do Modelo Matemático

Para resolução do modelo matemático do processo de evaporação da KPMA também foi utilizada linguagem Maple®. O mesmo programa desenvolvido para o primeiro modelo foi adaptado para representar o primeiro efeito da evaporação da KPMA.

3.3.4. Validação do Modelo Matemático

Esta etapa consiste na obtenção de dados operacionais do sistema de evaporação do licor negro da KPMA e comparações entre os dados operacionais e os resultados gerados pelo modelo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Elaborou-se um modelo baseado nos trabalhos de BHARGAVA *et al* (2008b) e validou-se o modelo através da comparação com os dados destes autores. Iniciou-se a modificação do modelo para representar a planta de evaporação da KPMA e posterior comparação com os dados históricos operacionais da planta. Depois de validado o modelo, o mesmo será utilizado para avaliar as condições operacionais da planta de evaporação da KPMA.

4.1. Resultados do Modelo Matemático baseado nos trabalhos desenvolvidos por BHARGAVA *et al.* (2008b)

Os resultados obtidos por Bhargava *et al* (2008b) foram reproduzidos com uma margem de desvio aceitável (desvio médio de 0.7 %).

Nas Tabelas 4.1 a 4.4 é apresentada uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados obtidos por Bhargava *et al.* (2008b), bem como o desvio percentual para cada resultado.

Tabela 4.1 - Comparativo de resultados: vazão, composição e temperatura do licor de saída dos evaporadores para o modelo simplificado

Equipamento	Vazão do Licor			Composição do Licor			Temperatura do Licor		
	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)
Evaporador 1	3.48	3.46	0.64	0.529	0.532	0.65	396.15	396.25	0.03
Evaporador 2	4.26	4.24	0.45	0.432	0.434	0.45	391.95	392.80	0.22
Evaporador 3	5.61	5.55	1.11	0.329	0.332	1.11	375.35	375.67	0.08
Evaporador 4	7.47	7.40	0.91	0.247	0.249	0.93	358.45	358.75	0.08
Evaporador 5	9.43	9.37	0.66	0.195	0.197	0.67	345.45	345.65	0.06
Evaporador 6	11.33	11.29	0.44	0.163	0.163	0.45	334.75	334.89	0.04
Evaporador 7	13.22	13.19	0.23	0.139	0.140	0.21	326.25	326.30	0.02
Média			0.63			0.64			0.07

Tabela 4.2 - Comparativo de resultados: vazão e temperatura do evaporado de saída dos evaporadores e quantidade de energia trocada para o modelo simplificado

Equipamento	Vazão do Vapor			Temperatura do Vapor			Energia trocada		
	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)
Evaporador 1	0.778	0.782	0.44	388.25	388.26	0.003	1758.00	1751.74	0.36
Evaporador 2	1.345	1.302	3.21	386.25	387.10	0.219	3279.00	3183.09	2.92
Evaporador 3	1.863	1.858	0.30	371.65	371.93	0.075	4642.00	4616.42	0.55
Evaporador 4	1.955	1.961	0.29	356.05	356.32	0.074	4954.00	4942.40	0.23
Evaporador 5	1.908	1.920	0.64	343.65	343.89	0.070	4895.00	4919.58	0.50
Evaporador 6	1.881	1.901	1.05	333.45	333.50	0.016	4858.00	4904.43	0.96
Evaporador 7	2.304	2.337	1.41	325.15	325.15	0.000	4978.00	5044.49	1.34
Média			1.05			0.07			0.98

Tabela 4.3 - Comparativo de resultados: vazão, composição e temperatura do licor de saída dos tanques de expansão de licor para o modelo simplificado

Equipamento	Vazão do Licor			Composição do Licor			Temperatura do Licor		
	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)
Tanque Flash 8	15.52	15.52	0.02	0.12	0.12	0.02	337.85	334.46	1.00
Tanque Flash 9	3.41	3.39	0.60	0.54	0.54	0.00	373.15	380.22	1.89
Média			0.38			0.01			0.61

Tabela 4.4 - Comparativo de resultados: vazão e temperatura do vapor de saída dos tanques de expansão para o modelo simplificado

Equipamento	Vazão do Vapor			Temperatura do Vapor		
	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)	Bhargava <i>et al.</i>	Calculado	Desvio (%)
Tanque Flash 8	333.45	333.50	0.02	0.09	0.09	2.72
Tanque Flash 9	371.65	371.93	0.08	0.08	0.07	2.55
Tanque Flash 10	371.65	371.93	0.08	0.27	0.26	5.50
Tanque Flash 11	356.05	356.32	0.07	0.19	0.18	2.35
Tanque Flash 12	343.65	343.89	0.07	0.19	0.19	0.40
Tanque Flash 13	371.65	371.93	0.08	--	--	--
Tanque Flash 14	356.05	356.32	0.07	--	--	--
Tanque Flash 15	343.65	343.89	0.07	--	--	--
Tanque Flash 16	333.45	333.50	0.02	0.15	0.15	0.86
Média			0.07			2.28

Bhargava *et al.* (2008b) não apresentaram os valores das vazões de vapor de tanques de expansão em separado. Ao invés disso foram apresentadas as

vazões de vapor sendo admitidas em cada efeito. Para facilitar a comparação dos resultados, foram somadas, respectivamente, as correntes de vapor dos tanques: 10 e 13; 11 e 14; e 12 e 15. Esses valores já somados são apresentados na Tabela 4.5 e por esse motivo não há valor apresentado nas correntes de vapor dos tanques flash 13, 14 e 15.

Observa-se nas Tabelas 4.1 a 4.4 que os valores dos desvios obtidos foram pequenos, sendo o maior deles inferior a 6%. A média dos desvios foi inferior a 0,7%. Uma das possíveis causas desta diferença é o fato de não terem sido utilizados exatamente os mesmos valores para alguns parâmetros (e.g. pressão de vapor, entalpia da água nas fases líquida e vapor). Os autores comentam ainda sobre a diferença de temperaturas no vapor utilizado no aquecimento dos dois primeiros efeitos, embora o vapor venha da mesma fonte. Os maiores desvios observados são justamente na próxima destes efeitos, região onde provavelmente há grande correlação com este vapor de aquecimento. Estes resultados sugerem que a metodologia que será adotada para a modelagem e simulação do processo de evaporação da KPMA é coerente.

4.2. Resultados referentes à modelagem da planta de evaporação da Klabin Papéis Monte Alegre

A partir da análise do processo de evaporação da KPMA foi elaborado um fluxograma, já apresentado na Figura 2.6.

Na Figura 4.2 é apresentado é apresentado o fluxograma do primeiro efeito da evaporação da planta KPMA, que é o foco deste trabalho. A numeração ao fim das correntes indica o efeito para qual a corrente prossegue.

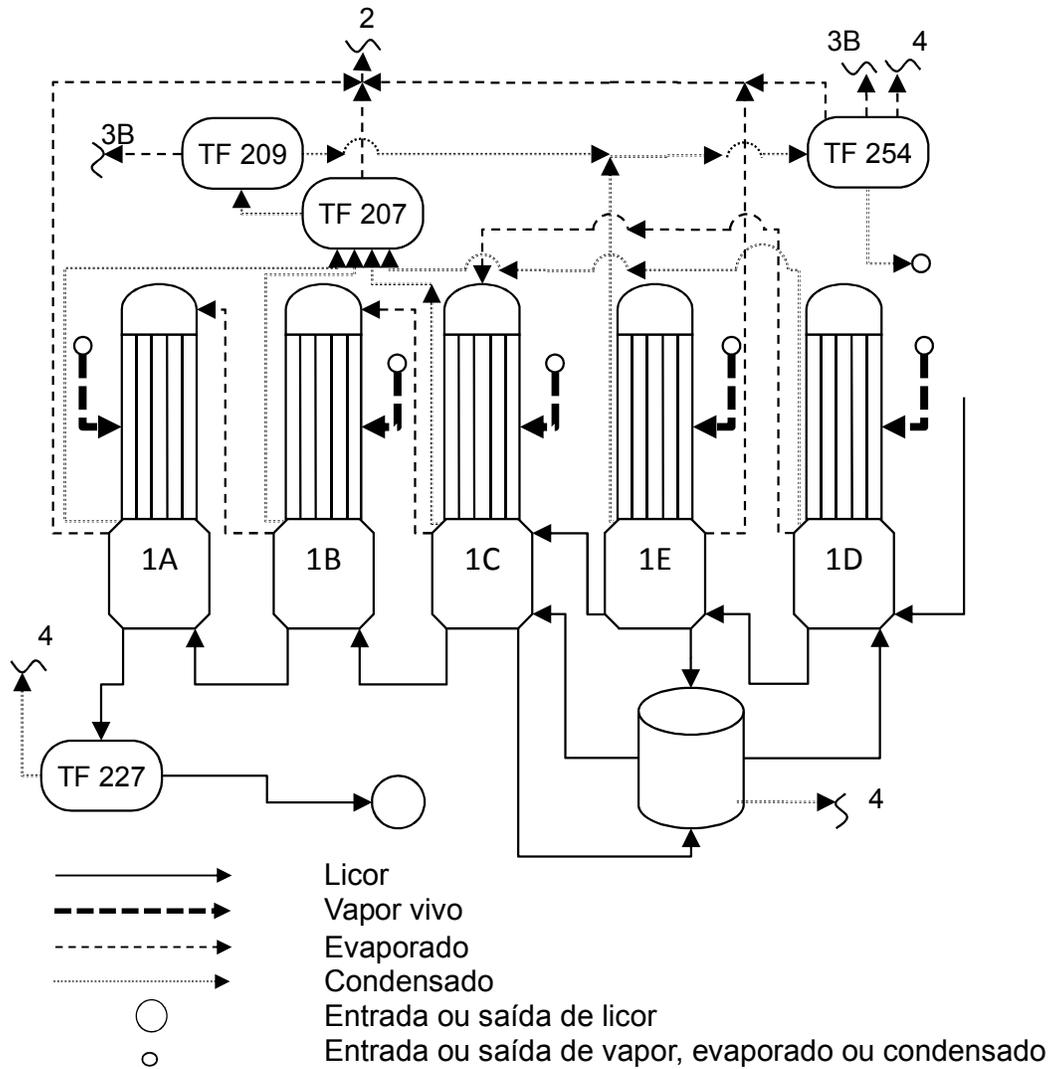


Figura 4.1 - Fluxograma do primeiro efeito da Planta de Evaporação da KPMA

Na Tabela 4.5 são apresentadas as áreas dos evaporadores. Os evaporadores 3A, 3B e 3C são evaporadores de filme ascendente. Todos os outros são evaporadores de filme descendente.

Tabela 4.5 - Áreas dos evaporadores

Efeito	Área de troca térmica (m ²)
1A	2300
1B	2300
1C	2300
1D	2300
1E	2271
2A	2252
2B	2984
3A	2252
3B	2252
3C	2984
4	4759
5	7113
6	8141

Os coeficientes de troca térmica utilizados no modelo são apresentados na Tabela 4.6. Durante o cálculo dos coeficientes globais de troca térmica, foram consideradas as áreas externas de todos os tubos para cada evaporador. Não foram descontadas diretamente as áreas dos tubos que estivessem com o fluxo de licor dificultado ou totalmente impedido devido a possíveis entupimentos. Estes entupimentos são recorrentes devido a grande viscosidade do licor passando pelos tubos e diminuem a área de troca térmica dos evaporadores.

Tabela 4.6 – Coeficientes globais de troca térmica dos evaporadores

Efeito	Coeficiente global de troca térmica (kJ s ⁻¹ m ⁻² K ⁻¹)
1A	0,432
1B	1,287
1C	1,646
1D	0,884
1E	1,699

Nas Tabelas 4.7 a 4.10 são apresentadas comparações entre os resultados do Modelo desenvolvido para representar o primeiro efeito da planta de evaporação KPMA e os resultados esperados, provenientes de coleta de dados históricos pontuais da planta, bem como o desvio percentual para cada resultado.

Tabela 4.7 - Comparativo de resultados: vazão, teor de sólidos e temperatura do licor de saída dos evaporadores para o modelo KPMA

Equipamento	Vazão do licor (kg s ⁻¹)			Temperatura do licor (K)			Composição do licor		
	Valor real	Valor calculado	Desvio (%)	Valor real	Valor calculado	Desvio (%)	Valor real	Valor calculado	Desvio (%)
Evaporador 1A	45.40	49.32	0.09	412*	--	--	0.72	0.73	0.02
Evaporador 1B	52.78	53.98	0.02	412	412	0.00	0.62	0.67	0.08
Evaporador 1C	82.62	82.23	0.00	409	418	0.02	0.51	0.58	0.14
Evaporador 1D	95.95	107.69	0.12	398	405	0.02	0.48	0.46	0.04
Evaporador 1E	83.62	97.98	0.17	403	404	0.00	0.51	0.51	0.01

*Valores fornecidos como dados de entrada ao programa

Observa-se grande proximidade entre os valores reais e os valores da planta principalmente para o teor de sólidos e para as temperaturas do licor. As diferenças entre os valores esperados e calculados nos efeitos 1D e 1E para as vazões de licor podem ser resultantes de diferença entre a real densidade do licor e a densidade utilizada nos cálculos. O fato de não ter sido considerado tempo de residência nos tanques de recebimento de licor para coleta das cinzas, devido à consideração de processo em regime estacionário pode ser considerado um dos motivos destas diferenças.

Tabela 4.8 - Comparativo de resultados: vazão do vapor de saída dos evaporadores e temperatura de saturação da água na pressão dos evaporadores para o modelo KPMA

Equipamento	Vazão do vapor (kg s ⁻¹)			Temperatura do vapor (K)		
	Valor real	Valor calculado	Desvio (%)	Valor real	Valor calculado	Desvio (%)
Evaporador 1A	28	28.00	0.00	396	398	0.0037
Evaporador 1B	20.6	23.34	0.13	396	400	0.0105
Evaporador 1C	8.77	14.53	0.66	397	411	0.0351
Evaporador 1D	9.79	5.09	0.48	402	400	0.005
Evaporador 1E	4.75	9.71	1.04	396	399	0.0066

Embora as temperaturas real e calculada de ebulição da água na pressão dos efeitos apresentem-se próximas, as vazões calculadas de saída de vapor diferem bastante das vazões esperadas. Diferenças nas propriedades real e utilizada nos cálculos (como densidade, capacidade calorífica, elevação do ponto de ebulição) podem ter ocasionado estas diferenças. O licor utilizado na evaporação pela KPMA é uma mistura complexa que possui componentes de extrativos de madeiras de coníferas e folhosas, enquanto as correlações

encontradas na literatura provêm de estudos realizados com licor negro de coníferas ou de folhosas. Não foram encontrados estudos relacionados à predição de propriedades de licor negro contendo uma mistura de extrativos de coníferas e folhosas.

A consideração de regime estacionário negligencia os efeitos decorrentes do tempo de residência dos fluidos no interior dos equipamentos, podendo causar diferenças entre os resultados esperados e obtidos.

A consideração de que o vapor saindo dos evaporadores é composto apenas por água pode também ser um contribuinte. Além disso, o valor tido como real para as vazões de vapor provém de balanço de massa por componente para os sólidos, visto que a planta não possui medição de vazão desses vapores. Estes balanços de massa podem também ter sido afetados por possíveis diferenças nas densidades e teor de sólidos do licor.

Tabela 4.9 - Comparativo de resultados: vazão, composição e temperatura do licor de saída dos tanques de expansão de licor para o modelo KPMA

Equipamento	Vazão do licor (kg s ⁻¹)			Temperatura do licor (K)			Composição do licor		
	Valor real	Valor calculado	Desvio (%)	Valor real	Valor calculado	Desvio (%)	Valor real	Valor calculado	Desvio (%)
Tanque flash 33	35.40*	--	--	375*	--	--	0.55	0.55	0.00
Tanque flash 35	66.71*	--	--	407	581	0.43	0.73	0.54	25
Tanque flash 34	79.73*	--	--	384*	--	--	0.40*	--	--

*Valores fornecidos como dados de entrada ao programa

Os resultados encontrados para os tanques de expansão de licor diferem bastante do esperado. Além dos possíveis motivos já mencionados, adiciona-se o fato de que a temperatura do licor que é alimentado a esses tanques de expansão é significativamente maior do que as temperaturas dos efeitos para onde segue o vapor destes tanques. Dessa forma, para estes tanques a hipótese de vapor saturado não é representativa. Essa grande diferença de temperaturas implica ainda em uma grande diferença de pressões. E essa grande diferença de pressões somada ao fato de não existir elementos separadores de gotículas na saída do vapor destes tanques de expansão implicam na possibilidade de arraste de partículas sólidas junto com essa corrente de vapor.

Vale a ressalva de que no misturador de cinzas, existe a entrada de um novo componente. As cinzas provenientes do precipitador eletrostático das caldeiras de recuperação, aumentando a complexidade e não idealidade do processo. O tempo de residência nos tanques de licor antes e depois da coleta de cinzas contribui para deixar o processo real mais afastado da consideração de regime estacionário.

Tabela 4.10 - Comparativo de resultados: vazão e temperatura do vapor de aquecimento dos evaporadores para o modelo KPMA

Equipamento	Vazão do vapor de aquecimento (kg s ⁻¹)			Temperatura do vapor de aquecimento (K)		
	Valor real	Valor calculado	Desvio (%)	Valor real	Valor calculado	Desvio (%)
Evaporador 1A	4.20	4.57	0.26	*422	--	--
Evaporador 1B	7.01	8.12	0.34	*418	--	--
Evaporador 1C	11.00	12.23	0.29	*425	--	--
Evaporador 1D	8.74	9.71	0.29	*415	--	--
Evaporador 1E	8.67	9.58	0.28	*409	--	--

*Valores fornecidos como dados de entrada ao programa

As diferenças entre as vazões do vapor de aquecimento reais e calculadas podem ser atribuídas principalmente a dificuldade em determinar os coeficientes globais de troca térmica dos evaporadores.

As temperaturas do vapor de aquecimento dos evaporadores foram fornecidas como dados de entrada ao programa.

A eficácia do modelo na predição de algumas das variáveis não pôde ser avaliada devido ao fato de não existirem medições de todas as variáveis na planta, como por exemplo, informações sobre as cinzas e condensados do vapor de aquecimento dos efeitos e vazões de saída dos vapores dos tanques de expansão.

5. CONCLUSÕES

O método de Newton, codificado em Maple®, foi eficaz na resolução do modelo baseado nos trabalhos de BHARGAVA *et al.* (2008b) sendo possível a reprodução de seus resultados. Logo a metodologia empregada na modelagem matemática é coerente.

No modelo representando a planta KPMA, foram encontrados bons resultados para as temperaturas e o teor de sólidos do licor de saída dos evaporadores. Também foram encontrados bons resultados para as temperaturas de ebulição da água na pressão dos efeitos e resultados razoáveis para a vazão de vapor de saída dos evaporadores. As maiores diferenças para as vazões dos licores de saída dos efeitos 1D e 1E podem ser atribuídas à consideração de regime estacionário e a possíveis diferenças nas densidades real do licor e a utilizada para o cálculo.

Os resultados para os tanques de expansão em “flash” e para as vazões do vapor de entrada usado como meio de aquecimento nos evaporadores não foram condizentes com o esperado. Dentre as possíveis explicações para as diferenças entre os resultados obtidos e os resultados esperados está a utilização de correlações da literatura que não representam bem as propriedades do licor utilizado na evaporação na KPMA e a utilização de considerações que não correspondem à realidade do processo, como a inexistência de arraste de partículas na fase vapor e a consideração de vapor saturado nas fases vapor.

6. SUGESTÕES DE MELHORIA DA PLANTA DE EVAPORAÇÃO KPMA

Durante o presente estudo foram observadas algumas oportunidades de melhoria na planta de evaporação da KPMA. Devido à planta de evaporação atual estar suprindo a demanda necessária atual, a relação custo/benefício destas melhorias podem não ser chamativas no presente momento. Mas futuramente estas sugestões podem ser reavaliadas. Dentre elas estão:

- **Sistema Revap pressurizado, perdendo eficácia.**

Através de dados históricos observou-se a pressurização dos efeitos 1A e 1B. De forma que a movimentação do licor no sistema REVAP é dificultada pelo diferencial de pressão ao invés de ser facilitada pelo mesmo. A situação atual das pressões no primeiro efeito é:

$$P1D > P1C < P1B < P1A$$

Enquanto a situação ideal seria:

$$P1D > P1C > P1B > P1A$$

Onde, P1D, P1C, P1B e P1A são as pressões dos efeitos 1D, 1C, 1B e 1A, respectivamente.

- **Condensado de um efeito voltando para aquecer o mesmo efeito (4º e 5º efeitos);**

Atualmente, algumas correntes de condensado da planta são recirculadas do evaporador para o tanque “*flash*” e deste tanque “*flash*” para o mesmo evaporador. Desta forma, o condensado que chega ao tanque “*flash*” não possui energia suficiente para passar para a forma de vapor e continua na forma de condensado. Se este condensado fosse direcionado para um tanque “*flash*” de menor pressão, ele poderia passar novamente para a fase vapor e servir como meio de aquecimento para outro efeito. Esta situação acontece nos efeitos 4 e 5 da atual planta de evaporação da KPMA, conforme ilustrado na Figura 6.1. Esta figura é um detalhe da Figura 2.6, já apresentada anteriormente. As correntes citadas estão representadas em negrito.

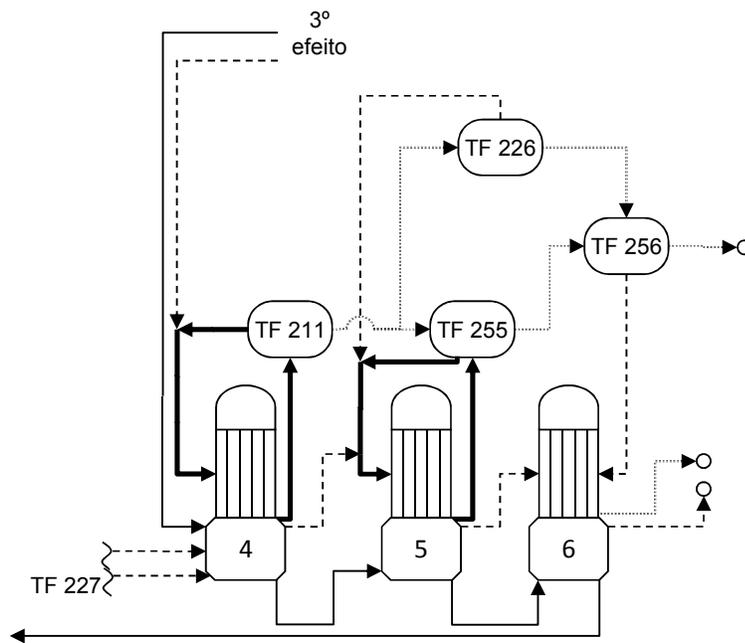


Figura 6.1 – Efeitos 4 e 5 da planta de evaporação KPMA

- Vapor “flash” com alta pressão sendo jogado em evaporador de baixa pressão.

Na planta atual, existem correntes de vapor que saem de tanques “flash” de alta pressão e são direcionadas para um evaporador de pressão bem mais baixa. Na Figura 6.2 são ilustrados dois exemplos de correntes de vapor a uma temperatura de 110°C sendo direcionadas para o evaporador do quarto efeito, onde a temperatura do licor é de aproximadamente 80°C. Acredita-se que este vapor poderia ser melhor aproveitado em um evaporador de temperatura mais elevada (terceiro ou até segundo efeito).

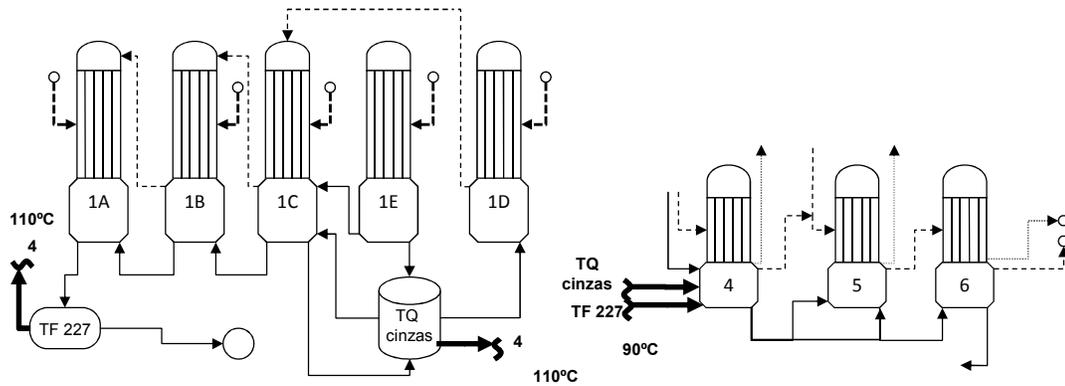


Figura 6.2 – Representação das correntes de vapor flash com alta pressão sendo jogado em evaporador de baixa pressão.

- **Atualização da tabela de Baumé**

A Tabela de Baumé utilizada para a correlação da densidade do licor com a temperatura e teor de sólidos não é atualizada há bastante tempo, enquanto a realidade atual da planta é bem diferente da presente no início da utilização da mesma. Recomenda-se uma caracterização do licor negro utilizado na KPMA para atualização da tabela de Baumé.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como continuação do presente trabalho, a modelagem dos demais efeitos da planta KPMA e a simulação do processo. Para esta última pode ser utilizado o software IDEAS, por exemplo, do qual a KPMA já possui licença.

Sugerem-se ainda trabalhos com o intuito de investigar as propriedades do licor específico utilizado na KPMA e dados de equilíbrio líquido-vapor.

8. REFERÊNCIAS

- ALGEHED, J.; BERNTSSON, T. **Evaporation of Black Liquor and Wastewater Using Medium-Pressure Steam: Simulation and Economic Evaluation of Novel Designs**, Elsevier Science Ltd., 2003.
- ANDRADE, A. A.; **Redução do Consumo de Água na Etapa de Branqueamento da Celulose Via Reutilização de Efluentes Industriais**. 2000. 140 p., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo. 2006.
- ANDREOLA, R. A.; **Modelagem, Simulação e Análise do Sistema de Reatores de Caustificação da Klabin Paraná Papéis**. 2001. 116 p., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná. 2001.
- ANDRIONI, J. L. **Fabricação de Papel – Formação da Folha**. Curitiba – Paraná - Brasil: SENAI – Departamento Regional do Paraná, 2006, 316p.
- BHARGAVA, R.; KHANAM, S.; MOHANTY, B.; RAY, A. K. **Mathematical model for a multiple effect evaporator system with condensate-, feed- and product- flash and steam splitting**, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 15, pp. 118-129, 2008a.
- BHARGAVA, R.; KHANAM, S.; MOHANTY, B.; RAY, A. K. **Simulation of flat falling film evaporator system for concentration of black liquor**, Elsevier Science Ltd., 2008b.
- BIALIK, M.; SEDIN, M.; THELIANDER, S.; **Application of the Pitzer method in estimating the properties of black liquor solutions – a summary**, *TAPPI/PAPTAC International Chemical Recovery Conference* (2010).
- BRACELPA, 2011; **Panorama da Indústria Brasileira de Celulose e Papel – dados do setor**, março, 2011 Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/booklet.pdf>>. Acesso em 12/12/11.
- BRACELPA, 2012a; **Associação Brasileira de Celulose e Papel**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>>. Acesso em 10/07/12.

- BRACELPA, 2012b; **Balança Comercial do Setor – publicação mensal da Associação Brasileira de Celulose e Papel**, março 2012. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/RM39BalancaComercial35-Marco2012.pdf>>. Acesso em 10/07/12.
- BRACELPA, 2012c; **Conjuntura Bracelpa** - publicação mensal da Associação Brasileira de Celulose e Papel - junho 2012. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/conjuntura/CB-043.pdf>>. Acesso em 10/07/12.
- BRACELPA, 2012d; **Panorama da Indústria Brasileira de Celulose e Papel – dados do setor**, junho, 2012 Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em 10/07/12.
- BROOKS, T. R.; EDWARDS, L. L.; **A real-time, model-based expert system for multiple-effect evaporators**, *Tappi Journal*, pp. 131–135 (1992).
- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. **Licor negro de eucalipto “kraft” proveniente de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação**, *O PAPEL*, 2006.
- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M.P. **Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills**. *Fuel*, 88, 756-763, 2008.
- DORES, A. M. B. DAS; CHAGAS, F. B. DAS; MATTOS, R. M. DE; **Panorama Setorial: Setor Florestal, Celulose e Papel**. 2006. 28, Publicação do BNDES. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta_Expressa/Tipo/Livro/200706_5.html. Acesso em: 13/07/2012
- EMPIE, H. J. **Fundamentals of the “kraft” Recovery Process**. Atlanta: Tappi Press, 2009. 199 p.
- GONÇALVES, C. R. S.; CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. **Analysis of Composition and Characteristics of “Kraft” Black Liquor From Brazilian Pulp and Paper Industries**, *International Chemical Recovery Conference*, 2004.

- GULLICHSEN, J. *Introduction*. In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. **Chemical Pulping**. Helsinki - Finland: Fapet Oy, 2000. p. B37 – B94.
- HAIJHA, H.; TRAN, H. **Multivariate analysis of variables affecting thermal performance of black liquor evaporators**, *TAPPI Engineering, Pulping & Environmental Conference*, 2009.
- HEIKKILÄ, P.; PALTAKARI, J. **Fundamentals of Paper Drying**. In: **GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. Papermaking Part 2: Drying**. Helsinki - Finland: Fapet Oy, 2000.
- HELUANE, H.; BLANCO, A. M.; HERNÁNDEZ, M. R.; BANDONI, J. A.; **Simultaneous re-design and scheduling of multiple effect evaporator systems**, *Computers & Operations Research, Elsevier* Vol. 39, pp. 1173–1186 (2011)
- HOLMLUND, K.; PARVIAINEN, K. **Evaporation of Black Liquor**. In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. *Chemical Pulping*. Helsinki - Finland: Fapet Oy, 2000. p. B37 – B94.
- JOHANSSON, M.; VAMLING, L.; OLAUSSON; **Heat Transfer in evaporating black liquor falling film**, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2759–2768 (2009)
- KHANAM, S.; MOHANTY, B.; **Energy reduction schemes for multiple effect evaporator systems**, *Applied Energy* 87 1102–1111, 2010
- KHANAM, S.; MOHANTY, B. **Development of a new model for multiple effect evaporator system**. *Computers and Chemical Engineering*, vol 35, 1983–1993, 2011.
- KOSKINEN, K. **Wood Handling Applications**. In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. *Chemical Pulping*. Helsinki - Finland: Fapet Oy, 2000. p. A331 – A491.
- KUHASALO, A.; NISKANEN, J.; PALTAKARI, J.; KARLSSON, M. **Introduction to Paper Drying and Principles and Structure of a Dryer Section**. In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. *Papermaking Part 2 - Drying*. Helsinki - Finland: Fapet Oy, 2000.

- MARTINELLI, S. H. S.; **Modelagem, Simulação e Controle de Processos no Sistema de Evaporação de Licor Negro na Klabin Paraná Papéis**. 2000. 80 p., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná. 2000.
- MARTINELLI, S. H. S.; **Detecção de Defeitos em Caldeiras de Recuperação Química**. 2008. 170 p., Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná. 2008.
- MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P., 1993, **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5th ed. New York, McGraw-Hill.
- MELO, J, R.; MEDEIROS, J. F.; MARQUES, R. G.; ANDRADE, A. A.; **Estudo das características do licor negro, 5.º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais**, 2010
- MÜLLEN-STEINHAGEM, H.; BRANCH, C. A.; **Heat Transfer and Heat Transfer Fouling in “kraft” Black Liquor Evaporators, Experimental Thermal and Fluid Science, Elsevier** Vol. 14, pp. 425–437 (1997)
- OLSSON, M. R.; BERNTSSON, T.; **A Tool for Simulating Energy-Efficient Evaporation using Excess Heat in “kraft” Pulp Mills, TAPPI Engineering, Pulping, and Environmental Conference**, (2007)
- OLSSON, M. R.; **Simulations of Evaporation Plants in “kraft” Pulp Mills: Including Lignin Extraction and Use of Excess Heat**. 2009. 93, Tese (Doutorado em Engenharia Química) Chalmers University of Technology, Göteborg – Sweden. 2009.
- REESE, R. A. **Pressing Operations**. In: THORP, B. A.; KOCUREK, M. J. *Pulp and Paper Manufacture: Paper Machine Operations*. Helsinki - Canada: Joint Text Committee of the Paper Industry, 1991. p. 260 – 281.
- ROSIER, M. A.; **Model to Predict the Precipitation of Burkeite in the multiple effect evaporator and techniques for controlling scaling, Engineering Conference, TAPPI Proceedings**, pp 687-693, 1995.
- SARIMVEIS, H. K.; ANGELOU, A. S.; RETSINA, T. R.; RUTHERFORD, S. R.; BAFAS, G.V.; **Optimal Energy Management in Pulp and Paper Mills, Energy Conversion & Management** vol. 44, pp 1707-1718, Elsevier (2003).

- SHEN, Q.; ROSENHOLM, J. B.; **Investigation of the Fundamental Physico-Chemical Properties of “kraft” Black Liquor**, *Tappi Journal*, Vol. 80, pp. 199–207 (1997)
- SONNTAG, R. E.; BORGNACKE, C.; WYLEN, G. J. V.; **Fundamentals of Thermodynamics**, 1998, 5.^a ed.
- SPIRAX SARCO, 2012; **Dry Saturated Steam Tables**. Disponível em: <http://www.spiraxsarco.com/pdfs/TI/GCM_01.PDF>. Acesso em 10/04/12.
- STENIUS, P. **Structure and Chemical Composition of Wood**. In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. *Forest Products Chemistry*. Helsinki - Finland: Fapet Oy, 2000. p. 11 – 57.
- STOY, M. A.; FRICKE, A. L.; **Enthalpy concentration relations for black liquor**, *Tappi Journal*, Vol. 77, pp. 103–110 (1994)
- TSIGAKIS, D.; LABIDI, J.; PARIS, J.; **Modeling of “kraft” Liquors Properties and Applications to Process Simulations**, (1998)
- VAKKILAINEN, E. **Evaporation of Black Liquor**. In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. *Chemical Pulping*. Helsinki - Finland: Fapet Oy, 2000. p. B07 – B36.
- VIEIRA, O; **Construção de Modelos Empíricos e Projeto da Operação de uma Máquina de Produção de Cartão de Embalagem**. 2003. 169 p., Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2003.
- ZAMAN, A.; WIGHT, M. O.; FRICKE, A. L.; **Density and Thermal Expansion of Black Liquors**, *Tappi Journal*, vol. 77, pp. 175–181 (1994).
- ZAMAN, A, A.; FRICKE, A. L.; **Effects of pulping and black liquor on viscosity of softwood “kraft” black liquors: predictive models**, *Tappi Journal*, Vol. 78, p. 107–119 (1995)
- ZAMAN, A, A.; FRICKE, A. L.; **Effects of pulping variables on enthalpy on “kraft” black liquors: empirical predictive models**, *Tappi Journal*, Vol. 80, pp. 199–207 (1996)

ZAMAN, A, A.; DEERY, J. S.; MCNALLY, T. W.; FRICKE, A. L.; **Effects of pulping variables on density of slash pine “kraft” black liquors: predictive models**, *Tappi Journal*, Vol. 80, pp. 199–207 (1997)

ZAMAN, A, A.; MCNALLY, T. W.; FRICKE, A. L.; **Vapor Pressure and Boiling Point Elevation of slash pine black liquors: predictive models with statistical approach**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, pp. 275–283 (1998)