

Condições otimizadas para o branqueamento de polpa kraft de eucalipto com seqüência D_{HT} (PO) D

Optimal conditions for bleaching eucalyptus kraft pulp with three stage sequence

Autores: Augusto Milanez - M.Sc. - Suzano Papel e Celulose S/A, Suzano - SP¹
Jorge Colodette - Ph.D. - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG²

Palavras-chave: Polpa kraft, eucalipto, branqueamento, otimização, dióxido de cloro, quente

RESUMO

Em dezembro de 2003 foi instalado um novo branqueamento na Suzano Papel e Celulose S/A, unidade de Suzano, iniciando o branqueamento com seqüência em três estágios, visando a produção de polpa kraft de eucalipto, com alvura entre 88 a 90%ISO. O experimento em laboratório teve a finalidade de buscar mais rapidamente as melhores condições operacionais da planta e dar subsídios para a sua otimização logo após partida, sendo os seus resultados reportados neste trabalho. Alguns resultados operacionais significantes da fábrica são também reportados. Para o experimento foi utilizada polpa industrial pré-branqueada, exibindo kappa 10,5, viscosidade 21,2 mPa.s e alvura 52,3% ISO. O estudo labora-

Abstract

In December 2003 Suzano Papel & Celulose S/A company implemented a three stage sequence to produce fully bleached (88-90% brightness) eucalyptus kraft pulp at the Suzano mill. In order to guarantee a smooth operation, a thorough optimization study of the bleaching process was previously undertaken in the laboratory and the most significant results are reported in this paper. Also, some significant results of the successful mill operation are given. An oxygen delignified eucalyptus kraft pulp of kappa 10.5, viscosity 21.2 mPa.s and brightness 52.3% ISO was used throughout the study. The laboratory study involved the optimization of the most significant variables of the D_{HT} (PO)D sequence, including D_{HT} -stage temperature, kappa factor and pH, (PO)-stage temperature, pH, magnesium sulfate charge and oxygen charge, and D-stage chlorine dioxide charge and pH. It was concluded that optimum D_{HT} -stage conditions include a temperature of 80-85 °C, kappa factor of 0.25 and pH 3.0. Extremely high temperatures penalize pulp viscosity and yield. Increasing D_{HT} -stage temperature over 85 °C results in significant kappa number decrease but causes pulp darkening and, as a result, no significant brightness improvement is achieved at the end of bleaching. Decreasing D_{HT} -stage pH under 3.0 also results in significant kappa drop but causes pulp darkening and significant viscosity loss. Increasing (PO) stage temperature from 80 to 95 °C penalizes process efficiency and selectivity and the use of oxygen in this stage is completely unnecessary. The final D-stage of the D_{HT} (PO)D sequence is much more efficient when run at pH 5.5, contrary to the common belief that this stage should be run in the range of pH 3.5-4.0. For a brightness of 89% ISO, the bleach plant optimized according to the findings above presented very low chemical consumptions (9.7 kg/adt ClO_2 , 4.5 kg/adt H_2O_2 , 8.6 kg/adt NaOH). The results of the laboratory study have been successfully verified under mill operation for about 12 months. After the implementation of the new bleach plant the chlorine dioxide, hydrogen peroxide and sodium hydroxide consumptions at the mill decreased by about 21, 58 and 18%, respectively.

Keywords: kraft pulp, eucalyptus, bleaching, optimization, chlorine dioxide, hot.

Referências dos autores:

- 1 - Augusto Milanez - M.Sc. - Suzano Papel e Celulose S/A, Suzano (SP)
- 2 - Jorge Colodette - Ph.D. - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (MG)

torial desenvolveu a otimização das variáveis mais significativas da seqüência $D_{HT}(PO)D$, sendo: temperatura, fator kappa e pH no estágio D_{HT} ; temperatura, pH, carga de oxigênio e de sulfato de magnésio no estágio PO; carga de dióxido de cloro e pH no estágio D final. Os resultados permitiram concluir que as condições ótimas para o estágio D_{HT} foram: temperatura entre 80 e 85°C; fator kappa de 0,25; pH 3,0. Temperaturas altas reduzem a viscosidade e provocam perda de rendimento. Aumentando a temperatura para valores acima de 85°C resulta em queda significativa do número kappa, mas pode causar escurecimento da polpa e como conseqüência não levar a ganhos significativos em alvura no final do branqueamento. Diminuindo o pH no estágio D_{HT} abaixo de 3,0, também resulta em queda significativa de número kappa, entretanto, causa escurecimento da polpa e queda significativa de viscosidade. Aumentando a temperatura do estágio (PO) de 80 para 95°C prejudica a eficiência do processo e seletividade de ataque a lignina. O uso de oxigênio neste estágio é totalmente dispensável. O estágio final D da seqüência $D_{HT}(PO)D$ é muito mais eficiente quando realizado em pH 5,5, mostrando-se diferente das práticas normalmente utilizadas de pH entre 3,5 a 4,0. Para alvuras de 89%ISO, utilizando-se das condições mencionadas anteriormente, a planta de branqueamento é otimizada para menores consumos de químicos (9,7 kg de ClO_2 /adt, 4,5 kg de H_2O_2 /adt, 8,6 kg de NaOH/adt). O sucesso do estudo de laboratório foi observado na indústria, auxiliando na partida do branqueamento e otimizando a planta para menores consumos de químicos. Depois da implementação da otimização a planta reduziu cerca de 21,58% de ClO_2 e 18% de NaOH.

INTRODUÇÃO

O branqueamento de polpa kraft de eucalipto para alta alvura com tecnologia utilizando seqüência em tres estágios tem se tornado uma prática comum no Brasil, depois da invenção da tecnologia de alta temperatura no estágio de dióxido de cloro [1-8]. A menor demanda de dióxido de cloro [4] e leve aumento de estabilidade de alvura [9] mostra com essa tecnologia ser possível eliminar o quarto estágio de branqueamento, comumente instalado nas fábricas convencionais. Contudo, uma seqüência de tres estágios requer muito cuidado na otimização de consumo para altas alvuras, mesmo contendo o estágio D_{HT} . O pH, temperatura e fator kappa necessários para operar o estágio D_{HT} , são ainda motivos de debate, particularmente em relação a perdas de rendimento e carga de efluentes. Adicionados a isso, o impacto deste estágio na operação do estágio subsequente (PO) e o estágio D final não está inteiramente claro. Considerando que o número kappa da polpa que deixa o estágio D_{HT} é bem menor, especialmente devido à remoção dos grupos HEXA's, o uso de oxigênio no estágio (PO) se torna questionável, mas o uso de magnésio pode ser importante, dado que o estágio D_{HT} causa quedas significativas de viscosidade. Além disso, o pH ideal no estágio D final pode não ser o usual (3,5 a 4,0) para as polpas tratadas com o

estágio D_{HT} . A capacidade do branqueamento com dióxido de cloro é maior em pH entre 4,5 a 5,5, principalmente quando a polpa vinda do estágio anterior mantém muito pouco de lignina ou HEXA's. Portanto, o pH ideal no estágio D final depende da eficiência dos estágios anteriores. A própria escolha das condições de operação para cada estágio de branqueamento permite encontrar a alvura objetivo com os menores custos químicos. A escolha das condições pode também influenciar no rendimento e causar implicações na qualidade da polpa e carga ambiental.

O objetivo deste trabalho foi o de otimizar as condições de operação de cada estágio do branqueamento na seqüência $D_{HT}(PO)D$, visando produzir polpa kraft branqueada de eucalipto de alta qualidade com baixos custos químicos e impacto ambiental.

MATERIAL E MÉTODOS

O quadro a seguir demonstra as características da polpa não-branqueada industrial que originou a polpa pré-branqueada utilizada neste experimento.

Uma quantidade de 20 kg de polpa seca foi lavada e enviada ao laboratório para seguir os estágios de branqueamento.

As variáveis de maior influência na seqüência $D_{HT}(PO)D$ do branqueamen-

Tabela 1 - Características das polpas escura e Pré-branqueada

Características	Polpa de saída do digestor	Polpa saída do Pré-O ₂
Número kappa	19,6	10,5
Viscosidade	36,9	21,2
Alvura	29,1	52,3
Ácidos Hexenurônicos	56,8	
Teor de Cobre, ppm	1,2	
Teor de Manganês, ppm	16,7	
Teor de Ferro, ppm	23,7	
Teor de Cálcio, ppm	712	
Teor de Magnésio, ppm	117	

to foram otimizadas, seguindo o esquema a seguir:

Estágio D_{HT}

Temperatura do estágio D_{HT} - 70; 80; 90; 95 °C

Fator Kappa - 0,15; 0,20; 0,25; 0,30

pH - 2,5; 3,0; 3,5; 4,0

Tempo - 120 minutos

Estágio (PO)

Temperatura - 80; 85; 95 °C

MgSO₄ - 0 e 3,0 kg/odt

Oxigênio - 0 e 4,0 kg/odt

pH - 10,0 e 11,0

Estágio D final

Carga de ClO₂ - 2,0; 4,0;

6,0 kg/odt

pH - 3,5; 4,5; 5,5

Os estágios de deslignificação com oxigênio, D_{HT} e (PO) foram realizados em reator Quantum Technologies Inc, modelo Mark V, enquanto o estágio D final foi realizado em sacos de polietileno. As dosagens de ácido ou de álcali necessárias para ajustes de pH foram em todos os casos determinadas em experimentos preliminares, usando métodos de tentativas e acertos. Após cada estágio, realizado em duplicata, as amo-

stras foram lavadas com o equivalente a 9 m³ de água destilada por tonelada de polpa (equivalente seca em estufa). As dosagens foram expressas em kg/odt (*oven dried ton*). O dióxido de cloro foi expresso tal qual.

Foram medidos o número kappa, viscosidade, alvura e reversão de alvura, de acordo com os procedimentos da TAPPI. O teor de xilanas foi determinado via HPLC - RID (modelo LC-10AD VP - Shimadzu). O OX da polpa e AOX do filtrado foram medidos em um analisador (ECS 1600 - Euroglas), de acordo com o procedimento SCAN. O total de carbono orgânico no filtrado foi realizado pelo equipamento (TOC) medidos diretamente no Shimadzu modelo 5000A TOC analyzer. Todos os rendimentos foram determinados diretamente com o analisador TOC, através dos filtrados do branqueamento e convertidas as perdas de carbono em perdas de rendimento, através de equações de calibração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização do estágio (D_{HT})

A tabela 2 e Fig. 1A a 1C mostram que o número kappa e viscosidade, medidos depois do estágio (PO), diminuem com o aumento do

fator kappa e da temperatura no estágio D_{HT}. A alvura, por outro lado, aumenta com o fator kappa mas tende a cair com o aumento de temperatura acima de 80°C. O impacto negativo da temperatura sobre a alvura é explicado pela reação de reversão de alvura, causada por manter a polpa sob alta temperatura por um longo período de tempo, na ausência de ClO₂, consumido no início do estágio D_{HT} [4]. O tratamento ácido a quente induz a formação de novos grupos de lignina hidroxil fenólicos, os quais podem aumentar a quantidade de novos cromóforos. [10]. Entretanto, a queda de alvura causada pelo aumento da temperatura no estágio D_{HT} é recuperada no segundo estágio (PO), mantendo este ganho no estágio D final do branqueamento. Fixando uma dosagem total de cloro ativo, a máxima alvura final foi obtida quando o estágio D_{HT} foi realizado em temperatura de 95 °C, obtendo desta forma o menor número kappa após extração oxidativa.

Para a produção de polpa branqueada na seqüência em três estágios, o número kappa depois do segundo estágio deverá estar em aproximadamente 2. Os resultados na tabela 3 e Fig. 1A e 1B indicam que este número não é encontrado com

Tabela 2. Otimização da temperatura do estágio D_{HT} para a polpa PréO₂ Kraft de eucalipto¹

Temp. °C	Estágio D _{HT} ²		Estágio (PO) ³				Estágio D final ⁴			
	Alvura ISO %	Rendimento %	Alvura ISO %	Kappa N°	Visc. mPa.s	Rendimento %	Alvura ISO %	Reversão % ISO	Visc. mPa.s	Rendimento %
70	70.9	98.6	86.1	3.0	18.2	99.0	89.8	2.2	16.2	99.7
80	71.3	98.7	85.7	2.7	17.0	98.9	90.2	2.0	15.0	99.6
90	69.6	98.3	85.5	2.0	13.8	98.7	90.0	1.9	12.3	99.7
95	69.1	98.3	85.4	1.9	12.5	98.6	90.7	2.1	11.5	99.7

¹ Kappa 10,5; viscosidade 21,2; Alvura 52,3% ISO

² Consistência 10,5%; tempo 120 min, pH 2.9-3.1, Fator Kappa 0.25;

³ Consistência 11,5%; temperatura 85°C; tempo 60 min; Pressão 400 kPa; H₂O₂ 5 kg/odt; NaOH 11 kg/odt, pH 11,3-11,4;

⁴ Consistência 11,2%; temperatura 85°C; tempo 150 min; 5.7 kg ClO₂/odt, pH 4.1-4.4.

fator kappa abaixo de 0,25 e temperatura menor do que 90°C no estágio D_{HT} . Aumentando a temperatura acima de 90°C não há efeito significativo sobre o número kappa para fator kappa igual ou acima de 0,25. Estes resultados indicam que o fator kappa de 0,25 e temperatura de 90°C são apropriados para o estágio D_{HT} com a polpa avaliada. Entretanto, em temperaturas de 90°C ou acima, a viscosidade é significativamente penalizada para o fator kappa 0,25 ou 0,30, sugerindo que a polpa de baixa viscosidade possa necessitar temperaturas menores do que 90°C no estágio D_{HT} , provavelmente na faixa de 80 a 85°C. Em outras palavras, a temperatura ideal para realizar o estágio D_{HT} depende da perda de viscosidade que pode ser aceita neste estágio ou até o final do branqueamento.

Aumentando o pH do estágio D_{HT} de 2,5 para 4,5, aumenta o número kappa medido após a extração oxidativa, (Fig. 1A). A alvura também pode ser aumentada com o aumento do pH até 3,5 e acima deste valor ela cai (Fig. 1B). O aumento mais significativo de alvura ocorreu quando o pH foi aumentado de 2,5 para 3,0. Considerando que o valor de número kappa 2 após a extração oxidativa foi encontrado para pH 3,0, com o fator kappa 0,25, este pH foi considerado ideal porque resultou em maior alvura (Fig. 1B) e viscosidade (Fig. 1C) e menor demanda de ácido para ajuste de pH.

A maior eficiência de deslignificação obtida em pH 2,5 é explicada pela elevada presença do elemento cloro à medida em que o pH é abaixado. Isto também explica a menor alvura, dado que o elemento cloro não é efetivo como agente branqueador e pode danificar a viscosidade, especialmente em temperaturas elevadas usadas no estágio D_{HT} (90°C).

A redução da alvura e viscosidade quando o pH é aumentado acima de 4 pode ser explicada pelo aumento da concentração de ácido hipocloroso na reação.

Otimização do estágio de peróxido pressurizado (PO)

Para a otimização do estágio (PO), uma grande quantidade de polpa foi preparada no estágio D_{HT} , realizado sob as condições consideradas otimizadas neste estágio, (pH final 10,0; FK 0,25; temperatura 80°C e tempo de reação 120 min). O estágio (PO) foi otimizado para o número kappa ao redor de 2,5 e viscosidade próxima a 20 mPa.s, através da avaliação do pH, temperatura e dosagens de oxigênio e sulfato de magnésio. Os resultados mostrados na Figura 2A indicam que um pH final de 10 é adequado para realizar o estágio sob temperatura de 80°C. Aumentando o pH para 11 há pouco impacto sobre o número kappa, viscosidade e alvura. Por outro lado, o aumento da temperatura de 80 para 95°C, causa

uma queda considerável de viscosidade e alvura da polpa, enquanto aumenta o número kappa (Fig. 2B).

Não é necessário o uso de oxigênio no estágio (PO). De fato, o oxigênio causa uma leve queda na alvura da polpa (Fig. 2C). O uso do magnésio tem um efeito positivo sobre a alvura e viscosidade (Fig. 2D).

Terminando o estágio (PO) no menor pH possível, é sempre bom para minimizar o consumo de hidróxido de sódio e reduzir dissolução de hemiceluloses. Por outro lado, pH muito baixo no estágio (PO) pode se arriscado em seqüência de três estágios de branqueamento, uma vez que há uma extração insuficiente e pode deixar materiais na polpa como os ácidos carbônicos derivados de carboidratos e lignina, que podem causar a reversão de alvura. Seqüências longas, contendo no mínimo 2 estágios de extração, são mais tolerantes para valores de pH baixos nos estágios de extração. Os resultados deste estudo mostram que é suficiente um pH final de 10 para produzir polpas de boa qualidade com a seqüência $D_{HT}(PO)D$.

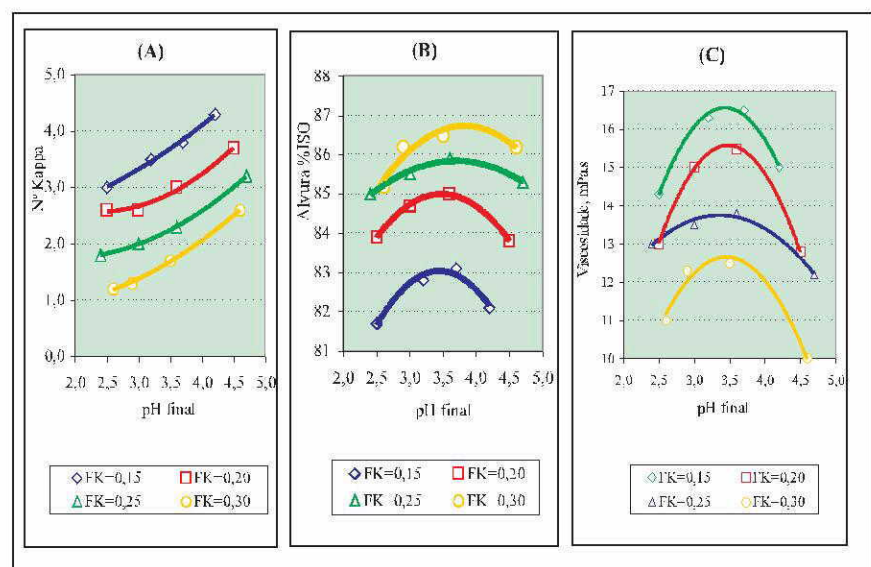


Fig. 1. Efeito do pH e fator kappa no estágio D_{HT} , (realizado sob temperatura de 90 °C e tempo de retenção de 120 min), no número kappa (A), alvura (B) e viscosidade (C) medidos após o estágio (PO)

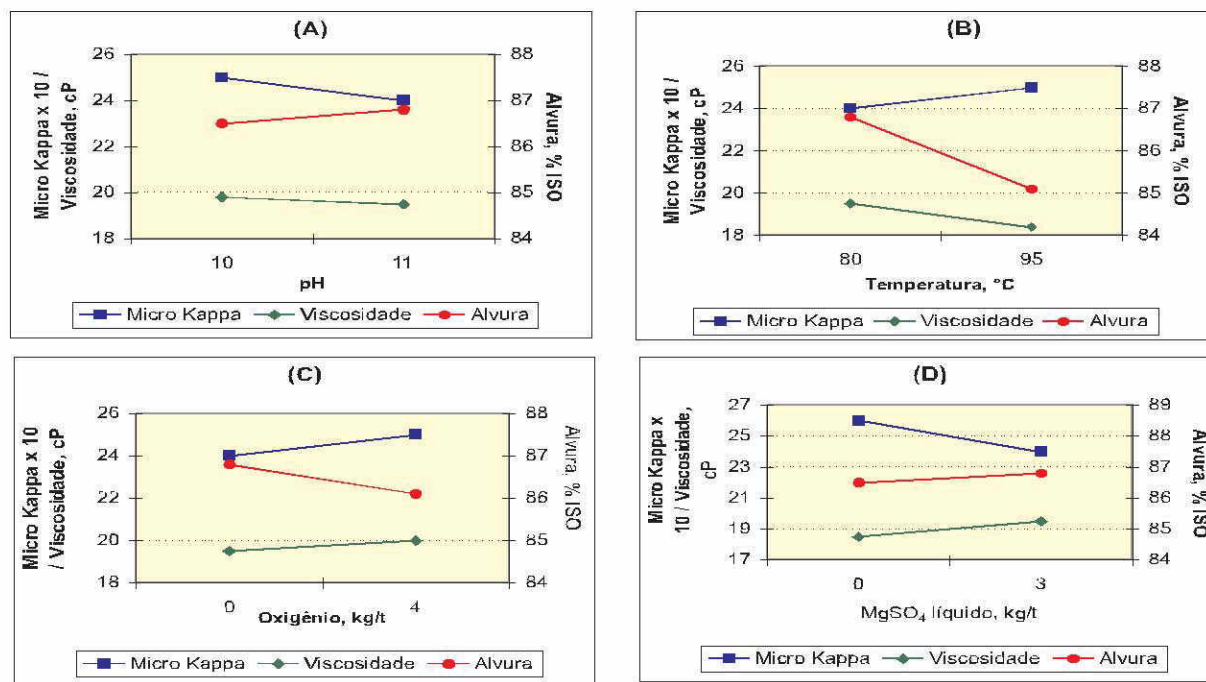


Fig 2. O efeito do pH (A), temperatura (B), carga de oxigênio (C) e carga de magnésio (D) no nº kappa, viscosidade e alvura da polpa do estágio (PO). Polpa previamente tratada com FK 0,25, pH 3,0 e temperatura 80 °C no estágio D_{HT}

Para a seqüência de branqueamento realizada com alta temperatura no primeiro estágio D_{HT}, é interessante manter esta temperatura quente no estágio (PO) para assimilar a vantagem do prévio aquecimento da polpa. Portanto, a escolha da temperatura no estágio (PO) não é tanto limitada à demanda de vapor, e sim, mais pela performance do estágio. Os resultados da Figura 2B mostram que temperaturas altas no estágio (PO), por exemplo 95°C, podem não ser interessantes. A alta temperatura resulta em total consumo do peróxido de hidrogênio aplicado, provavelmente causado pela decomposição do peróxidos induzida por calor. Em menor temperatura, exemplo 80°C, alguns peróxidos se mantêm até o final da reação, indicando menor perda deste por decomposição. Conseqüentemente, obtêm-se uma melhor performance do peróxido nesta temperatura.

O oxigênio não mostrou boa per-

formance no estágio (PO). Isto sugere que o oxigênio possa ser eliminado nos estágios (PO) ou (Eop) de branqueamentos de polpa Kraft de eucalipto em modernas seqüências partindo com estágios (D_{HT}). Esta proposta é embasada no fato que o oxigênio é um agente muito útil na ação de deslignificar, ou seja, atacar a lignina e não os ácidos hexenurônicos, os quais foram fortemente atacados no estágio D_{HT}. Portanto, quando aplicado no estágio de extração nas linhas que contém softwood, os resultados são bons, pois as polpas softwood apresentam número kappa na faixa de 4 a 6 na entrada da primeira extração, kappa este normalmente composto por lignina. Por outro lado, a polpa de eucalipto entra no primeiro estágio de extração com número kappa entre 1,5 e 3,0, normalmente composto por alta proporção de ácidos hexenurônicos. Sabendo-se que o oxigênio não reage com os ácidos

hexenurônicos [11], ele tem muito pouca utilidade para as polpas Kraft de eucalipto, quando aplicado após D_{HT}. O ligeiro impacto negativo do oxigênio na performance do estágio (PO) pode ser explicado de acordo com a proposta de Wekeza & Ni's [12], a qual ocorre pela aceleração de decomposição do peróxido de hidrogênio pelo oxigênio através do mecanismo de reação redox mostrado nas reações 1 a 3. A produção de Mn³⁺ pelo oxigênio complica a estabilização do peróxido pelo Mg²⁺, o qual é mais efetivo em estabilizar o Mn²⁺, e nem tanto efetivo para estabilizar o Mn³⁺. Considerando que a polpa estudada apresentou quantidade significativa de manganês (10,8 ppm), provavelmente não é que o oxigênio acelerou a decomposição do peróxido induzido pelo manganês, mas reduziu a performance do estágio (PO). De fato, houve tendência de maior consumo de peróxido no experimento usan-

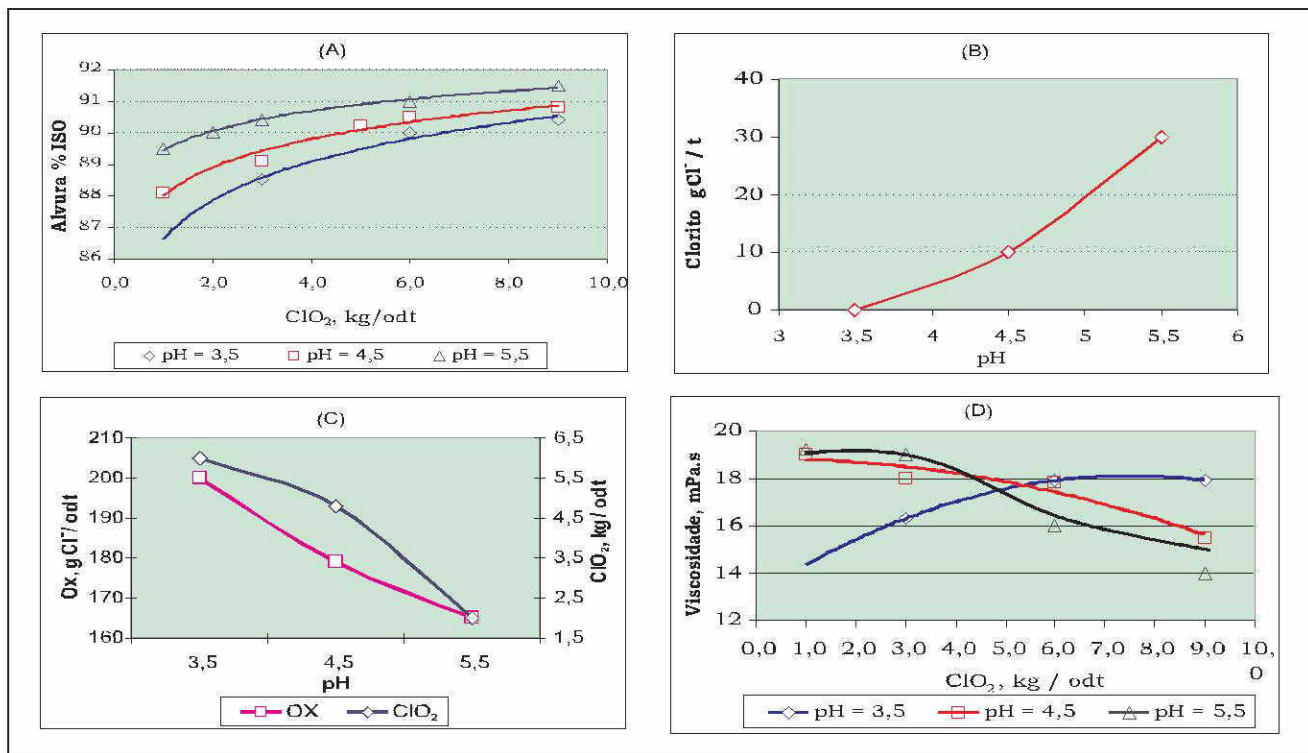
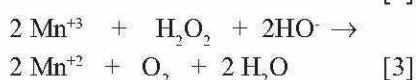
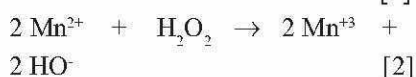
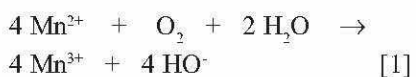


Fig. 3. Efeito do pH (B) e carga de ClO₂ na alvura (A), viscosidade (D), OX da polpa (C) e concentração de clorito no efluente (B). Polpa previamente tratada no estágio D_{HT} com FK = 0,25, pH 3,0, temperatura 80°C, e no estágio (PO) com 5 kg de H₂O₂ /odt, pH 10, temperatura 85°C, 1,5 kg de Mg/odt e sem oxigênio

do o oxigênio, o que colaborou com a teoria de que o oxigênio pode levar à decomposição do peróxido. Desde que o oxigênio não tinha lignina para oxidar no estágio (PO) do experimento, o seu impacto negativo na estabilidade do peróxido resultou em perdas na performance do estágio.



O uso de sulfato de magnésio no estágio (PO) melhorou a sua performance (Fig. 4D). De acordo com Lidén & Öhman [13], isto deve ser esperado visto que o magnésio precipita (hidróxidos, carbonatos) e são efetivos em agir sobre o impacto ne-

gativo da estabilidade do peróxido quando o manganês está presente na polpa, especialmente na forma Mn²⁺. O magnésio precipitado nas condições alcalinas do branqueamento com peróxido é deslocado isomorficamente pelo Mn²⁺. De fato, um maior residual de peróxidos foi observado no experimento quando se adicionou o aditivo a base de magnésio.

Otimização do estágio (D) final

Para otimização do estágio D final, uma grande quantidade de polpa foi preparada no estágio (PO), realizado sob as condições otimizadas (pH 3,0; 5 kg de H₂O₂ / odt; 3 kg de MgSO₄ / odt; temperatura de 80°C e tempo de retenção de 120 minutos, sem aplicar oxigênio).

O estágio D final foi otimizado para alvura objetivo de 89 e 90°ISO,

avaliando-se o pH e carga de dióxido de cloro neste estágio. Os resultados apresentados na figura 3A indicam que com o aumento do pH de 3,5 para 5,5 a alvura final aumenta neste estágio, sendo diferente do que se tem reportado em outros trabalhos [14]. Para alvura objetivo de 90°ISO sob pH de 5,5, se faz necessário apenas 2,0 kg de dióxido de cloro, enquanto que para pH 4,5 e 3,5 são necessários 6 e 5 kg/odt, respectivamente. Notar que a eficiência de branqueamento é maior em pH 5,5, uma vez que maior quantidade de ClO₂ é convertida para clorito de sódio neste valor de pH (fig. 3B). O teor de OX na polpa branqueada também é menor quando se aumenta o pH, como deve ser esperado (Fig. 3C). A viscosidade da polpa tende a diminuir com o aumento do pH de 3,5 para 5,5, e isto pode ser explica-

Tabela 3. Resultados obtidos na otimização em laboratório, planta de branqueamento antiga e nova para alvuras 89 % ISO

Parâmetros	Planta antiga de Branqueamento		Planta nova de Branqueamento		Resultados otimizados no laboratório
ClO ₂ , kg/odt	14.0		11.1		10.8
H ₂ O ₂ , kg/odt	9.4		3.9		5.0
NaOH, kg/odt	13.7		11.2		9.5
Viscosidade, mPa.s	16.6		18.1		19.7
Número Kappa	1.8		1.4		0.9
Alvura, %ISO	88		89		89
Rendimento do Branqueamento, %	-		-		94.9
Coarseness (mg/100 m)	8.3		7.1		-
Fiber length (mm)	0.80		0.79		-
Fines (%)	10.7		10.1		-
Fiber /gram (n° x 10 ⁶)	19.1		22.5		-
Número de Revoluções PF	0	3000	0	3000	
Shopper-Riegler, (°SR)	16.6	39.3	16.6	35.2	-
Resistência ao ar, s/100mL	2.21	45.1	1.91	38.0	-
Stiffness Taber (gf/cm)	1.49	1.09	1.49	1.15	-
Índice de Rasgo, (Nm ² /kg)	6.87	8.54	5.81	9.53	-
Índice de Estouro, (kPa m ² /g)	1.84	5.40	1.51	5.19	-
Índice de Tração, (Nm/g)	34.8	76.2	39.0	74.2	-
Elongamento, (%)	1.70	2.99	1.60	3.14	-
Opacidade (%)	78.7	70.3	78.4	70.8	-
Volume específico, (cm ³ /g)	2.10	1.41	2.16	1.48	-
Capilaridade Klemm, (mm/10min)	100.2	25.0	107.7	29.4	-

* Números entre parenteses são para alvuras 90% ISO.

** Inclui perdas de rendimento no estágio PreO₂

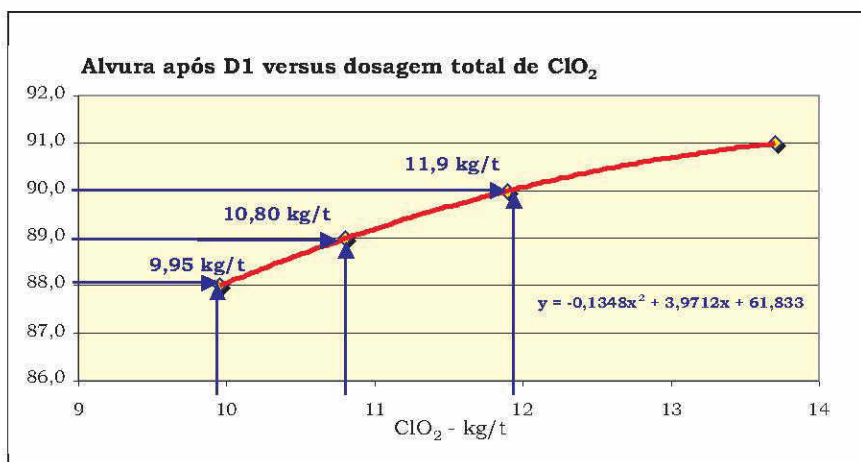


Figura 4 - Alvura otimizada para o menor consumo de ClO₂

do pelo fato de aumentar a concentração de ácido hipocloroso no sistema sob pH mais elevado. A viscosidade da polpa também decresce com o aumento da dosagem de dióxido de cloro (Fig. 3D). Em pH 5,5 ainda é possível obter alta viscosidade para alvura 90%ISO, desde que haja me-

nor demanda de ClO₂.

A tabela 3 apresenta a demanda química e característica obtida da polpa para as condições otimizadas de alvura 89 e 90% ISO. Percebe-se que a seqüência D_{HT}(PO)D pode produzir polpa com alvura 89-90%ISO com baixa demanda quí-

mica, mas tal demanda pode ser aumentada rapidamente para alvuras de 91%ISO (Fig. 3A). Para alvura na faixa de 91-92%ISO, é importante adicionar um estágio a mais P ou D no final do branqueamento, fazendo desta forma uma seqüência em 4 estágios.

RESULTADOS NA FÁBRICA

Após a partida do novo branqueamento na Suzano Papel e Celulose, foram utilizadas as sugestões colocadas neste trabalho por 12 meses, com sucesso absoluto. A tabela 4 apresenta a performance do antigo branqueamento (datado 2003) e o novo branqueamento (datado 2004). O "learning curve" do branqueamento foi de 44 dias para obter a produção nominal sustentada de 1480 tsa/dia. Depois da implantação do novo

branqueamento houve aumento de 1%ISO na alvura e redução nos consumos de ClO_2 , H_2O_2 e NaOH , 21,6% e 18%, respectivamente. Uma parte da redução de consumo foi derivada da melhor lavagem da polpa obtida com prensas desaguadoras. Outra parte foi originada em reduzir a temperatura no estágio D_{HT} e elevar o pH no último estágio de branqueamento de 3,5 para 4,5. A eliminação do oxigênio no branqueamento também foi testada com sucesso, mantendo o mesmo consumo de peróxido sem necessitar do uso do oxigênio. As características químicas e físicas da polpa não sofreram nenhuma alteração significativa desde a partida do novo branqueamento. As pequenas alterações em algumas propriedades físico-mecânicas estiveram relacionadas com as variações na composição da madeira de entrada na fábrica entre os anos 2003 e 2004.

Não se pode negar que os resultados estudados no laboratório auxiliaram a obter o sucesso encontrado na fábrica, e isso é reconhecido nas unidades operacionais. Em geral, os consumos otimizados e a característica da polpa obtida em laboratório foram confirmadas na fábrica. Atualmente a planta trabalha com produção aumentada 10% acima de sua produção nominal, e continua mantendo ganhos com uso dos conhecimentos adquiridos em laboratório, gerando assim flexibilidade operacional. O consumo específico de ClO_2 encontra-se alinhado aos valores observados em laboratório, colocados em uma curva em função da alvura pretendida na produção, Fig. 4.

CONCLUSÃO

As condições otimizadas para a sequência de branqueamento $D_{HT}(PO)D$ na Fábrica foram:

- Temperatura de 80-85 °C para todos os estágios;
- Fator kappa 0,25 e pH 3,0 no estágio D_{HT} ;
- pH 10 no final do estágio (PO), com uso de magnésio e sem oxigênio;
- pH 5,5 no estágio D final.

REFERÊNCIAS

1. COSTA, M.M., COLODETTE, J.L. (2002): The effect of kraft pulp composition on its bleach ability. In: "International Pulp Bleaching Conference Proceedings". Oral Sessions. Portland, OR. Tappi Press, Atlanta, pp. 195-213.
 2. RAGNAR, M. and TÖRN-GREN, A. (2002): Ways to reduce the amount of organically bound chlorine in the bleached pulp and the AOX discharges from ECF bleaching. *Nordic Pulp and paper Res. J.* 17(3), 234.
 3. RAGNAR, M. and DAHLLÖF, H. (2002): ECF bleaching of Eucalypt kraft pulp - bleaching chemical needs and yellowing characteristics of different sequences. *Nordic Pulp and paper Res. J.* 17(3), 228.
 4. EIRAS, K.M.M., COLODETTE, J.L. (2003): Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature, *JPPS* 29(2), 64.
 5. RAGNAR, M. (2003): A comparative study of hot versus conventional chlorine dioxide bleaching for different wood species. *Appita J.* 56(6), 471.
 6. RAGNAR, M. and Lindstrom, M.E. (2004): A comparison of emerging technologies: hot chlorine dioxide bleaching versus hot acid treatment. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber* 86(1), 39.
 7. RAGNAR, M. (2004): On the theoretical basis for the low bleaching chemical requirement of hot chlorine dioxide bleaching of hardwood kraft pulp. *Nordic Pulp and Paper Res. J.* 19(1), 78.
 8. RAGNAR, M. AND BACKA, S. (2004): Hot chlorine dioxide bleaching - A modified approach. *Nordic Pulp and paper Res. J.* 19(4), 417.
 9. EIRAS, K.M.M., COLODETTE, J.L. (2005): Investigation on eucalyptus kraft pulp brightness stability, *JPPS* 31(1), 1.
 10. UCHIDA, Y., MIURA, T., IWASAKI, M. (1999): Acid treatment under pressurized oxygen gas. In: "Tappi Pulping Conference Proceedings". Orlando, FL. Tappi Press, Atlanta, pp. 317-322.
 11. VUORINEN, T., BUCHERT, J., TELEMAN, A., TENKANEN, M., FAGERSTROM, P. (1996): Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: *International Pulp Bleaching Conference Proceedings*. Oral Sessions. Washington, DC. Tappi Press, Atlanta, pp. 43-51.
 12. WEKESA, M. and NI, Y. (2003): Further understanding of the chemistry of manganese-induced peroxide decomposition, *Canadian J. Chem. Eng.*, 81(10):1..
 13. LIDÉN, J., ÖHMAN, L.O. (1997): Redox stabilization of iron and manganese in the +II oxidation state by magnesium precipitates and some ionic polymers, *J. Pulp Paper Sci.*, 23(50):J193.
 14. CHANDRANUPAP, P. And Nguyen, K. (2000): Effect of pH on kinetics and bleaching efficiency of chlorine dioxide delignification. *Appita J.* 53 (2), 108.
- "O PROGRAMA DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DA SUZANO CONTA COM O APOIO DA FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS - FINEP"

Optimal conditions for bleaching eucalyptus kraft pulp with three stage sequence

Authors: Augusto Milanez - M.Sc. - Suzano Papel e Celulose S/A, Suzano - SP¹
 Jorge Colodette - Ph.D. - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG²

Keywords: kraft pulp, eucalyptus, bleaching, optimization, chlorine dioxide, hot.

ABSTRACT

In December 2003 Suzano Papel & Celulose S/A company implemented a three stage sequence to produce fully bleached (88-90% brightness) eucalyptus kraft pulp at the Suzano mill. In order to guarantee a smooth operation, a thorough optimization study of the bleaching process was previously undertaken in the laboratory and the most significant results are reported in this paper. Also, some significant results of the successful mill operation are given. An oxygen delignified eucalyptus kraft pulp of kappa 10.5, viscosity 21.2 mPa.s and brightness 52.3% ISO was used throughout the study. The laboratory study involved the optimization of the most significant variables of the D_{HT}(PO)D sequence, including D_{HT}-stage temperature, kappa factor and pH, (PO)-stage temperature, pH, magnesium sulfate charge and oxygen charge, and D-stage chlorine dioxide charge and pH. It was concluded that optimum D_{HT} stage conditions include

a temperature of 80-85 °C, kappa factor of 0.25 and pH 3.0. Extremely high temperatures penalize pulp viscosity and yield. Increasing D_{HT} stage temperature over 85 °C results in significant kappa number decrease but causes pulp darkening and, as a result, no significant brightness improvement is achieved at the end of bleaching. Decreasing D_{HT} stage pH under 3.0 also results in significant kappa drop but causes pulp darkening and significant viscosity loss. Increasing (PO) stage temperature from 80 to 95°C penalizes process efficiency and selectivity and the use of oxygen in this stage is completely unnecessary. The final D-stage of the D_{HT}(PO)D sequence is much more efficient when run at pH 5.5, contrary to the common belief that this stage should be run in the range of pH 3.5-4.0. For a brightness of 89% ISO, the bleach plant optimized according to the findings above presented very low chemical consumptions (9.7 kg/adt ClO₂, 4.5 kg/adt H₂O₂, 8.6 kg/adt NaOH). The results of the laboratory study have been successfully verified under mill operation for about 12 months. After the implementation of the new bleach plant the chlorine dioxide, hydrogen

peroxide and sodium hydroxide consumptions at the mill decreased by about 21, 58 and 18%, respectively.

INTRODUCTION

Eucalyptus kraft pulp bleaching to full brightness with a three-stage sequence became standard practice in Brazil after the wide adoption of hot chlorine dioxide bleaching technology [1-8]. The slight decrease of chlorine dioxide demand [4] and slight increase in pulp brightness stability [9] provided by this technology has made possible the elimination of the fourth bleaching stage commonly installed in the older bleach plants. However, a three stage bleaching sequence requires careful optimization to deliver full brightness even when it contains a D_{HT} stage. The proper pH, temperature and kappa factor required to run the D_{HT} stage are still a matter of debate, particularly in regard to yield losses and effluent load. In addition, the impact of this stage on the operation of the subsequent (PO) and final D stages is not entirely clear. Considering that the kappa number of the pulp leaving the D_{HT} stage is rather low and comprised largely of HexA's, the use of oxygen in the (PO) stage is

Authors' references:

- 1 - Augusto Milanez - Suzano Papel e Celulose S.A., Suzano, Brazil
- 2 - Jorge Colodette - Forestry Engineering Department, Federal University of Viçosa, Brazil

questionable, but the use of Mg in this stage may be important given that D_{HT} stage causes significant viscosity loss. Furthermore, the ideal pH in the final D stage may not be the usual (3.5-4.0) for pulps treated with the D_{HT} stage. The brightening capability of chlorine dioxide is higher in the 4.5-5.5 pH range, particularly when pulp arriving at this stage contains very little residual lignin. Thus, the ideal pH of the final D-stage depends upon the efficiency of the previous stages. Proper choice of operating conditions for each bleaching stage allows for meeting the brightness target at the lowest chemical cost. The choice of conditions must also take into account the potential yield losses derived from hot stages and implications with regard to pulp quality and environmental load.

The objective of this study was to optimize the main operating conditions of each stage of the D_{HT} (PO)D sequence in order to produce high quality bleached eucalyptus kraft pulp at the lowest chemical costs and environmental impact.

MATERIAL AND METHODS

An oxygen delignified eucalyptus kraft pulp (kappa 10.5, viscosity 21.2 mPa.s and ISO brightness 52.3%) derived from a brown pulp (kappa 19.6; HexA's 56.8 mmol/kg; viscosity 36.9 mPa.s, ISO brightness 29.1%, 1.2 ppm Cu, 16.7 ppm Mn, 23.7 ppm

Fe, 712 ppm Ca and 117 ppm Mn) was used throughout the study. Oxygen delignification (O) was optimized and the following conditions were used in the O-stage: 10% consistency, 46 min, 100°C, 500 kPa final pressure, 27 kg/adt NaOH applied as oxidized white liquor, 18 kg/adt O_2 and 1.5 kg/adt $MgSO_4$. The most significant variables of the D_{HT} (PO)D sequence were optimized, including: hot chlorine dioxide stage (D_{HT}) temperature (70, 80, 90 and 95°C for 120 min), kappa factor (0.15, 0.20, 0.25 and 0.30) and pH (2.5, 3.0, 3.5 and 4.0); oxygen/peroxide pressurized extraction stage (PO) temperature (80 and 95°C for 60 min), anhydrous magnesium sulfate charge (0 and 3.0 kg/t); oxygen dose (0 and 4.0 kg/t) and end pH (10.0 and 11.0); final chlorine dioxide stage (D) chlorine dioxide charge (2.0, 4.0 and 6.0 kg/odt) and pH (3.5, 4.5 and 5.5). The O, D_{HT} and (PO) stages were carried out in a model Mark V mixer/reactor (Quantum Technologies Inc.) whereas final D stage was carried out in polyethylene bags. The required doses of acid or base required to adjust pH were in all cases determined in preliminary experiments using the trial and error technique. After each bleaching stage, run in duplicate, the samples were washed with the equivalent to 9 m³ of distilled water per oven dried ton (odt) of pulp. Reagent doses are expressed in kg/odt

(oven dried tons) of pulp. Chlorine dioxide doses are expressed as such.

Pulp kappa number, viscosity, brightness and brightness stability values were measured according to Tappi procedures. Pulp xylans content was determined through HPLC - RID (model LC-10AD VP - Shimadzu). Pulp OX and filtrate AOX values were measured in an absorbable organic halogen analyzer (ECS 1600 - Euroglas), according to SCAN procedures. Filtrate total organic carbon (TOC) values were measured directly in a Shimadzu model 5000A TOC analyzer. Overall bleaching yield was determined indirectly by analyzing TOC in the bleaching filtrates and converting carbon loss into yield loss through proper calibration equations.

RESULTS AND DISCUSSION

Hot Chlorine Dioxide Stage (D_{HT}) Optimization

Previous laboratory studies and mill experience at Suzano have indicated that successful bleaching to 90% ISO brightness with a three stage sequence requires that kappa number after the second stage be equal or lower than 2.0. These studies have also indicated that the minimum kappa factor (FK) required to achieve kappa number 2.0 after second stage is in the range of 0.25. For this optimum kappa factor, Table 1 shows that kappa number and viscosity, measured after the (PO) stage, decrease with increasing D_{HT} stage temperature.

Table 1. Optimization of D_{HT} stage temperature for an eucalyptus kraft- O_2 pulp¹

Estágio D_{HT} ²			Estágio (PO) ³				Estágio D final ⁴			
Temp, °C	ISO Bright, %	Yield, %	ISO Bright, %	Kappa N°	Visc, mPa.s	Yield, %	ISO Bright., %	Reversion, % ISO	Visc, mPa.s	Yield, %
70	70.9	98.6	86.1	3.0	18.2	99.0	89.8	2.2	16.2	99.7
80	71.3	98.7	85.7	2.7	17.0	98.9	90.2	2.0	15.0	99.6
90	69.6	98.5	85.5	2.0	13.8	98.7	90.0	1.9	12.3	99.7
95	69.1	98.3	85.4	1.9	12.5	98.6	90.7	2.1	11.5	99.7

¹Kappa 10.5; viscosity 21.2, ISO brightness 52.3% ISO; ²10.5% consistency, 120 min, pH 2.9-3.1, FK 0.25; ³11.5% consistency, 85°C, 60 min, 400 kPa; 5 kg/odt H_2O_2 ; 11 kg/odt NaOH, pH 11.3-11.4; ⁴11.2% consistency, 85°C, 150 min, 5.7 kg ClO_2 /odt, pH 4.1-4.4.

Brightness, on the other hand, tends to decrease with increasing temperature above 80 °C. The negative impact of temperature on brightness is explained by the brightness reversion reactions caused by maintaining the pulp at high temperature over a long period of time in the complete absence of chlorine dioxide [4]. The hot acid treatment induces formation of new lignin phenolic hydroxyl groups, which may give rise to new chromophores [10]. However, the brightness loss caused by increasing D_{HT} stage temperature is recovered in the second (PO) and third (D) bleaching stages. For a fixed total active chlorine dose, maximum final brightness was actually obtained when the D_{HT} stage was run at 95°C, a result of the lower post extraction kappa number at this temperature (Table 1).

To produce fully bleached pulp with a three-stage sequence the kappa number after the second stage must be in the range of 2. The results in Table 1 indicate that this number is not achieved with a temperature lower than 90 °C in the D_{HT} stage. Raising the temperature over 90°C has no significant effect on kappa number at kappa factors equal to or above 0.25. These results indicate that a temperature of 90 °C is appropriate for the D_{HT} stage with the pulp evaluated. However, it is worth noting that at 90 °C or above the pulp viscosity and yield are significantly penalized, suggesting that pulps of low viscosity may require temperatures lower than 90 °C in the D_{HT} stage, likely in the range of 80-85°C, in order to maintain pulp quality. In other words, the ideal temperature to run the D_{HT} stage depends upon the viscosity loss that can be accepted in this stage.

Increasing D_{HT} stage pH from 2.5 to 4.5 increased the kappa number measured after extraction (Fig. 1A). Brightness also increased with increasing pH up to 3.5 and then decreased (Fig. 1B). The most significant brightness increase

occurred when pH was raised from 2.5 to 3.0. Considering that the post extraction kappa number of 2.0 was achieved at pH 3.0 with the chosen 0.25 kappa factor (FK), this pH was considered ideal because of the higher brightness (Fig. 1B) and viscosity (Fig. 1C) and the lower demand of acid for pH adjustment.

The superior delignification efficiency obtained at pH 2.5 is explained by the larger presence of elemental chlorine in the system at this pH in relation to the higher pH values. This also explains the lower brightnesses, given that elemental chlorine is not effective as a brightening agent and can harm viscosity particularly at the high temperature used in the D_{HT} stage (90 °C). The decrease in brightness and viscosity as pH increased above 4 may be explained by the increase of hypochlorous acid concentration in the reaction media.

Pressurized Peroxide Stage (PO) Optimization

For the optimization of the (PO) stage a large quantity of pulp was prepared in the D_{HT} stage run under

optimized conditions (pH 3.0, FK 0.25, temperature 80 °C and 120 min reaction time). The (PO) stage was optimized to a kappa target around 2.0 and viscosity about 20mPa.s, through the evaluation of pH, temperature and oxygen and magnesium doses. The results shown in Figures 2A indicate that an end pH of 10 is adequate for the (PO) stage run at the temperature of 80 °C. An increase in pH to 11 has very little impact on kappa number viscosity and brightness. On the other hand, the increase in temperature from 80 to 95°C causes a drop in pulp viscosity and brightness, but an increase in kappa number (Fig. 2B). The use of oxygen in the (PO) stage is unnecessary. In fact, oxygen causes a slight drop in pulp brightness (Fig. 2C). The use of magnesium has a positive effect both on brightness and viscosity (Fig 2D).

Ending the (PO) stage at the lowest feasible pH is always good practice to minimize sodium hydroxide consumption and dissolution of hemicelluloses. On the other hand, too low a pH in the (PO) stage may be risky in three stage bleaching sequences because insufficient extraction may

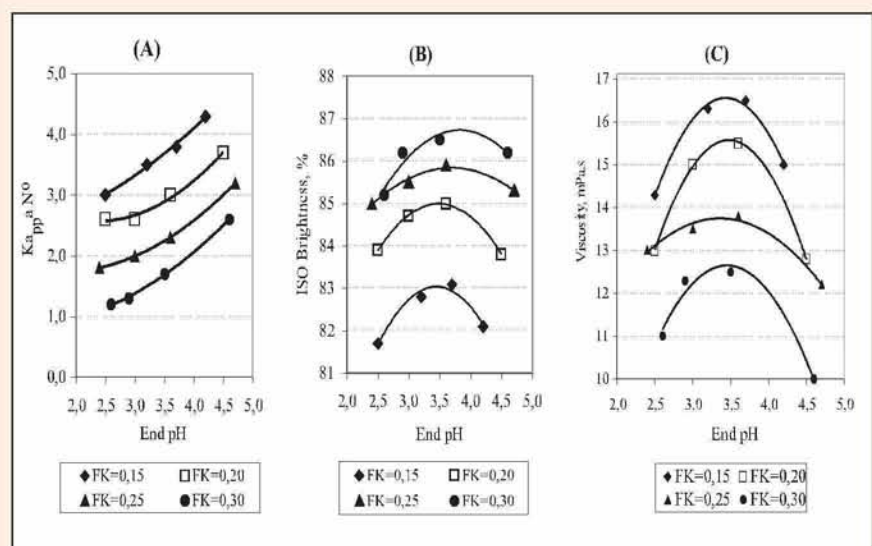


Fig. 1. Effect of D_{HT} stage pH and kappa factor on pulp kappa (A), brightness (B) and viscosity (C) measured after the (PO) stage (90°C temperature and 120 min in D_{HT})

leave materials in the pulp such as carbonyl groups derived from carbohydrates or lignin that can cause pulp brightness reversion. Longer sequences containing at least two extraction stages are more tolerant to lower pH values in the extraction stages. The results of this study showed however that an end pH of 10 is sufficient to produce satisfactory results with the $D_{HT}(PO)D$ sequence.

For bleaching sequences starting with a hot chlorine dioxide stage (D_{HT}) it is interesting to run the (PO) stage at higher temperatures to take advantage of the hot pulp. Thus, the choice of temperature in the (PO) stage is no longer limited by steam demand but rather by the stage performance. The results of Figure 2B show that too high a temperature in the (PO) stage ($95^{\circ}C$) is harmful. The high temperature results in total consumption of the applied hydrogen peroxide, likely caused by heat induced peroxide decomposition. At the lower

temperature ($80^{\circ}C$), some peroxide was left over at the end of the reaction, indicating lower peroxide losses by decomposition. Consequently, a better (PO) stage performance was obtained at this temperature.

Oxygen decreased the (PO) stage performance. Thus, it is suggested that oxygen be eliminated from (PO) or (EPO) stages for bleaching or eucalyptus kraft pulp in modern sequences starting with a hot chlorine dioxide stage (D_{HT}). Oxygen is a very helpful delignifying agent when applied in the extraction stages of softwood bleach lines. Softwood pulp contains a sizeable kappa number (4-6 units), largely comprised of lignin, when it reaches the first extraction stage. On the other hand, eucalyptus pulp enters the first extraction stage with very low kappa numbers (1.5-3.0), which are largely comprised of hexenuronic acids. Since oxygen does not react with hexenuronic acids [11] it has very little role when applied in

the first extraction stage. The slight negative impact of oxygen on (PO) stage performance may be explained according to Wekeza & Ni's [12] proposal of acceleration of peroxide decomposition by oxygen through the redox mechanism shown below (reactions 1-3). The production of Mn^{3+} by oxygen complicates peroxide stabilization by Mg^{2+} , which is more effective in stabilizing peroxide against Mn^{2+} but not so effective against Mn^{3+} . Considering that the pulp studied contained a significant amount of manganese (16.7 ppm) it is not unlikely that oxygen accelerated the manganese induced peroxide decomposition, thus decreasing (PO) stage performance. In fact, peroxide consumption tended to be higher in the experiments using oxygen, which corroborates the theory that oxygen can enhance peroxide decomposition. Since oxygen had no lignin to oxidize, its negative impact on peroxide stability resulted in overall

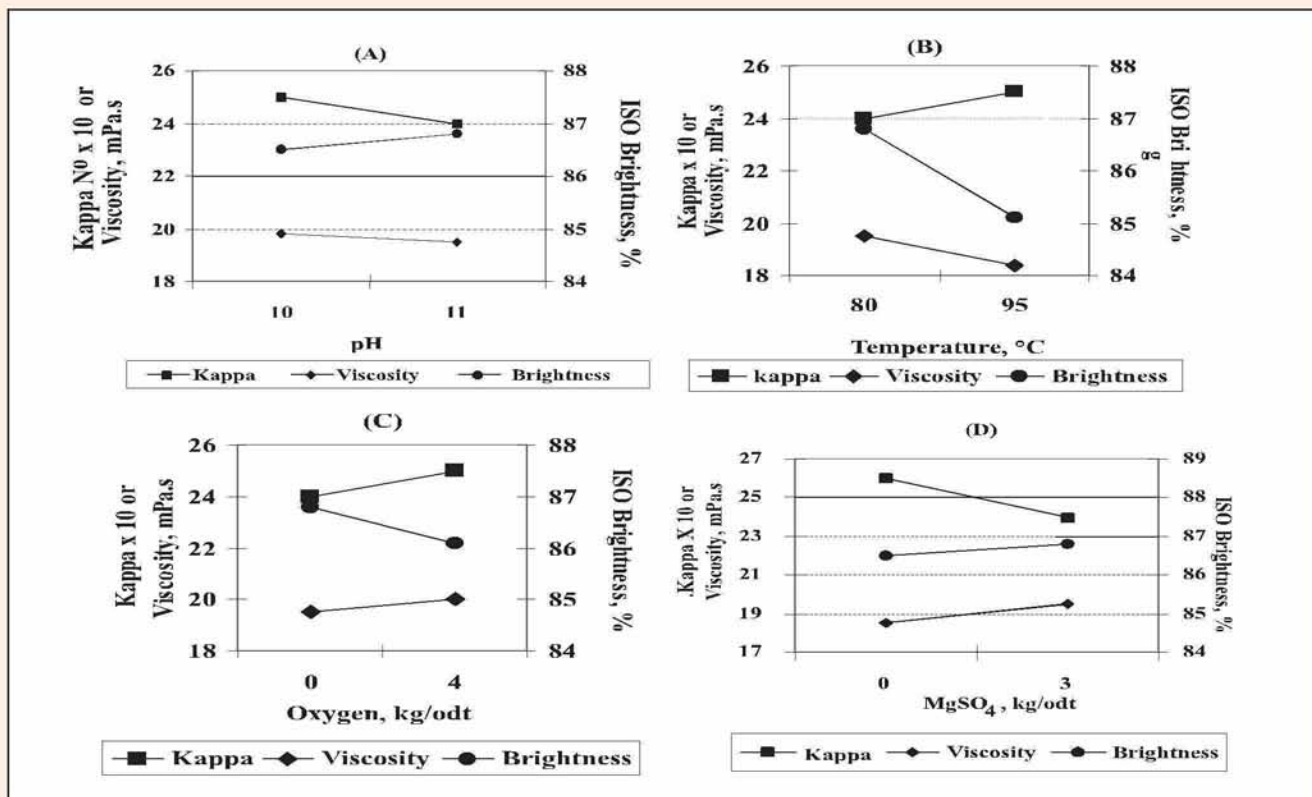
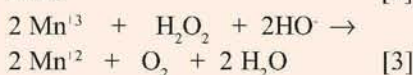
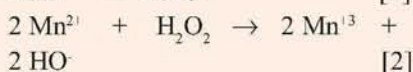
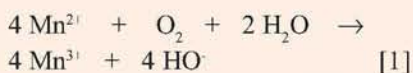


Fig 2. Effect of (PO) stage pH (A), temperature (B), oxygen charge(C) and magnesium charge (D) on pulp kappa, viscosity and brightness. Pulp previously treated with FK 0.25, pH 3.0 and $80^{\circ}C$ in D_{HT} -stage.

loss of performance of the (PO) stage.

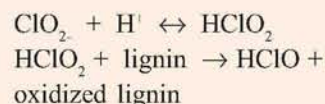


The use of magnesium sulfate in the (PO) stage improved its performance (Fig. 4D). According to Lidén & Öhman [13] this should be expected given that magnesium precipitates (hydroxides, carbonates) are effective in counteracting the negative impact on peroxide stability of manganese present in the pulp, particularly in the form of Mn^{2+} . Magnesium present in precipitates formed under the alkaline conditions of peroxide bleaching is replaced isomorphically by Mn^{2+} . In fact, higher peroxide residuals were observed in the experiments having magnesium as an additive.

Chlorine Dioxide Stage (D) Optimization

For optimization of the final D stage a large quantity of pulp was prepared in the (PO) stage run under optimized conditions (end pH 10.0, 5 kg/odt H_2O_2 , 3 kg/odt MgSO_4 , no oxygen, temperature 80 °C and 120 min reaction time). The final stage was optimized to 89 and 90 % ISO brightness targets through the evaluation of end pH and chlorine dioxide doses in this stage. The results shown in Figure 3A indicate that final brightness increases with increasing pH in the range of 3.5 to 5.5, different from results reported elsewhere [14]. For the 90% ISO brightness target the ClO_2 requirement at end pH 5.5 is only 2.0 kg/odt whereas at pH 4.5 and 3.5 the requirements are 5 and 6 kg/odt of ClO_2 , respectively. Note that brightening efficiency is higher at pH 5.5 despite the fact that more chlorine dioxide is converted into chlorite at this pH value (Fig 3B). As bleaching

proceeds and reaction pH decreases due to formation of organic acids, chlorite functions as a time release chlorous acid source and the latter oxidizes lignin through the reactions below. If enough time and temperature exists in the D-stage in order to consume all chlorite generated a more efficient bleaching is achieved.



The content of OX in the pulp bleached to 90% ISO brightness also decreases with increasing end pH as should be expected (Fig 3C). Pulp viscosity tends to decrease with increasing D-stage pH from 3.5 to 5.5 (Fig. 3D), a fact that can be explained by the higher concentration of hypochlorous acid in the system at the higher pH values. Pulp viscosity also decreases with increasing chlorine dioxide dose (Fig 3D). It is worth

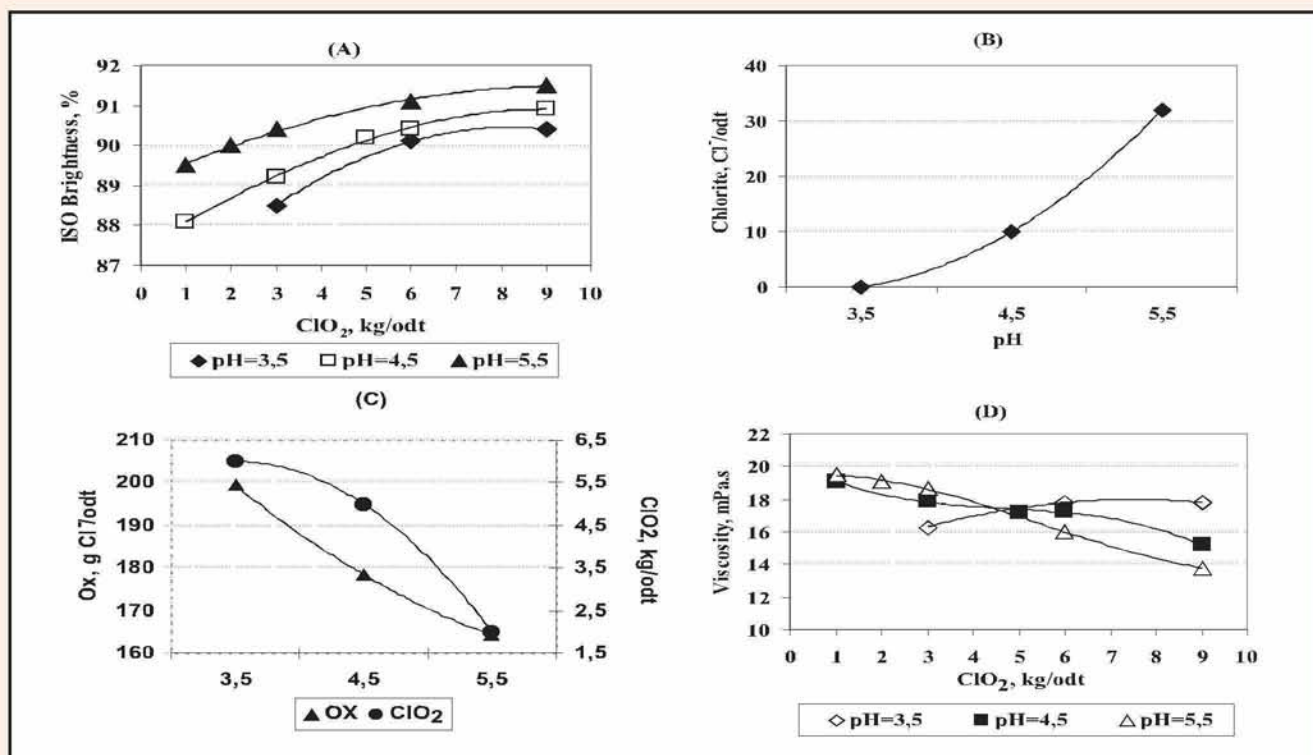
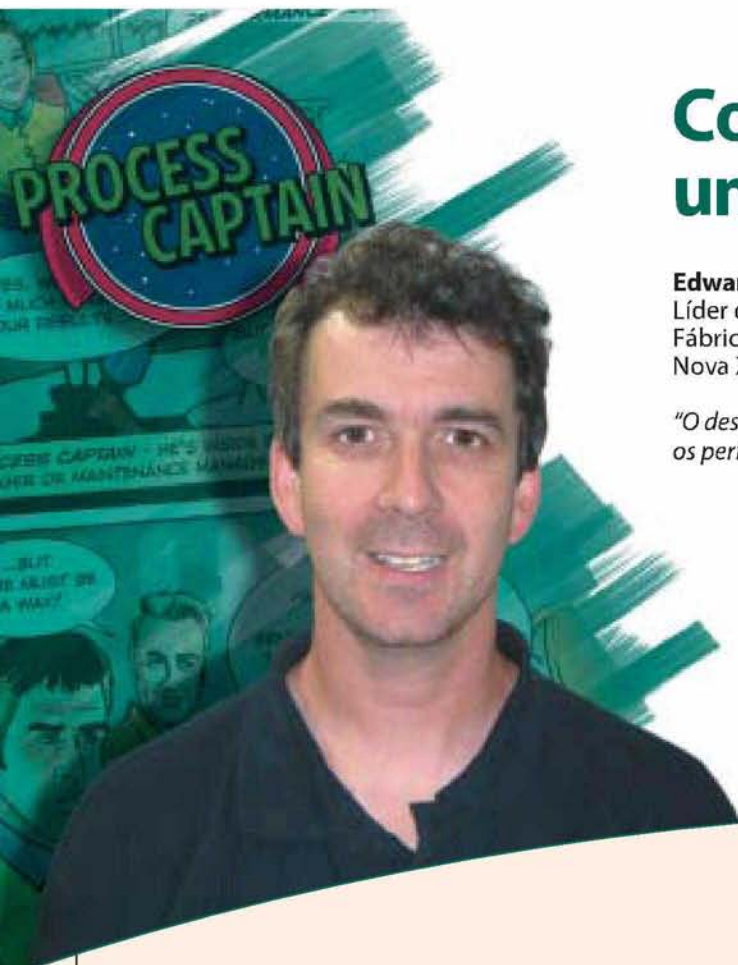


Figure 3. Effect of final D-stage pH and chlorine dioxide charge on pulp brightness (A) and viscosity (D) and effect of D-stage pH on pulp OX (C) and filtrate chlorite concentration (B). Pulp previously treated with FK 0.25, pH 3.0 and 80 °C in D_{HT} -stage and with 5 kg/odt H_2O_2 , pH 10, 85°C, 1.5 kg/odt Mg and no oxygen in (PO) - stage.



Conheça o dia a dia de um Capitão de Processos

Edward Trickett

Líder da unidade de negócios, MP 3
Fábrica Carter Holt Harvey Whakatane
Nova Zelândia

"O desempenho da parte úmida após a reforma tem sido impressionante... os perfis de gramatura seco melhoraram significativamente."

Depois da reforma da parte úmida da MP 3, a fábrica Whakatane aumentou significativamente a sua produção de cartão de embalagem. Com um perfilador **IQDilutionPro Lite** instalado na sua caixa de entrada por diluição e um **IQWeightCD** para o controle da diluição na direção transversal, o funcionamento da MP 3 é mais previsível e o desempenho da máquina melhorou. A variação da gramatura seca melhorou em mais de 60 %.

Quando precisar de **resultados**, simplesmente contate a Metso.



Table 2. Optimized laboratory and old and new bleach plant results for 89 and 90% ISO brightness

Parameter	Old Bleaching Plant		New Bleaching Plant		Optimized Lab Results
ClO ₂ , kg/odt	14.0		11.1 (13.4)*		10.8 (11.9)*
H ₂ O ₂ , kg/odt	9.4		3.9 (5.2)		5.0 (5.0)
NaOH, kg/odt	13.7		11.2 (11.4)		9.5 (9.7)
Viscosity, mPa.s	16.6		18.1		19.7 (19.1)
Kappa number	1.8		1.4		0.9 (0.9)
Bleaching Yield, %	-		-		94.9(94.9)**
Coarseness (mg/100 m)	8.3		7.1		-
Fiber length (mm)	0.80		0.79		-
Fines (%)	10.7		10.1		-
Fiber /gram (n° x 106)	19.1		22.5		-
PFI mill revolutions, #	0	3000	0	3000	
Shopper-Riegler, (°SR)	16.6	39.3	16.6	35.2	-
Air Resistance, s/100mL	2.21	45.1	1.91	38.0	-
Stiffness Taber (gf/cm)	1.49	1.09	1.49	1.15	-
Tear Index, (Nm ² /kg)	6.87	8.54	5.81	9.53	-
Burst Index, (kPa m ² /g)	1.84	5.40	1.51	5.19	-
Tensile Index, (Nm/g)	34.8	76.2	39.0	74.2	-
Stretch, (%)	1.70	2.99	1.60	3.14	-
Opacity (%)	78.7	70.3	78.4	70.8	-
Bulk, (cm ³ /g)	2.10	1.41	2.16	1.48	-
Capillarity Klemm, (mm/10min)	100.2	25.0	107.7	29.4	-

* Numbers within brackets are for 90% ISO brightness. **Includes yield loss in the O-stage.

noting that pH 5.5 still renders the highest viscosity for 90% ISO target brightness since at this pH the ClO_2 demand is much lower.

Table 2 shows the chemical demand and the pulp characteristics obtained at optimum conditions for 89 and 90% ISO brightness. It is seen that the $D_{HT}(PO)D$ sequence can produce 89-90% brightness pulp with a rather low chemical demand but such demand would raise sharply for a brightness target of 91% ISO (Fig. 3A). For brightness targets in the range of 91-92% an additional P- or D-stage at the end is suggested, making a four-stage sequence.

MILL RESULTS

The new bleach plant has been operating successfully for 12 months. Table 2 compares the performance of the old bleach plant (data gathered in 2003) with the new bleach plant (data gathered in 2004). After implementation of the new bleach plant, chlorine dioxide, hydrogen peroxide and sodium hydroxide consumptions at the mill decreased by about 21, 58 and 18%, respectively (Table 2). A significant part of this chemical savings derived from better pulp washing with the new presses. Other savings originated from optimized hot chlorine dioxide bleaching in the first stage and from raising D-stage end pH from 3.5 to 4.5. Further increase in D-stage pH to 5.5 is planned for the near future. Elimination of oxygen from the (PO) will also be implemented at the mill. The chemical and physical pulp characteristics have not changed to any significant extent since start up or the new bleach plant (Table 2). The slight changes in some of the pulp physical properties were likely caused by fiber morphology alterations derived from variations in wood supply between 2003 and 2004.

It is worth noting that laboratory study results are being successfully

verified under mill operation for the new bleach plant. In general, the optimized chemical consumptions and pulp characteristics obtained in the laboratory matched those achieved at the mill.

CONCLUSION

The optimum conditions to run the $D_{HT}(PO)D$ sequence at Suzano mill are: 80-85°C for all stages, D_{HT} stage with kappa factor of 0.25 and pH 3.0, (PO) stage at final pH 10 in the presence of magnesium and absence of oxygen and final D-stage at pH 5.5.

LITERATURE

1. COSTA, M.M., COLODETTE, J.L. (2002): The effect of kraft pulp composition on its bleach ability. In: "International Pulp Bleaching Conference Proceedings". Oral Sessions. Portland, OR. Tappi Press, Atlanta, pp. 195-213.
2. RAGNAR, M. and TÖRNGREN, A. (2002): Ways to reduce the amount of organically bound chlorine in the bleached pulp and the AOX discharges from ECF bleaching. *Nordic Pulp and paper Res. J.* 17(3), 234.
3. RAGNAR, M. and DAHLLÖF, H. (2002): ECF bleaching of Eucalypt kraft pulp - bleaching chemical needs and yellowing characteristics of different sequences. *Nordic Pulp and paper Res. J.* 17(3), 228.
4. EIRAS, K.M.M., COLODETTE, J.L. (2003): Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature, *JPPS* 29(2), 64.
5. RAGNAR, M. (2003): A comparative study of hot versus conventional chlorine dioxide bleaching for different wood species. *Appita J.* 56(6), 471.
6. RAGNAR, M. and LINDSTROM, M.E. (2004): A comparison of emerging

technologies: hot chlorine dioxide bleaching versus hot acid treatment. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber* 86(1), 39.

7. RAGNAR, M. (2004): On the theoretical basis for the low bleaching chemical requirement of hot chlorine dioxide bleaching of hardwood kraft pulp. *Nordic Pulp and Paper Res. J.* 19(1), 78.

8. RAGNAR, M. and BACKA, S. (2004): Hot chlorine dioxide bleaching - A modified approach. *Nordic Pulp and paper Res. J.* 19(4), 417.

9. EIRAS, K.M.M., COLODETTE, J.L. (2005): Investigation on eucalyptus kraft pulp brightness stability, *JPPS* 31(1), 1.

10. UCHIDA, Y., MIURA, T., IWASAKI, M. (1999): Acid treatment under pressurized oxygen gas. In: "Tappi Pulping Conference Proceedings". Orlando, FL. Tappi Press, Atlanta, pp. 317-322.

11. VUORINEN, T., BUCHERT, J., TELEMAN, A., TENKANEN, M., Fagerstrom, P. (1996): Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: *International Pulp Bleaching Conference Proceedings*. Oral Sessions. Washington, DC. Tappi Press, Atlanta, pp. 43-51.

12. WEKESA, M. and NI, Y. (2003): Further understanding of the chemistry of manganese-induced peroxide decomposition, *Canadian J. Chem. Eng.*, 81(10):1.

13. LIDÉN, J., ÖHMAN, L.O. (1997): Redox stabilization of iron and manganese in the +II oxidation state by magnesium precipitates and some ionic polymers, *J. Pulp Paper Sci.*, 23(50):J193.

14. CHANDRANUPAP, P. And NGUYEN, K. (2000): Effect of pH on kinetics and bleaching efficiency of chlorine dioxide delignification. *Appita J.* 53 (2), 108.