



# Alteração da estratégia de make-up de cinzas para minimizar incrustação em concentradores

*Modifying chemical make-up strategy to minimize concentrator scaling*

**Autores:** Fernando Toigo Giehl – Aracruz Celulose S/A (Guaíba, Brasil).  
Edvins Ratnieks – Aracruz Celulose S/A (Guaíba, Brasil).  
Christopher Verrill – Institute of Paper Science and Technology (Atlanta, EUA).  
Carla Fonseca – Kvaerner Power Brasil (Curitiba, Brasil).  
Martin Wimby – Kvaerner Power Brasil (Curitiba, Brasil).

**Palavras-chave:** Entupimento de concentradores, dicarbonato de sódio, burqueita, incrustação solúvel, make up de cinzas, recirculação de licor preto.

## RESUMO

As incrustações solúveis são formadas por sais de sódio que precipitam na medida em que a concentração de sólidos aumenta durante o processo de evaporação. A solubilidade destes compostos é função da composição química do licor, teor de sólidos e temperatura [2]. Os tipos de sais de sódio que cristalizam durante a evaporação do licor negro e sua composição dependem da relação de  $\text{CO}_3$  e  $\text{SO}_4$  no licor [4]. Com o objetivo de minimizar as incrustações nos concentradores, foi instalada uma linha de recirculação de licor pesado (rico em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) para a corrente de alimentação dos concentradores. A vazão de recirculação requerida para diferentes patamares de sulfidez foi determinada através de um modelo matemático, desenvolvido para simular a relação  $\text{CO}_3/\text{SO}_4$  ao longo

## Abstract

*Soluble scales are sodium salts that precipitate out of solution as the black liquor solids content is increased during evaporation. The solubility of these compounds is a function of black liquor composition, total solids content, and temperature [2]. The type of sodium salt crystallized during black liquor evaporation and its composition depends on the ratio of  $\text{CO}_3$  and  $\text{SO}_4$  in the liquor [4]. In order to minimize concentrator scaling, a recirculation line was installed to direct a portion of heavy black liquor after the ash addition (rich in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) to the upstream concentrator bodies. The required recirculation flow for different sulfidity figures was defined by a mathematic model, developed to simulate the ratio  $\text{CO}_3/\text{SO}_4$  through the concentrators. The influence of the amount of recovery boiler ash on the liquor composition was also evaluated.*

**Keywords:** *Concentrator fouling, sodium dicarbonate, burkeite, soluble scaling, ash make up, black liquor recirculation.*

dos concentradores. A influência da quantidade de cinza proveniente da Caldeira de Recuperação sobre a composição do licor também foi avaliada.

## BREVE DESCRITIVO DA PLANTA DE EVAPORAÇÃO

A planta de Evaporação da Aracruz Unidade Guaíba entrou em operação em maio de 2002, como parte do projeto de aumento de capacidade. A planta consiste de uma unida-

de de seis efeitos *falling film*, apresentado na Figura 1.

O 1º efeito é dividido em quatro corpos (1D @ 1C @ 1B @ 1A). Como particularidade, a cinza da caldeira de recuperação é misturada com o licor antes do último estágio de concentração (1A, ou 1B caso o 1A esteja em lavagem). Os dados do projeto da planta de evaporação constam da Tabela 1.

A lavagem dos corpos do 1º efeito é feita conforme necessidade, com base

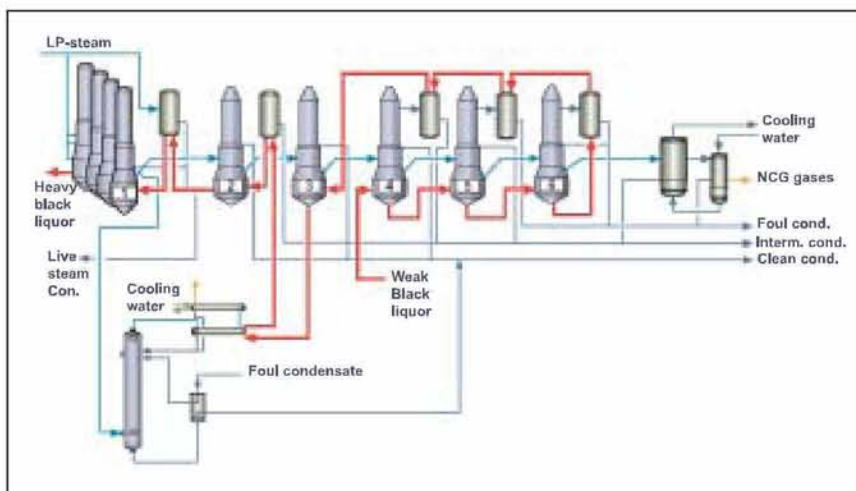


Figura 1. Representação esquemática da planta de Evaporação

Tabela 1. Dados de projeto da planta de Evaporação

<b>Capacidade de evaporação</b>	
Capacidade total .....	429 t H <sub>2</sub> O/h
<b>Licor fraco</b>	
Vazão .....	537,4 t/h
Vazão, sólidos secos .....	1.950 t/d
Concentração, incluindo derrames .....	15,1%
Densidade .....	1.053 kg/m <sup>3</sup>
<b>Licor forte</b>	
Concentração total sólidos secos .....	75%
<b>Vapor de baixa pressão</b>	
Vazão .....	73 t/h
Pressão antes da válvula de controle .....	3,9 bar (a)
<b>Vapor de média pressão</b>	
Vazão .....	10 t/h
Pressão após válvula de controle .....	12,0 bar (a)
<b>Vácuo</b>	
Pressão .....	0,16 bar (a)

Tabela 2. Percentual de tubos entupidos, em diferentes campanhas.

	Novembro 2003	Junho 2004	Abril 2005
<b>Concentrador 1A (1.300 tubos)</b>	0	0	1%
<b>Concentrador 1B (1.300 tubos)</b>	1%	1%	1%
<b>Concentrador 1C (1.300 tubos)</b>	10%	10%	11%
<b>Concentrador 1D (1.300 tubos)</b>	48%	32%	35%
<b>2ºdo Efeito (2.500 tubos)</b>	29%	30%	10%
<b>Tempo de campanha</b>	140 dias	235 dias	300 dias

na variação da eficiência térmica de cada unidade. Através do acompanhamento da frequência de lavagem para cada corpo, constatou-se que enquanto o concentrador 1A apresentava uma média de 0.8 lavagens/dia, os demais corpos apresentavam uma média de 2.4 lavagens/dia. Uma tendência similar também se observava quanto à quantidade de tubos entupidos:

O comportamento diferenciado do concentrador 1A sinalizava que o mecanismo de deposição poderia ser controlado, se conhecido.

Um estudo anterior realizado em parceria com o *Institute of Paper Science and Technology – IPST* em 2002 identificou a precipitação de dicarbonato de sódio como principal mecanismo de entupimento [1]. Análises do licor preto indicaram frações molares de CO<sub>3</sub>/(CO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub>) de 0,83 e 0,93, muito além dos limites determinados para precipitação de incrustações solúveis (de 0,68 – 0,89 [2]).

Desta análise, resultaram diferentes estratégias para a minimização dos problemas de entupimento, baseadas no enriquecimento dos teores de sulfato no licor. A primeira estratégia adotada foi a elevação da sulfidez do processo, de modo a viabilizar a operação dos concentradores e do 2º efeito fora da região sugerida para precipitação de dicarbonato de sódio [3]. A segunda estratégia propunha a reavaliação do sistema de make up de cinzas da Caldeira de Recuperação, visando repetir em todos os concentradores as condições operacionais do concentrador 1A.

Durante 2004, a sulfidez da fábrica foi variada de 27% a 40%, alcançando resultados extremamente satisfatórios com relação à continuidade operacional da planta, como mostra a Tabela 3.

### SISTEMA DE RECIRCULAÇÃO DE CINZAS

Em junho de 2003, foram implementadas importantes modificações na

**Tabela 3. Comparação das frequências de lavagens dos concentradores, em condições distintas de sulfidez do licor branco**

Jan a Fev, 04	Lavagens /	Horas de	Relação molar	Sulfide
1A	0,8	29	0,57	27,2
1B	2,3	11	0,64	
1C	2,4	10	não	
1D	2,4	10	0,68	
Jan a Mar, 05	Lavagens /	Horas de	Relação molar	Sulfide
1A	1,0	24	0,43	34,8
1B	1,6	15	0,53	
1C	1,6	15	não	
1D	1,5	16	0,59	

planta de Evaporação, a fim de minimizar o entupimento. O fornecedor de tecnologia propôs então a instalação de uma linha de recirculação do licor produto do concentrador 1A para a alimentação do concentrador 1D, conforme mostra a Figura 2.

O objetivo da recirculação de licor era aumentar a concentração do licor nos concentradores 1D, 1C e 1B de forma a trabalhar acima do “sólidos crítico” e introduzir cinzas, tentando aproximar as condições operacionais dos concentradores 1D, 1C e 1B às condições do concentrador 1A. Porém, o dimensionamento da linha de recirculação de licor foi baseado nos resultados obtidos em outras fábricas, tendo caráter empírico. A vazão de recirculação era de 30% do produto do concentrador 1A.

Para avaliar a influência da adição de cinzas e da recirculação do licor preto pesado na composição do licor, bem como definir qual a vazão requerida para diferentes níveis de sulfidez, foi desenvolvido um modelo matemático basea-

do nos resultados obtidos pela fábrica ao longo de 2004. Os principais objetivos da modelagem matemática foram:

1) Equacionar o comportamento da relação carbonato / sulfato no licor preto, com base na sulfidez de operação da fábrica, garantindo a operação do 2º efeito fora de região de precipitação de dicarbonato de sódio;

2) Avaliar a vazão mínima de licor a ser recirculado nos concentradores para garantir a operação dos concentradores fora de região de precipitação de dicarbonato de sódio.

Ambas as modelagens matemáticas foram conduzidas pelo *Institute of Paper Science and Technology – IPST*, em parceria com a Kvaerner Power Brasil e a Aracruz - Unidade Guaíba.

### MODELAGEM DA INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ NA RELAÇÃO CARBONATO / SULFATO

O comportamento da relação carbonato / sulfato no licor preto é influenciado principalmente pelas seguin-

tes variáveis: sulfidez do licor branco (sulfidity), causticidade (CE) e eficiência de redução (RE). O modelo matemático genérico proposto para correlacionar tais variáveis é o seguinte [4]:

$$\frac{Na_2CO_3}{Na_2SO_4} = 0.746 \times \left( \frac{100 - Sulfidity}{Sulfidity} \right) \times \left( \frac{100 - CE}{CE} \right) \times \left( \frac{RE}{100 - RE} \right)$$

A aplicação da equação acima aos dados reais de processo da fábrica permitiu simplificações com relação à causticidade e à eficiência de redução, chegando à seguinte equação:

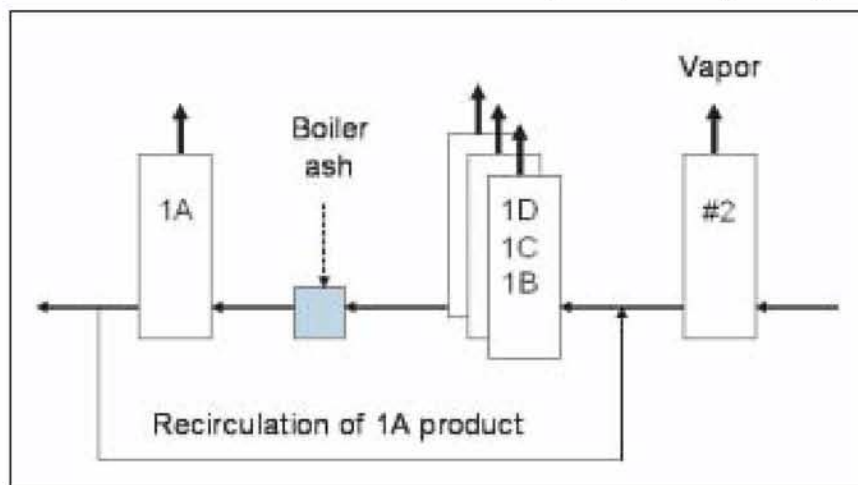
$$\frac{Na_2CO_3}{Na_2SO_4} = 0.65 \times \left( \frac{100 - Sulfidity}{Sulfidity} \right)^{1.68} - 0.86$$

A Figura 3 apresenta os dados obtidos pela fábrica durante o período de elevação da sulfidez, juntamente com a curva calculada pela equação acima, demonstrando a boa aderência da modelagem.

Cabe salientar que a equação desenvolvida pode ser resolvida para sulfidez, com base no valor mássico limite de 1,6 da relação carbonato / sulfato para a região de dicarbonato. Assim, é possível concluir matematicamente que a sulfidez mínima requerida para o processo é de 31%, o que se confirma na prática, conforme Figura 4.

### MODELAGEM DO SISTEMA DE RECIRCULAÇÃO DE LICOR

Os critérios para determinação da melhor condição operacional, em termos de vazão de recirculação de licor pesado, e sulfidez do licor branco, constam da Tabela 4, que apresenta os valores limites para as regiões de formação de diferentes espécies de cristais no licor preto [5]. O objetivo da linha de recirculação é garantir que os concentradores 1D, 1C e 1B permaneçam operando na região de formação de burqueíta, sem a presença de dicarbonato de sódio.



**Figura 2. Representação esquemática da linha de recirculação de licor pesado entre os concentradores 1A e 1D**

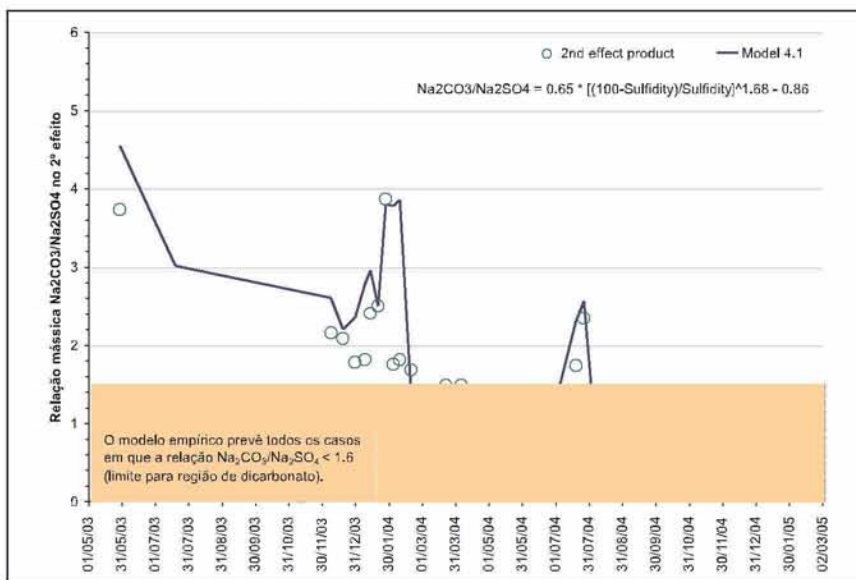


Figura 3. Resultados das análises da relação carbonato / sulfato no licor preto do 2º efeito e a curva obtida através da equação matemática

Tipo de cristal formado na solução	Fração molar no licor $CO_3/(CO_3+SO_4)$	Relação mássica no licor $Na_2CO_3/Na_2SO_4$
Burqueíta	< 0.68	< 1.6
Burqueíta + Dicarbonato	0.68 - 0.83	1.6 - 3.7
Dicarbonato	0.83 - 0.89	3.7 - 6.7
Carbonato	> 0.90	> 6.7

Tabela 4. Limites para formação de diferentes tipos de cristais no licor preto

Foram assumidos três diferentes patamares de sulfidez do licor branco para avaliação: 30%, 35% e 40%. Do total de 58 amostragens realizadas pela Aracruz ao longo de 2004, foram selecionadas para aferição da modelagem aquelas cuja sulfidez se aproximava dos patamares definidos, com desvio máximo de 0,5%.

### SULFIDEZ EM 30%

Os dados avaliados para sulfidez de 30% indicaram uma relação mássica  $Na_2CO_3/Na_2SO_4$  de 1,89 no 2º efeito, portanto na região de formação de dicarbonato. Considerando que o 2º efeito não é impactado pela linha de recirculação de licor pesado, conclui-se que a operação da fábrica em sulfidez de 30% não é desejada. De fato, a Figura 4, assim como a equação matemática anteriormente apresentada,

demonstram que é necessária uma sulfidez mínima de 31% para garantir a operação de todos os efeitos sujeitos à precipitação de cristais fora da região de formação de dicarbonato. Mesmo

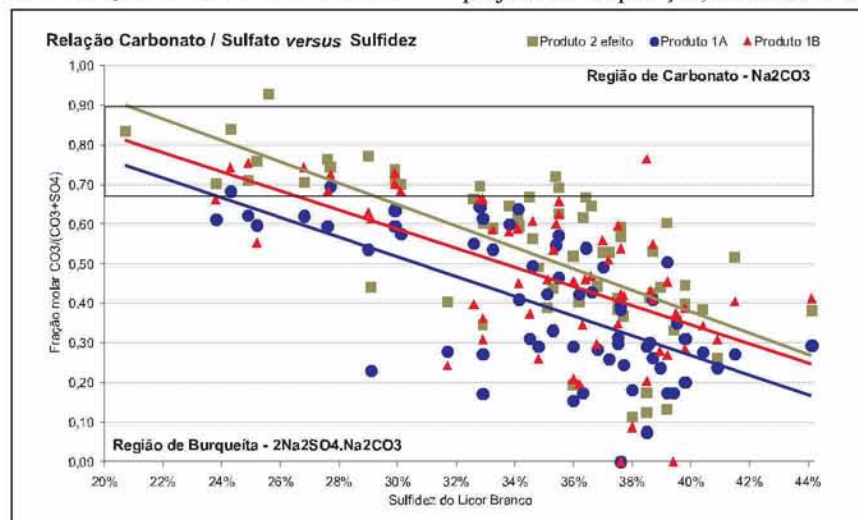


Figura 4. Dados de acompanhamento da composição do licor nos três pontos de amostragem em função da sulfidez do licor branco

assim, o sistema de recirculação de licor pesado foi modelado para sulfidez de 30%, considerado como “pior caso” para a operação dos concentradores.

Na condição original de processo e de dimensionamento da linha de recirculação, supunha-se que 30% do produto do concentrador 1A rico em sulfato seria suficiente para promover a operação do concentrador 1D na região de burqueíta, com relação mássica  $Na_2CO_3/Na_2SO_4$  de 1,52. Todavia, os valores medidos resultaram numa relação de 1,79, significando que a quantidade real de cinzas provenientes da Caldeira de Recuperação é menor que a estimada durante a simulação.

Supondo uma adição de cinzas menor (2/3 do previsto), os dados são convergentes para a recirculação original de 30% do produto do concentrador 1A. Todavia, para garantir a operação fora da região de formação de dicarbonato, a vazão de recirculação deveria ser de no mínimo 40% do produto do concentrador 1A, o que resulta numa relação mássica  $Na_2CO_3/Na_2SO_4$  de 1,59.

### SULFIDEZ EM 35%

A sulfidez de 35%, com o maior número disponível de dados, foi utilizada para ajustar o modelo matemático proposto. Foram utilizados dados de projeto da Evaporação, da Caldeira de

Recuperação e da linha de recirculação instalada, obtendo resultados coerentes com os dados reais analisados.

A diferença dos valores acima com o valor máximo para operação na região de burqueíta (1,6) indica claramente que a vazão de recirculação de licor pesado é demasiada. Na verdade, a relação mássica prevista sem recirculação é de 0,91, portanto já na região de burqueíta, o que por si só dispensaria a recirculação de licor.

No entanto, acredita-se que uma pequena recirculação de licor pesado, em torno de 15%, promova benefícios desejados, por dispor sementes para a precipitação de novos cristais, evitando assim a ocorrência de supersaturação e precipitação massiva de cristais nas superfícies de troca térmica, o que poderia ocasionar eventos de entupimento rápido. Em havendo cristais disponíveis na solução, novos cristais tenderiam a se depositar sobre estes ao invés da superfície dos tubos [6].

### SULFIDEZ EM 40%

A avaliação da sulfidez a 40% é semelhante à avaliação anterior. Mesmo sem recirculação de licor pesado entre os concentradores 1A e 1D, a relação mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  é satisfatória, em 0,49. No entanto, a recirculação de uma fração pequena de licor é desejada pelos motivos já mencionados.

### CONCLUSÕES DA MODELAGEM MATEMÁTICA

Para valores de sulfidez igual ou acima de 35%, a relação mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  na alimentação do concentrador 1D é suficiente para manter sua operação na região de formação de

burqueíta, sem a necessidade de recirculação. Todavia, a presença de licor pesado do concentrador 1A é desejada a fim de fornecer sementes em suspensão para o crescimento de novos cristais, evitando assim deposição nas paredes dos tubos. Portanto, recomenda-se uma recirculação mínima de 15% do produto do concentrador 1A.

Para sulfidez de 30%, a relação mássica  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  na alimentação do concentrador 1D está na região de dicarbonato, requerendo uma recirculação de 40% do produto do concentrador 1A para garantir a operação na região de precipitação da burqueíta.

Em abril de 2005, foi implementada a adequação da linha de recirculação para atender a condição de sulfidez de 30%. Para tanto, o orifício ins-



**Figura 5. Dimensões do orifício da linha de recirculação de licor pesado do concentrador 1A para o concentrador 1D, ampliado em abril de 2005.**

talado na linha de recirculação teve seu diâmetro aumentado de 30 mm para 50 mm, conforme mostra a Figura 5.

No entanto, a operação contínua com elevada recirculação limitou a alimentação de licor à planta de Evaporação por incapacidade das bombas dos concentradores de transferir a soma da vazão de projeto com a vazão de recirculação. Com isso, e considerando que a fábrica vem operando satisfatoriamente com sulfidez acima de 35%, optou-se por retomar a condição de recirculação anterior ao invés de realizar modificações nas bombas.

De qualquer forma, a linha de recirculação tornou-se um recurso importante para minimizar a tendência de formação de depósitos e entupimentos, principalmente para a condição de operação com sulfidez mais baixa.

### BIBLIOGRAFIA

- Verrill, C. L., Giehl, F. T., and Ratnieks, E., *Manipulação da cristalização para solução de incrustação severa em concentradores / Manipulation of Crystallization to Resolve Severe Concentrator Scaling*, O Papel 86-95 (October 2004).
- Frederick, W.J. Jr., Shi, B., Euhus, D.D., and Rousseau, R.W., *Crystallization and Control of Sodium Salt Scales in Black Liquor Concentrators*, accepted for publication in Tappi J., (April 2004).
- Giehl, F. T., Ratnieks, E. and Verrill, C. L., *Alteração da sulfidez do licor branco como estratégia para controlar entupimentos em concentradores / Modifying white liquor sulfidity as a strategy to control concentrator scaling*, 38º Congresso Internacional de Celulose e Papel, ABTCP – PI 2005, São Paulo (October 2005).
- Frederick, W. J., Jr., “*Black Liquor Properties*,” Chapter 3 in Kraft Recovery Boilers, T. N. Adams, Ed., American Forest and Paper Association, New York, pp. 55-99 (1997).
- Shi, Bing, *Crystallization of Solutes that lead to Scale Formation in Black Liquor Evaporation*. Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology (April 2002).
- Frederick, W. J. Jr., Shi, B., Euhus, D. D., and Rousseau, R. W., “*Control of Soluble Scale in Black Liquor Evaporators and Concentrators. 2. Interpretation of Crystallization Results*,” Paper 69-2, Proceedings Tappi Fall Technical Conference, San Diego, September, 2002.

**Tabela 5. Comparação entre os valores medidos da relação mássica carbonato / sulfato e os valores obtidos através da modelagem matemática**

$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ , relação mássica	Medida	Calculada (modelo)
Efeito 2, produto	0.91	0.87
1B produto	0.76	0.69
1A produto	0.49	0.42



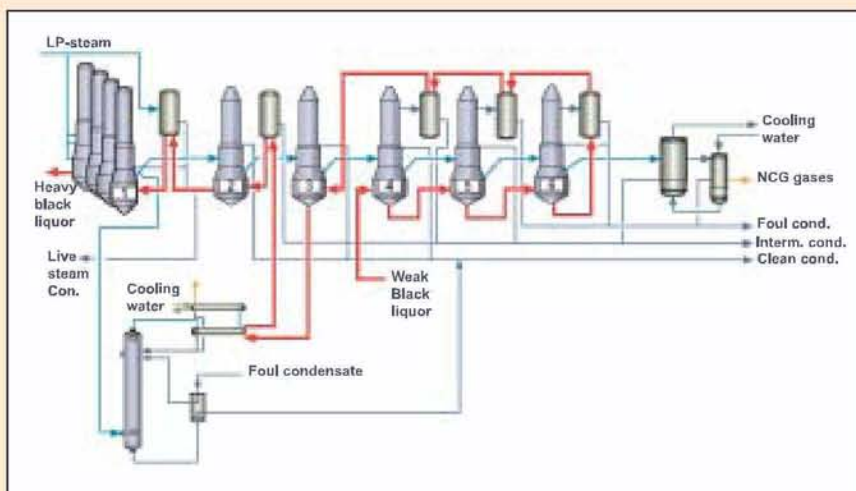


Figure 1. Schematic representation of the Evaporation plant

Table 1. Evaporation plant project data

<b>Evaporation capacity</b>	
Total capacity .....	429 t H <sub>2</sub> O/h
<b>Weak liquor</b>	
Flow .....	537.4 t/h
Flow, dry solids .....	1,950 t/d
Concentration, including spillages .....	15.1%
Density .....	1,053 kg/m <sup>3</sup>
<b>Strong liquor</b>	
Total dry solids concentration .....	75%
<b>Low-pressure steam</b>	
Flow .....	73 t/h
Pressure before the control valve .....	3.9 bar (a)
<b>Medium-pressure steam</b>	
Flow .....	10 t/h
Pressure after the control valve .....	12.0 bar (a)
<b>Vacuum</b>	
Pressure .....	0.16 bar (a)

Table 2. Percentage of plugged tubes, at different campaigns

	November 2003	June 2004	April 2005
1A Concentrator (1,300 tubes)	0	0	1%
1B Concentrator (1,300 tubes)	1%	1%	1%
1C Concentrator (1,300 tubes)	10%	10%	11%
1D Concentrator (1,300 tubes)	48%	32%	35%
2 <sup>nd</sup> Effect (2,500 tubes)	29%	30%	10%
Duration of campaign	140 days	235 days	300 days

## ASH RECIRCULATION SYSTEM

In June 2003 important modifications were implemented at the Evaporation plant, in order to minimize fouling. The technology supplier proposed the installation of a recirculation line for supplying 1D concentrator with the liquor product of 1A concentrator, as shown in Figure 2.

The purpose of the liquor recirculation was to increase the total liquor concentration in 1D, 1C and 1B concentrators, so as to work above the "critical solids" and to introduce ash particles to the 1D feed, trying to bring the operating conditions of 1D, 1C and 1B concentrators near the 1A concentrator conditions. However, the liquor recirculation line sizing was empirically based on the results obtained at other mills. The recirculation flow was set at 30% of 1A concentrator product.

To evaluate the influence of the ash addition and the heavy black liquor recirculation on the liquor composition, as well as to define the recirculation flow required for different sulfidity levels, a mathematical model was developed based on the results obtained by the mill during 2004. The main purposes of the mathematical modeling were:

- 1) Predict the carbonate / sulphate ratio in the black liquor based on the mill operation sulfidity, guaranteeing the 2<sup>nd</sup> effect operation outside the region of sodium dicarbonate precipitation;
- 2) To evaluate the minimum product liquor flow to be recirculated in the concentrators, to guarantee the concentrator operation outside the region of sodium dicarbonate precipitation.

The mathematical modeling work was conducted by IPST in partnership with Kvaerner Power Brasil and Aracruz - Guaíba Unit.

## MODELING OF THE SULFIDITY INFLUENCE ON THE CARBONATE / SULPHATE RATIO

The carbonate / sulphate ratio in the black liquor is mainly influenced

by the following variables: white liquor sulfidity, causticity (CE) and reduction efficiency (RE). The generic mathematical model proposed to correlate such variables is as follows [4]:

$$\frac{Na_2CO_3}{Na_2SO_4} = 0.746 \times \left( \frac{100 - Sulfidity}{Sulfidity} \right) \times \left( \frac{100 - CE}{CE} \right) \times \left( \frac{RE}{100 - RE} \right)$$

Applying the above equation to the actual mill process data allowed simplifications with regard to causticity and to the reduction efficiency, resulting in the following equation:

$$\frac{Na_2CO_3}{Na_2SO_4} = 0.65 \times \left( \frac{100 - Sulfidity}{Sulfidity} \right)^{1.68} - 0.86$$

Figure 3 presents the data obtained by the mill during the period of sulfidity increase, along with the predicted trend calculated by the above equation, demonstrating the good model fit to the data.

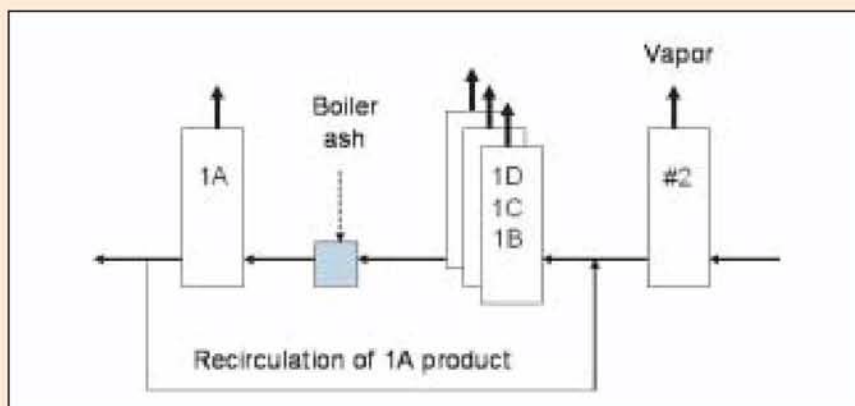
The developed equation can be solved for sulfidity at the limiting carbonate/sulphate value for the dicarbonate region (mass ratio of 1.6). Thus, it is possible to conclude mathematically that the minimum sulfidity required for the process is 31%, which is confirmed in practice, as shown in Figure 4.

### MODELING OF THE LIQUOR RECIRCULATION SYSTEM

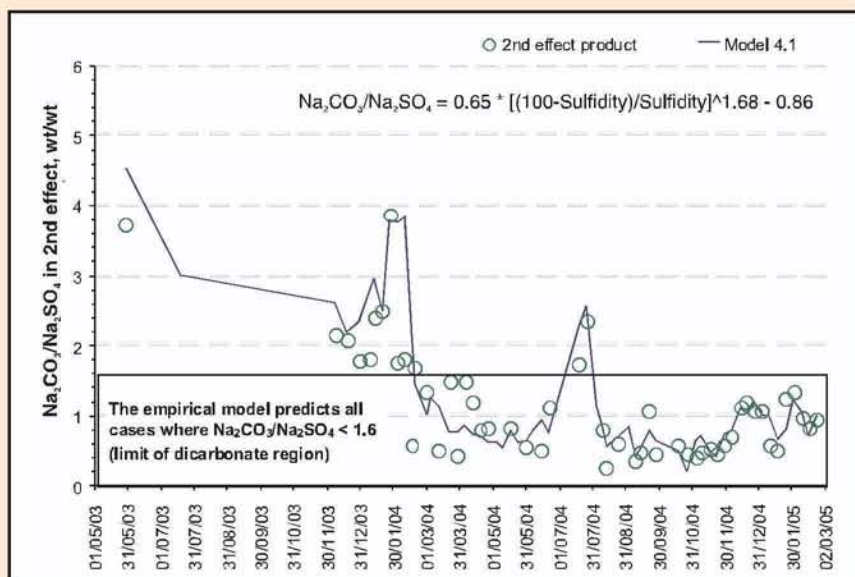
The criteria for determining the best operating condition in terms of heavy liquor recirculation flow and white liquor sulfidity are indicated in Table 4, which presents the limiting values for the crystallization regions of different species in the black liquor [5]. The purpose of the recirculation line is to guarantee that 1D, 1C and 1B concentrators remain operating in the burkeite formation region without the presence of sodium dicarbonate.

**Table 3. Comparison of concentrator washing frequencies, under distinct white liquor sulfidity conditions**

Jan to Feb, 04	Washings /day	Operating hours	Molar ratio $CO_3/(CO_3+SO_4)$	Sulfidity
1A	0.8	29	0.57	27.20
1B	2.3	11	0.64	
1C	2.4	10	Not measured	
1D	2.4	10	0.68	
Jan to Mar, 05	Washings /day	Operating hours	Molar ratio $CO_3/(CO_3+SO_4)$	Sulfidity
1A	1.0	24	0.43	34.80
1B	1.6	15	0.53	
1C	1.6	15	Not measured	
1D	1.5	16	0.59	



**Figure 2. Schematic representation of the heavy liquor recirculation line between 1A and 1D concentrators**



**Figure 3. Results of analyses of the carbonate / sulphate ratio in the 2nd effect black liquor and empirical model prediction based on white liquor sulfidity.**

Three different white liquor sulfidity levels were assumed for the evaluation: 30%, 35% and 40%. From the total of 58 samplings carried out by Aracruz

during 2004, three groups were selected for checking the model that had white liquor sulfidity within  $\pm 0.5\%$  units of the 30%, 35% and 40% targets.

**Table 4. Limits for the formation of different types of crystals in the black liquor**

Type of crystal formed In the solution	Molar fraction in the liquor $\text{CO}_3/(\text{CO}_3+\text{SO}_4)$	Mass ratio in the liquor $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$
Burkeite	< 0.68	< 1.6
Burkeite + Dicarbonate	0.68 - 0.83	1.6 - 3.7
Dicarbonatate	0.83 - 0.89	3.7 - 6.7
Carbonate	> 0.90	> 6.7

### 30% SULFIDITY

The data evaluated for 30% sulfidity indicated a mass ratio  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  of 1.89 in the 2<sup>nd</sup> effect, i.e. in the dicarbonatate formation region. Considering that the heavy liquor recirculation line has no impact on the 2<sup>nd</sup> effect, it follows that the mill operation with 30% sulfidity is not desired. In fact, Figure 4, as well as the mathematical equation previously presented, demonstrates that a minimum sulfidity of 31% is required to guarantee the operation of all effects subject to crystal precipitation outside the dicarbonatate formation region. Even thus, the heavy liquor recirculation system was modeled for 30% sulfidity, considered to be the "worst case" for the concentrator operation.

In the original recirculation line process design, it was assumed that 30% of the product of 1A concentrator rich in sulphate would be enough to promote the

operation of 1D concentrator in the burkeite region and the present model predicts for that condition a mass ratio  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  of 1.52. However, the measured values resulted in a ratio of 1.79, meaning that the actual amount of ash coming from the Recovery Boiler is lower than that estimated during the design.

Assuming a lower ash addition (2/3 of the design figure), the data at 30% sulfidity converge on the original recirculation of 30% of 1A concentrator product. Nevertheless, to guarantee the operation outside the dicarbonatate formation region, the recirculation flow should be 40% of 1A concentrator product at the least, which results in a mass ratio  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  of 1.59.

### 35% SULFIDITY

The 35% sulfidity, with the highest available number of data, was used to adjust the mathematical model

proposed. Design data of the Evaporation, of the Recovery Boiler and of the installed recirculation line have been used, obtaining results consistent with the actual data analyzed.

The difference of the above values, with the maximum value for operation in the burkeite region (1.6) clearly indicates that the heavy liquor recirculation flow is excessive. As a matter of fact, the mass ratio predicted without any product liquor recirculation is 0.91, i.e., already in the burkeite region, which considered by itself would suggest that the liquor recirculation is not needed at this sulfidity level.

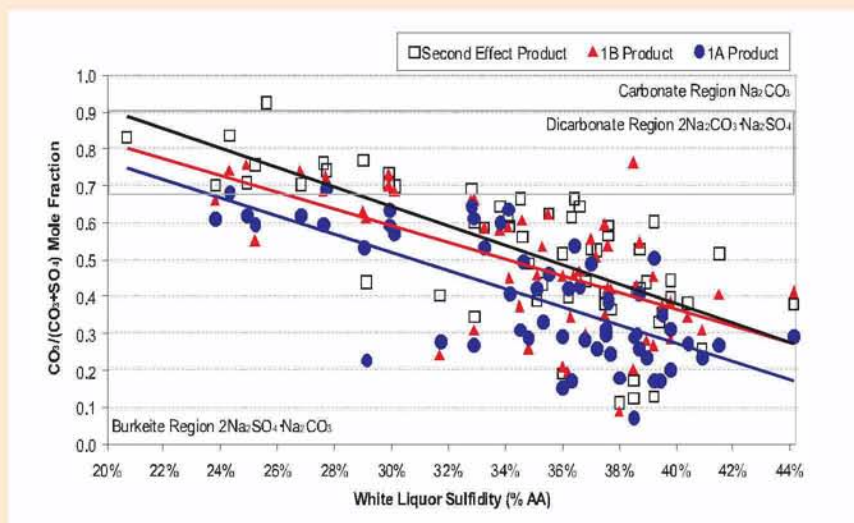
However, it is believed that a small heavy liquor recirculation, around 15%, brings desired benefits because it makes seeds available for precipitation of new crystals, thus avoiding the occurrence of supersaturation and massive precipitation of fine crystals that tend to scale the heat-exchanger surfaces and give rise to quick fouling events. In case there are crystals available in the black liquor, new crystals would tend to deposit on these suspended "seeds" and not on the heater tube surfaces [6].

### 40% SULFIDITY

The evaluation of the 40% sulfidity is similar to the previous evaluation. Even without heavy liquor recirculation between 1A and 1D concentrators, the mass ratio  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  of 0.49, is satisfactory. However, recirculation of a small fraction of liquor is desirable for the already mentioned reasons.

### CONCLUSIONS FROM THE MATHEMATICAL MODELING

For sulfidity values equal to or above 35%, the mass ratio  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  in the supply of 1D concentrator is enough to maintain its operation in the burkeite crystallization region, without recirculation being required. However, the presence of heavy liquor from 1A concentrator is desired in order to supply seeds in suspension for the growth of new crystals, thus avoiding



**Figure 4. Results of the liquor composition at the three sampling points as a function of white liquor sulfidity**

**Table 5. Comparison between the measured values of the carbonate / sulphate mass ratio and the values obtained through the mathematical modeling (35% sulfidity data group)**

$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ , mass ratio	Measured	Calculated (model)
Effect 2, product	0.91	0.87
1B product	0.76	0.69
1A product	0.49	0.42

deposition on the tube walls. Therefore, a minimum recirculation of 15% of 1A concentrator product is recommended.

For 30% sulfidity, the mass ratio  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  in the supply of 1D concentrator is in the dicarbonate region, requiring a recirculation of 40% of 1A concentrator product to guarantee the operation in the burkeite precipitation region.

In April 2005 the recirculation line modification was implemented to meet the 30% sulfidity condition. For this purpose, the orifice installed in the recirculation line had its diameter increased from 30 mm to 50 mm, as shown in Figure 5.

It was found in practice that the continuous operation with high recirculation restricted the liquor supply to the Evaporation plant due to the inability of the concentrator pumps to transfer the sum of the design flow and the increased recirculation flow. Considering that the mill has been operating satisfactorily with sulfidity above 35%, it was chosen to resume the previous recirculation condition instead of increasing pumping capacity.



**Figure 5. Dimensions of the orifice of the heavy liquor recirculation line from 1A concentrator to 1D concentrator, increased in April 2005**

Nevertheless, the recirculation line is an important resource to minimize the tendency towards deposit formation and fouling, mainly for the occasional operating condition at lower sulfidity.

## LITERATURE

1. VERRILL, C. L., GIEHL, F. T., and RATNIEKS, E., Manipulação da cristalização para solução de incrustação severa em concentradores / Manipulation of Crystallization to Resolve Severe Concentrator Scaling, O Papel 86-95 (October 2004).

2. FREDERICK, W.J. JR., SHI, B., EUHUS, D.D., and ROUSSEAU, R.W., Crystallization and Control of Sodium Salt Scales in Black Liquor Concentrators, Tappi J. 3(6):7-13 (June 2004).

3. GIEHL, F. T., RATNIEKS, E. and VERRILL, C. L., Alteração da sulfidez do licor branco como estratégia para controlar entupimentos em concentradores / Modifying white liquor sulfidity as a strategy to control concentrator scaling, 38º Congresso Internacional de Celulose e Papel, ABTCP-PI 2005, São Paulo (October 2005).

4. FREDERICK, W. J., JR., "Black Liquor Properties," Chapter 3 in Kraft Recovery Boilers, T. N. Adams, Ed., American Forest and Paper Association, New York, pp. 55-99 (1997).

5. SHI, BING, Crystallization of Solutes that lead to Scale Formation in Black Liquor Evaporation. Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology (April 2002).

6. FREDERICK, W. J. JR., SHI, B., EUHUS, D. D., and ROUSSEAU, R. W., "Control of Soluble Scale in Black Liquor Evaporators and Concentrators. 2. Interpretation of Crystallization Results," Paper 69-2, Proceedings Tappi Fall Technical Conference, San Diego, September, 2002.