

Elementos não processáveis na unidade de recuperação química da produção de celulose kraft

Non-process elements in the chemical kraft pulp production recovery unit

Autores/Authors: Ronald Laauser Emunds¹,
Marcelo Cardoso² e
Márcio Dorácio Mendes¹

Palavras-chave: Elementos Não-Processáveis (NPEs), processo kraft, ciclo de recuperação, ciclo sódio e ciclo cálcio.

RESUMO

Este trabalho aborda o acúmulo dos Elementos Não-Processáveis (NPEs) na unidade de recuperação química do processo kraft. São identificadas as fontes desses elementos e discutidos os impactos causados pelo seu acúmulo, assim como algumas técnicas aplicadas na remoção de tais elementos no processo. Apresentam-se também avaliações dos NPEs na unidade de recuperação química do licor da Ripasa S.A. Celulose e Papel realizadas antes e depois de sua expansão. Após a apresentação dos dados, faz-se uma avaliação do impacto da expansão da fábrica no acúmulo de NPEs. Pode-se observar, por meio da análise dos resultados, que grande parte tem concentrações superiores após a expansão, devido ao maior fechamento do processo.

INTRODUÇÃO

Os Elementos Não-Processáveis – do inglês Non-Process Elements (NPEs) – são definidos como elementos químicos cujos compostos não são necessários nas distintas etapas de produção de celulose, porém cujo acúmulo pode ocasionar os mais diversos distúrbios operacionais, capazes até mesmo de comprometer a continuidade operacional das diversas plantas que constituem uma fábrica produtora de celulose.

Esses elementos incluem: potássio, cloreto, magnésio, manganês, bário, ferro, silício, alumínio, cobre, fósforo, cromo, nitrogênio e zinco. O cálcio, embora seja um elemento utilizado na área de caustificação e calcinação, é inerte e causa sérios problemas operacionais em outras áreas do processo, sendo, assim, considerado um NPE. Segundo Keitaanniemi e Virko-

Keywords: Non-process elements (NPEs), Kraft process, recovery cycle, sodium cycle and calcium cycle

ABSTRACT

This work addresses the accumulation of non-process elements (NPEs) in the chemical kraft process recovery unit. The sources of these elements are identified, the impacts caused by their accumulation are discussed and some techniques applied to remove these elements from the process are discussed as well. NPEs evaluations in the chemical liquor recovery unit of Ripasa S/A Celulose e Papel, carried out before and after its expansion, are also presented. An evaluation of the impact resulting from the expansion of this mill on the non-process elements accumulation is performed after presenting the data. By an analysis of the results, it can be observed that a large part of the NPE has higher concentrations after the expansion due to the greater closure of the process.

INTRODUCTION

Non-process elements (NPEs) are defined as the chemical elements the compounds of which are not required at the distinct pulp production stages, whereas their accumulation may cause the most different operating disturbances, which may even jeopardize the operating continuity of the various plants constituting a pulp producing mill.

These elements include: potassium, chloride, magnesium, manganese, barium, iron, silicon, aluminium, copper, phosphorus, chromium, nitrogen and zinc. Calcium, although it is an element used in the causticization and calcination areas, is inert and causes serious operating problems in other areas of the process, so that it also fits into the NPEs cate-

Referências dos autores:

¹ Departamento de Utilidades e Recuperação Química Ripasa S.A. Celulose e Papel

² Departamento de Engenharia Química Escola de Engenharia Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

¹ e ² Curso de Especialização em Papel e Celulose Universidade de São Paulo (USP)

Elemento <i>Element</i>	Símbolo <i>Symbol</i>	Fonte <i>Source</i>	Problemas operacionais <i>Operating Problems</i>
Alumínio <i>Aluminium</i>	Al	Madeira, cal virgem e água <i>Wood, virgin lime and water</i>	Formação de incrustações, principalmente em plantas de evaporação. <i>Formation of incrustations - Mainly at evaporation plants.</i>
Cálcio <i>Calcium</i>	Ca	Madeira e água <i>Wood and water</i>	Formação de incrustações, em plantas de evaporação e digestores. <i>Formation of incrustations in evaporation plants and digestors.</i>
Cloro (sob a forma de íon cloreto) <i>Chlorine (in the form of chloride ion)</i>	Cl	Madeira, soda cáustica <i>Wood, caustic soda</i>	Corrosão em equipamentos de uma maneira geral e depósitos em caldeiras de recuperação. <i>Corrosion of equipments in general and deposits in recovery boilers.</i>
Fósforo <i>Phosphorus</i>	P	Madeira <i>Wood</i>	Redução da concentração de cal útil na cal calcinada. <i>Reduction in useful lime concentration in the calcined lime.</i>
Magnésio <i>Magnesium</i>	Mg	Madeira, cal virgem, água e sulfato de magnésio <i>Wood, virgin lime, water and magnesium sulfate</i>	Entupimento de filtros de licor branco e lama de cal; redução da reatividade da cal produzida no forno de cal. <i>White liquor and lime sludge filter plugging; reduction in reactivity of the lime produced in the lime kiln.</i>
Potássio <i>Potassium</i>	K	Madeira <i>Wood</i>	Formação de depósitos em caldeiras de recuperação e anéis em fornos de cal. <i>Formation of deposits in recovery boilers and rings in lime kilns.</i>
Silício <i>Silicon</i>	Si	Madeira, cal virgem e areia <i>Wood, virgin lime and sand</i>	Incrustações na planta de evaporação e redução da reatividade da cal produzida no forno de cal. <i>Incrustations at the evaporation plant and reduction in reactivity of the lime produced in the lime kiln.</i>

Tabela I: Elementos Não Processáveis (NPEs), fontes de entrada e principais problemas ocasionados pelo acúmulo no processo kraft. / Table I: non-process elements (NPE), inlet sources and the main problems caused by their build-up in the kraft process.

la (1982), esses elementos podem ser classificados de acordo com sua tendência a se acumular no processo, divididos em dois grupos: aqueles que se acumulam preferencialmente no ciclo sódio e os que o fazem no ciclo cálcio. De maneira geral, podemos citar entre os problemas operacionais decorrentes do acúmulo dos NPEs a redução da capacidade dos equipamentos por formação de incrustações ou desenvolvimento de processos corrosivos. A Tabela I lista os NPEs presentes no processo kraft, apresentando as principais fontes de entrada na unidade industrial e os mais significativos problemas ocasionados por seu acúmulo no processo.

Os elementos ferro, cobre e manganês não serão analisados neste artigo por causarem impacto na linha de fibras, área cujo enfoque está fora do escopo deste trabalho.

FONTES DE ENTRADA DOS NPEs NO PROCESSO KRAFT

Observando-se a Tabela I, verifica-se que a madeira é a grande responsável pela incorporação da maior parte dos NPEs na unidade de recuperação química do licor preto e, consequentemente, em todo o processo de produção da celulose.

Ao considerar a madeira como principal fonte de Elementos Não-Processáveis, devemos levar em consideração não apenas o gênero de madeira (de conífera ou folhosa), mas também a localização geográfica da plantação, pois é de se esperar que madeiras plantadas em áreas próximas à região costeira possuam, por exemplo, maiores concentrações de cloreto que as de locais mais afastados da área litorânea. Além disso, deve-se considerar o tipo de solo em que a madeira foi cultivada, bem como os adubos e os corretivos utilizados no plantio.

Segundo Sacon, Ventura e Heinrich (1995), o tipo de solo em que ocorre o plantio da madeira utilizada no processo pode contribuir com quantidades significativas de alumínio, silício, ferro e magnésio, enquanto os elementos associados ao uso de adubos e corretivos de solo são geralmente potássio e cloro sob a forma de íons cloreto e fósforo.

Outro importante agente incorporador de Elementos Não-Processáveis é a água. Seu impacto ao servir de meio para a admissão desses elementos relaciona-se diretamente à fonte da qual é coletada. Existem rios que possuem naturalmente concentrações maiores de um ou de outro elemento, as quais sofrerão oscilações a depender do regime de chuvas da região.

Também os produtos químicos utilizados nas diversas etapas do processo são fontes desses elementos, entre os quais a cal virgem, utilizada na planta de caustificação para repor as perdas do processo ou suprir a necessidade da fábrica quando da indisponibilidade do forno de cal. De acordo com Keitaanniemi e Virkola (1978), a cal virgem é responsável pela incorporação de 20% a 40% do total de alumínio, silício e ferro ao processo. Como exemplo de outros produtos químicos empregados, tem-se a soda cáustica, utilizada, entre outras finalidades, para a corre-

gory. According to Keitaanniemi and Virkola (1982), these elements can be classified in accordance with their tendency towards accumulating in the process, and thus divided into two groups: those preferably accumulating in the sodium cycle and those accumulating in the calcium cycle. In general, the reduction in equipment capacity due to the formation of incrustations or the development of corrosive processes can be cited among the operating problems resulting from non-process element accumulation. Table I lists the NPEs present in the kraft process, indicating their main sources of inlet into the industrial unit, as well as the main problems caused by their build-up in the process.

The elements iron, copper and manganese will not be analyzed in this article due to the fact that they cause impact on the fiber line, an area the focus of which is beyond the scope of this work.

SOURCES OF NON-PROCESS ELEMENTS (NPEs) INLET INTO THE KRAFT PROCESS

Observing Table I, it can be seen that wood is the element greatly responsible for incorporating most NPEs into the chemical black liquor recovery unit and consequently into the whole pulp production process.

When considering wood as the main non-process element source, not only the wood species (conifers or leaf wood), but also the geographic location of the plantation should be taken into account, since it is to be expected that woods planted in areas near to the coast region have e.g. higher chloride concentrations than those planted in regions more distant from the coastland. In addition, the type of soil in which the wood was planted, as well as the fertilizers and correctives used for planting should be also considered.

According to Sacon, Ventura and Heinrich (1995), the type of soil where the wood used in the process is planted may contribute with significant amounts of aluminium, silicon, iron and magnesium, while the elements associated with the use of fertilizers and soil correctives are generally potassium, chlorine in the form of chloride ion and phosphorus.

Another important non-process elements incorporating agent is water. The impact caused by water when serving as a means for letting these elements in is directly related to the source which water is collected from. There are rivers having naturally higher concentrations of one element or other, which will endure oscillations depending on the rain regime of the region in which the river is located.

The chemicals used at the various stages of the process are also sources of these elements. Among these products, there is the virgin lime, which is used at the causticization plant to make up for the losses of the process or to meet the mill's requirements when the lime kiln is unavailable. Ac-

ção dos níveis de álcali do licor branco a ser enviado ao cozimento; sulfato de magnésio, usado nas etapas de deslignificação e branqueamento da polpa, e sulfato de sódio, para a manutenção da sulfidez do licor branco.

TENDÊNCIA DOS NPEs AO ACÚMULO NA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA

De acordo com Keitaanniemi e Virkola (1982), para que possamos entender o comportamento dos Elementos Não-Processáveis faz-se necessário dividir a unidade em dois ciclos: sódio e cálcio.

O ciclo sódio, que compreende a maior parte da área de recuperação, é constituído pelos processos nos quais esse elemento, através de seus compostos, participa como reagente ativo. Logo, podemos considerar praticamente toda a unidade de recuperação como ciclo sódio, excetuando-se o processo de calcinação do carbonato de cálcio que ocorre no forno de cal.

O ciclo cálcio abrange o processo de calcinação do carbonato de cálcio. O processo de caustificação funciona como interface entre os dois ciclos. O sódio torna-se NPE quando admitido no ciclo cálcio; por sua vez, o cálcio torna-se NPEs quando admitido no ciclo sódio.

Segundo Keitaanniemi e Virkola (1982), a tendência dos NPEs de serem acumulados no ciclo sódio é função da solubilidade de seus compostos e pode ser ordenada na forma decrescente:



A tendência dos NPEs de se acumularem no ciclo cálcio também se apresenta na ordem decrescente, como segue:



De maneira geral, podemos observar que a alta tendência de acúmulo de um elemento em um ciclo tende a acarretar baixa tendência de acúmulo no outro.

PROBLEMAS OPERACIONAIS OCASIONADOS PELO ACÚMULO DOS NPEs NA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO

Os principais problemas operacionais ocasionados pelo acúmulo dos Elementos Não-Processáveis na unidade de recuperação são: (i) formação e crescimento de depósitos em caldeiras de recuperação; (ii) corrosão e incrustação em equipamentos e (iii) diminuição da reatividade da cal e formação de colagens no interior do forno de cal.

Formação e crescimento de depósitos em caldeiras de recuperação

Segundo Tran (1990), um dos fatores que contribuem para a formação e o crescimento de depósitos em caldeiras

according to Keitaanniemi and Virkola (1978), virgin lime is responsible for incorporating 20% to 40% of the total amount of aluminium, silicon and iron into the process. By way of example of other chemicals used, the following may be mentioned: caustic soda, used among other purposes to correct the alkali levels of the white liquor to be sent for cooking; magnesium sulfate, used at pulp delignification and bleaching stages; sodium sulfate, which can be used to keep the white liquor sulphidity.

NON-PROCESS ELEMENTS (NPEs) TENDENCIES TO ACCUMULATE IN THE CHEMICAL RECOVERY UNIT

According to Keitaanniemi and Virkola (1982), in order to understand the non-process element behaviour, the unit must be divided into two cycles, as follows: sodium cycle and calcium cycle.

The sodium cycle comprises most of the recovery area and is constituted by the processes where this element, through its compounds, participates in as active reagent. Therefore, the whole recovery unit can be practically considered as sodium cycle, except for the calcium carbonate calcination process occurring in the lime kiln.

The second cycle, called calcium cycle, comprises the calcium carbonate calcination process. The causticization process is the interface between both cycles. Sodium becomes a non-process element when it is admitted into the calcium cycle, while calcium becomes a non-process element when it is admitted into the sodium cycle.

According to Keitaanniemi and Virkola (1982), the tendency of non-process elements towards accumulating in the sodium cycle is a function of the solubility of their compounds and can be ordered in the decreasing form as:



As to the tendency of non-process elements to accumulate in the calcium cycle, it is also presented in the decreasing order, as follows:



In general it can be observed that the high tendency of an element towards accumulating in one cycle tends to result in a low tendency to accumulate in the other one.

OPERATING PROBLEMS CAUSED BY NON-PROCESS ELEMENTS ACCUMULATION IN THE RECOVERY UNIT

The main operating problems caused by non-process elements accumulation in the recovery unit are: (i) Formation and growth of deposits in recovery boilers; (ii) corrosion and incrustation on equipment and (iii) reduction in lime reactivity and formation of gluings inside the lime kiln.

ras de recuperação é o acúmulo de cloreto e potássio no ciclo sódio.

O acúmulo dos depósitos sobre os tubos que compõem as partes de pressão da caldeira de recuperação (superaquecedores e banco de geração) causa a redução de transferência de calor entre os gases de combustão e os tubos da caldeira, além de restringir a passagem dos gases de combustão, implicando a necessidade de interrupção da operação da caldeira para a remoção de tais depósitos.

De acordo com Adams, Tran *et al.* (1997), os depósitos encontrados nos tubos da caldeira de recuperação originam-se de dois mecanismos: arraste de gotas de licor preto parcialmente queimado ou de partículas de material fundido (*smelt*) pelos gases de combustão e a condensação de vapores constituídos de compostos de sódio e potássio que são volatilizados na fornalha.

Esses mecanismos não ocorrem separadamente. Os depósitos caracterizam-se por uma mistura de material proveniente de arraste e condensação, variando apenas o percentual de ocorrência de um com relação ao outro nas diversas regiões da caldeira, como superaquecedores, banco de geração e economizadores. A diferença de temperatura existente nessas regiões é o fator-chave para determinar o mecanismo de origem dos depósitos. Essa diferença de temperatura faz que os depósitos localizados na região dos superaquecedores sejam preponderantemente oriundos de arrastes, enquanto os depósitos encontrados na região do banco de geração e economizadores decorrem basicamente da formação de material condensado.

Segundo Adams, Tran *et al.* (1997), os depósitos consistem em mais de 99,8% de massa de compostos como sulfato de sódio (Na_2SO_4) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), contendo pequenas quantidades de hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de sódio (NaCl) e sais de potássio. A existência de maior quantidade de um composto em relação a outro dependerá basicamente da localização dos depósitos na caldeira (superaquecedores, banco de geração ou economizadores), da temperatura da fornalha, da sulfidez e da concentração de componentes voláteis no licor (sais de cloreto e potássio).

De acordo com Tran (1990), para que seja possível entender a influência do cloreto e do potássio na formação desses depósitos, faz-se necessário o estabelecimento de alguns conceitos: antes de tudo, o que se relaciona à primeira temperatura de fusão dos depósitos, na qual o material começa a fundir-se; em seguida, o da temperatura de completa fusão, acima da qual o depósito está totalmente fundido.

Entre esses extremos residem duas outras importantes temperaturas: a de aderência (*sticky temperature*), na qual o material se torna aderente, uma vez que de 15% a 20% de seu conteúdo se encontra na fase líquida, e a de fluidez (*radical deformation temperature*), na qual o material está

Formation and growth of deposits in recovery boilers

According to Tran (1990), one of the factors contributing to deposit formation and growth in recovery boilers is chloride and potassium accumulation in the sodium cycle.

The accumulation of deposits on the tubes composing the recovery boiler pressure parts (superheaters and generating bank) causes a reduction in the heat transfer between the combustion gases and the boiler tubes, besides restricting the combustion gas passage, which implies the need to interrupt the boiler operation, in order to remove these deposits.

According to Adams, Tran et al. (1997), the deposits found in the recovery boiler tubes are originated through two mechanisms: entrainment of drops of partially burned black liquor or of smelt material particles by the combustion gases and the condensation of vapours consisting of sodium and potassium compounds which are volatilized in the furnace.

These mechanisms do not occur separately. The deposits are characterized by being a mixture of material resulting from entrainment and condensation, and only the percentages of occurrence of these two processes vary in the different areas of the boiler, such as superheaters, generating bank and economizers. The temperature difference existing in these areas is the key factor to determine the mechanism originating the deposits. This temperature difference causes the deposits located in the superheater region to be preponderantly originating from entrainments and the deposits found in the generating bank and economizer region to be basically formed by condensed material.

According to Adams, Tran, et al. (1997), over 99.8% of the deposits consist of a mass of compounds such as sodium sulfate (Na_2SO_4) and sodium carbonate (Na_2CO_3), containing small amounts of sodium hydroxide (NaOH), sodium chloride (NaCl) and potassium salts. The existence of a higher amount of one compound with regard to another one will basically depend on the deposit location in the boiler (superheaters, generating bank or economizers), on the furnace temperature, on the sulphidity and the concentration of volatile components in the liquor (chloride and potassium salts).

According to Tran (1990), in order to be able to understand the influence of chloride and potassium on the formation of these deposits, it is necessary to establish some concepts. The first one is related to the first deposit melting point, which is the temperature at which the material starts melting down. The second concept is related to the complete melting temperature, which is the temperature above which the deposit is completely melted down.

Two further important temperatures are situated between these two extremes: the sticky temperature - at which

aproximadamente 70% na fase líquida e em estado tão fluido que pode escorrer devido à ação de seu próprio peso.

As temperaturas de aderência e de fluidez são as variáveis mais importantes na predição do comportamento dos depósitos nos tubos da caldeira. Abaixo da temperatura de aderência, os depósitos estão relativamente secos e não aderem nas superfícies dos tubos. Acima da temperatura de fluidez, também não há acúmulo, uma vez que o material escoá facilmente. É na faixa situada entre essas duas temperaturas que os depósitos são aderentes e ocorre o acúmulo. À medida que os gases de combustão passam através das diferentes regiões da caldeira, a temperatura dos gases e do material arrastado decresce devido à troca de calor com os tubos. Uma vez atingidas as temperaturas de fluidez e de aderência, uma região de ocorrência dos depósitos será definida.

A influência do potássio revela-se menos pronunciada do que a exercida pelo cloreto. Tal fato pode ser explicado ao considerarmos que o cloreto também exerce influência na quantidade de fase líquida dos depósitos quando a temperatura ultrapassar aquela primeira de fusão, resultando na redução da de aderência e da de fluidez, que são função da quantidade de fase líquida dos depósitos. O potássio, por sua vez, exerce pouca influência sobre a quantidade de fase líquida, o que acarreta apenas a redução da primeira temperatura de fusão dos depósitos.

A Figura 1 apresentada por Tran (1990) mostra a influência da concentração de cloreto e potássio, dadas pelas razões $[K/(Na+K)]$ e $[Cl/(Na+K)]$, nas temperaturas de aderência e de fluidez para depósitos com 5% molar de $[K/(Na+K)]$. A região de aderência dos depósitos (*sticky region*) é limitada pelas curvas de temperatura de aderência (*sticky temperature*) e de fluidez (*radical deformation temperature*).

O crescimento dos depósitos verifica-se quando a temperatura dos gases de combustão é maior que a de aderência e menor que a de fluidez.

Corrosão e incrustação em equipamentos

Segundo Keitaanniemi e Virkola (1978), a presença de cloreto somente teria efeito nos processos corrosivos em meios ácidos, tais como os efluentes das plantas de branquea-

the material becomes sticky, since approximately 15% to 20% of its content is in the liquid phase – and the radical deformation temperature, the temperature at which the material is approximately 70% in the liquid phase and is so fluid that it can flow as a function of its own weight.

The sticky and radical deformation temperatures are the most important variables in predicting the deposit behaviour on the boiler tubes. Below the sticky temperature the deposits are relatively dry and do not stick to the surfaces of the tubes. Above the radical deformation temperature there is no accumulation either, since the material flows off easily. It is in the range situated between these two temperatures that the deposits are sticky and their accumulation occurs. As the combustion gases flow through the different boiler regions, the gas temperature and that of the material entrained by them decrease due to the heat exchange with the tubes. Once the radical deformation and the sticky temperatures are reached, a deposit occurrence region will be defined.

The influence of potassium is less pronounced than the influence exerted by chloride. This fact can be explained when considering that chloride also exerts an influence on the liquid phase amount of the deposits when the temperature is higher than the first melting point, resulting in a reduction in sticky and radical deformation temperatures, which are functions of the liquid phase amount of the deposits. As far as potassium is concerned, it exerts little influence on the liquid phase amount, which only results in a reduction in the first melting point of the deposits.

Figure 1, presented by Tran (1990), shows the influence of chloride and potassium concentrations, given by ratios $[K/(Na+K)]$ and $[Cl/(Na+K)]$, on the sticky and radical deformation temperatures for deposits containing 5% molar of $[K/(Na+K)]$.

The sticky region of the deposits is limited by the sticky temperature and radical deformation temperature curves.

The deposit growth occurs when the combustion gas temperature is higher than the sticky temperature and lower than the radical deformation temperature.

Corrosion and incrustation on equipment

According to Keitaanniemi and Virkola (1978), the presen-

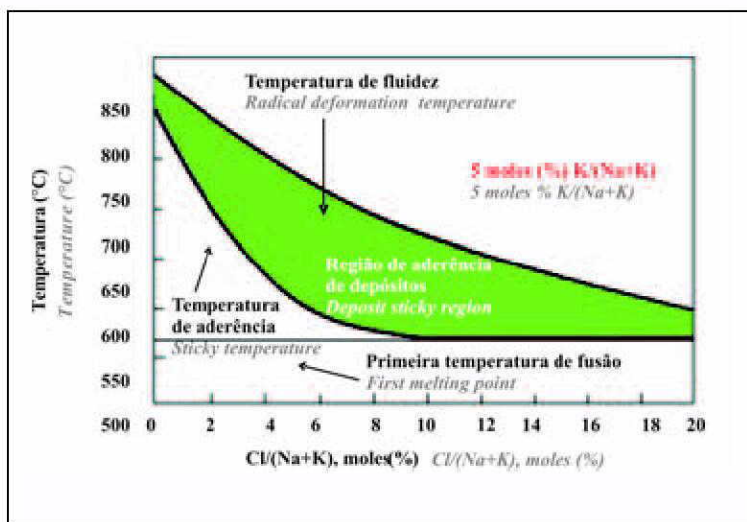
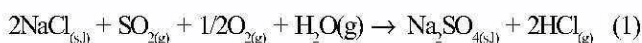


Figura 1 – Efeito do cloreto e potássio na temperatura de aderência dos depósitos (Tran,1990) / Figure 1 - Chloride and potassium effect on the sticky temperature of deposits (Tran,1990)

mento quando utilizados para lavagem da polpa marrom, visto que, em soluções alcalinas com pH maior que 11, a presença de cloreto não apresenta efeito significativo nos processos corrosivos.

De acordo com Adams, Tran *et al.* (1997), quanto à caldeira de recuperação, dos vários mecanismos de corrosão aos quais esse equipamento está sujeito, os relacionados com a presença de cloreto são basicamente os de corrosão em fase gasosa devido à presença de ácido clorídrico (HCl) nos gases de combustão.

A concentração de ácido clorídrico é maior na região acima da fornalha, próxima aos superaquecedores, tendo-se em vista que sua produção ocorre através da reação entre dióxido de enxofre e cloreto de sódio, como mostrado na Equação 1:



A presença de ácido clorídrico nos gases de combustão geralmente aumenta o potencial de corrosão nos precipitadores eletrostáticos com a mistura desse ácido ao sulfúrico (H_2SO_4). Tal mistura se acentua quando as cinzas do precipitador apresentam concentração baixa de carbonato de sódio e temperatura dos gases inferior ao ponto de orvalho da mistura $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$.

Como visto anteriormente, o acúmulo de cloreto e potássio tem grande influência na formação de depósitos na caldeira de recuperação. Esses depósitos não são corrosivos se permanecerem solidificados sobre a superfície dos tubos. Nesse caso, atuam até mesmo como proteção, pois formam uma barreira física entre os tubos e os gases corrosivos. No entanto, nos locais onde há depósitos, a temperatura da superfície dos tubos deve ser inferior àquela primeira de fusão dos depósitos.

Já a incrustação nos equipamentos é um dos mais severos efeitos do acúmulo dos Elementos Não-Processáveis no processo kraft. As incrustações geralmente ocorrem através da deposição de sais de cálcio ou aluminossilicatos sob a superfície dos equipamentos como evaporadores e trocadores de calor, além das tubulações de maneira geral.

A deposição desses sais ocorre quando se excede o limite de solubilidade de tais compostos. Em plantas de evaporação, há dois tipos de incrustações: as de sais solúveis em soluções aquosas (denominadas incrustações solúveis), formadas basicamente por carbonato de sódio ou burqueíta ($2\text{NaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$), e as insolúveis, formadas principalmente por sais que contêm cálcio, sílica e alumínio. Com relação ao cálcio, temos que a deposição desse elemento se dá principalmente pela deposição de carbonato de cálcio, de baixa solubilidade em licor preto. De acordo com Jemaa *et al.* (1999), a taxa de deposição do carbonato de cálcio depende fortemente da temperatura do licor, podendo até dobrar com um pequeno aumento de 3°C.

ce of chloride would have only an effect on the corrosive processes in acid media, such as the bleaching plant effluents when used for brown pulp washing, since in alkaline solutions with pH higher than 11 the presence of chloride does not present a significant effect on the corrosive processes.

According to Adams, Tran et al. (1997), as far as the recovery boiler is concerned, from the various corrosion mechanisms which this equipment is subject to, the mechanisms related to the presence of chloride are basically those of gaseous phase corrosion due to the presence of hydrochloric acid (HCl) in the combustion gases.

The hydrochloric acid concentration is higher in the area above the furnace, near to the superheaters, considering that its production results from the reaction between sulfur dioxide and sodium chloride, as shown in equation 1:



The presence of hydrochloric acid in the combustion gases generally increases the corrosion potential in the electrostatic precipitators when this acid mixes with sulfur acid (H_2SO_4). This mixture is pronounced when the precipitator ashes present low sodium carbonate concentration and gas temperature lower than the dew point of mixture $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$.

As seen above, chloride and potassium accumulation has a great influence on deposit formation in the recovery boiler. These deposits are not corrosive if they remain solidified on the surface of the tubes. In this case they act even as a tube protection, as they form a physical barrier between the tubes and the corrosive gases. However, at the points where there are deposits the tube surface temperature should be lower than the first deposit melting point.

As to equipment incrustation, it is one of the most severe effects of non-process elements accumulation in the kraft process. Incrustations generally occur by calcium salt or aluminosilicate deposition under the surface of equipment such as evaporators and heat exchangers, besides piping in general.

Deposition of these salts occurs when the limit of solubility of these compounds is exceeded. In evaporation plants, incrustations occur in two ways: incrustations of soluble salts in aqueous solutions (called soluble incrustations), basically formed by sodium carbonate or burkeite ($2\text{NaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) and insoluble incrustations. Insoluble incrustations are mainly formed by salts containing calcium, silica and aluminium. With regard to calcium, it is known that the deposition of this element mainly occurs by deposition of calcium carbonate, which has low solubility in black liquor. According to Jemaa et al. (1999), the rate

A deposição de carbonato de cálcio pode ocorrer também pela formação e posterior deposição de pirsonita, sal duplo de carbonato de cálcio e carbonato de sódio diidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Depósitos desse sal geralmente se encontram em tubulações e equipamentos que entram em contato com o licor verde, tais como tanques de dissolução de caldeiras de recuperação, clarificadores e tanques de estocagem.

Segundo Jemaa *et al.* (1999), a formação de pirsonita se efetiva em temperaturas acima de 35°C em soluções que contenham altas concentrações de carbonato de sódio, carbonato de cálcio ou outra fonte de íons cálcio, uma vez que a solubilidade do cálcio em licor verde é extremamente baixa e há alta tendência de formar pirsonita.

De acordo com Frederick, Krishnan e Ayers (1990), a solubilidade da pirsonita em licor verde decresce com a diminuição da temperatura do licor e com o aumento da concentração de hidróxido de sódio e de sais de sódio, como sulfato e sulfeto de sódio.

A Figura 2, apresentada por Frederick, Krishnan e Ayers (1990), tem por objetivo estimar a concentração máxima de álcali total que uma fábrica pode operar sem riscos de deposição de pirsonita. A linha em diagonal é a de operação da fábrica. Sua inclinação não varia de uma planta para outra, a não ser que se altere a razão entre a concentração de carbonato de sódio e os demais sais de sódio. A intersecção entre essa linha e a de solubilidade da pirsonita a 95°C determina o ponto de saturação do álcali total, isto é, valores de álcali acima desse valor acarretarão o aumento das incrustações por deposição de pirsonita. O ponto A da Figura 2 representa a condição de deposição da pirsonita, enquanto o ponto B mostra o ponto em que a deposição de pirsonita não se efetiva.

Bons níveis de controle da temperatura e da concentração de álcali total do licor verde são fundamentais para minimizar ou até mesmo evitar essas incrustações.

Outra causa de incrustações em superfícies de troca térmica é a deposição de aluminossilicatos. Para Park

of deposition of calcium carbonate is strongly dependent on the liquor temperature and may even double at a small 3°C increase in the temperature of the latter.

Calcium carbonate deposition may also occur through the formation and later deposition of pirssonite, a double salt of dihydrated calcium carbonate and sodium carbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Deposits of this salt are generally found in piping and equipment getting in contact with green liquor, such as recovery boiler dissolution tanks, clarifiers and storage tanks.

*According to Jemaa *et al.* (1999), pirssonite formation becomes effective at temperatures above 35°C , in solutions containing high concentrations of sodium carbonate, calcium carbonate or another source of calcium ions, since calcium solubility in green liquor is extremely low and the tendency towards pirssonite formation is high.*

According to Frederick, Krishnan and Ayers (1990), the solubility of pirssonite in green liquor decreases as the liquor temperature drops, as the concentration of sodium hydroxide and sodium salts such as sodium sulfate and sulfide increases.

The purpose of Figure 2, presented by Frederick, Krishnan and Ayers (1990), is to estimate the maximum concentration of total alkali at which a mill can operate without pirssonite deposition risks. The diagonal line is the mill operation line. Its slope does not vary from mill to mill, unless the ratio between concentration of sodium carbonate and the remaining sodium salts changes. The intersection

between this line and the pirssonite solubility line at 95°C determines the total alkali saturation point i.e. alkali values above this value will cause incrustations by pirssonite deposition to increase. Point A in Figure 2 represents the pirssonite deposition condition, while point B represents the point where pirssonite deposition does not occur).

A good control of green liquor temperature and total alkali concentration are fundamental to minimize or even prevent these incrustations from occurring.

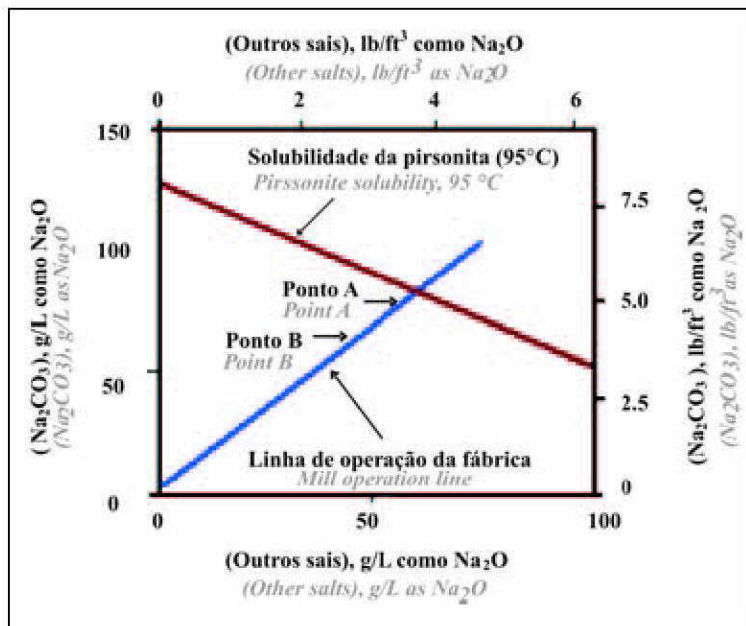


Figura 2 – Intersecção entre a linha de concentração de álcali do licor verde com a solubilidade da pirsonita (Frederick, Krishnan e Ayers, 1990) / Figure 2 - Intersection between green liquor alkali concentration line and pirssonite solubility line (Frederick, Krishnan and Ayers, 1990)

e Englezos (2001), alumínio e silício caracterizam-se pela alta solubilidade em licores alcalinos e, quando combinados, produzem aluminossilicato de sódio ($\text{NaAlSiO}_4 \cdot 1/3\text{NaX}$, em que X pode ser CO_3^{-2} , SO_4^{-2} ou OH^-), que forma incrustações extremamente insolúveis em soluções aquosas e resistentes às contínuas lavagens das plantas de evaporação. Essas incrustações atuam como isolantes, diminuindo os coeficientes de transferência de calor nos evaporadores e, conseqüentemente, reduzindo a capacidade das plantas de evaporação. Park e Englezos (2001) concluíram que a solubilidade do alumínio e do silício nos licores verde e branco aumenta com a elevação da concentração de íons hidroxila e de sulfeto de sódio e diminui com o aumento da concentração de carbonato, o que faz que a solubilidade desses dois elementos seja menor no licor verde do que no branco.

O aumento da solubilidade do alumínio e do silício com a elevação da concentração do sulfeto de sódio resulta da produção de íons hidroxila, causada pela dissociação do sulfeto de sódio em água, conforme a Equação 2:



Diminuição da reatividade da cal e formação de colagens no interior do forno de cal

Para Potgieter *et al.* (2003), os Elementos Não-Processáveis que causam maior impacto no processo de calcinação do carbonato de cálcio para a obtenção da cal (CaO) são os seguintes: fósforo, magnésio, silício, sódio e potássio.

De acordo com Ulmgren e Rådeström (1997), da quantidade de fósforo admitida no processo através da madeira, aproximadamente 75% são incorporados na unidade de recuperação química como fosfato de cálcio. Na unidade, o acúmulo desse composto se verifica no ciclo cálcio. Os mesmos autores também observaram que a presença de fósforo em 1% em peso na cal acarreta a diminuição de 5% da concentração de CaO disponível, devido à formação de fosfato de cálcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$ ou de hidroxifosfato de cálcio $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_{3(s)}$ durante o processo de calcinação.

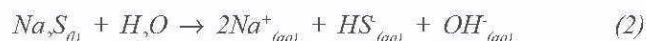
O silício também diminui a reatividade da cal, uma vez que compostos com silício, como SiO_2 , na temperatura de calcinação, se fundem na superfície dos aglomerados de cal, diminuindo sua porosidade.

Com relação ao magnésio, o efeito no processo se relaciona ao fato de dificultar a filtração da lama de cal. Isso acontece porque o hidróxido de magnésio apresenta característica gelatinosa, o que leva ao entupimento da tela dos filtros de lama.

O impacto causado pelo aumento da concentração dos elementos sódio e potássio relaciona-se à formação de colagens na superfície interna do forno de cal. Por cola-

Another source of incrustations on thermal exchange surfaces is that resulting from alumino-silicate deposition. For Park and Englezos (2001), aluminium and silicon are characterized by being very soluble in alkaline liquors, and when combined they produce sodium alumino-silicate ($\text{NaAlSiO}_4 \cdot 1/3\text{NaX}$, where X may be CO_3^{-2} , SO_4^{-2} or OH^-), which forms incrustations extremely insoluble in aqueous solutions and resistant to the continuous evaporation plant washings. These incrustations act as insulating elements, decreasing the heat transfer coefficients in the evaporators and consequently reducing the evaporation plant capacity. Park and Englezos (2001) concluded that the aluminium and silicon solubility in green and white liquors increases as the concentration of hydroxyl ions and sodium sulfide raises and decreases as the carbonate concentration increases, which causes the solubility of these two elements to be lower in green liquor than in white liquor.

The increase in aluminium and silicon solubility with the increase in sodium sulfide concentration is a result of hydroxyl ion production, caused by sodium sulfide dissociation in water, as illustrated by equation 2:



Reduction in Lime Reactivity and Formation of Gluings Inside the Lime Kiln

For Potgieter et al. (2003), the non-process elements causing higher impact on the calcium carbonate calcination process for lime (CaO) obtention are the following: phosphorus, magnesium, silicon, sodium and potassium.

According to Ulmgren and Rådeström (1997), approximately 75% of the phosphorus amount admitted into the process through the wood is incorporated into the chemical recovery unit as calcium phosphate. In the unit, the accumulation of this compound occurs in the calcium cycle. The same authors have also observed that the presence of phosphorus in 1% in weight in the lime causes the concentration of available CaO to decrease by 5% due to the formation of calcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$ or calcium hydroxyphosphate $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_{3(s)}$ during the calcination process.

Silicon also reduces the lime reactivity, since compounds containing silicon, such as SiO_2 , at calcination temperature, melt down on the surface of the lime agglomerates, reducing their porosity.

With regard to magnesium, its effect on the process is related to making lime sludge filtration difficult. This is due to the fact that the magnesium hydroxide presents a gelatinous characteristic, which causes the sludge filter screen to plug.

gem em fornos de cal entende-se a aderência da lama de cal às paredes do forno, de modo a obstruir a passagem do fluxo de lama. Esse problema operacional acarreta a necessidade de interrupção da operação do forno para a remoção do material aderido. Os carbonatos de sódio e potássio, por possuírem baixo ponto de fusão, também apresentam efeito adesivo à cal, propiciando a formação de colagens no interior do forno. Segundo Keitaanniemi e Virkola (1982), para que esse problema seja evitado, a concentração de álcali na lama de cal deve estar na ordem de 0,2% a 0,7% como Na_2O .

TÉCNICAS DE REMOÇÃO DOS ELEMENTOS NÃO-PROCESSÁVEIS

De maneira geral, os NPEs são purgados no sistema de recuperação pela remoção do material insolúvel no licor verde (*dregs*) e do material que não reage nos apagadores de cal (*grits*). Entretanto, outras técnicas foram – e ainda estão sendo – desenvolvidas com o objetivo de reduzir a concentração de cloreto e potássio na unidade de recuperação, fazendo que as concentrações resultantes sejam tais que não venham a causar impacto na operação das caldeiras de recuperação.

Devido à alta solubilidade desses elementos nos licorres alcalinos, todos os trabalhos desenvolvidos têm como foco a redução da concentração de cloreto e potássio pela sua remoção nas cinzas dos precipitadores eletrostáticos das caldeiras de recuperação.

A maneira mais simples consiste no descarte de parte das cinzas dos precipitadores eletrostáticos para o tratamento de efluentes. Esse método, embora praticamente não envolva custos de implantação, com o passar do tempo acaba se tornando dispendioso, em razão da perda de sulfato de sódio, que impõe a necessidade de reposição do produto, seja como sulfato de sódio, seja como sulfeto de sódio, seja com outra maneira de recompor os níveis de sódio e enxofre no processo.

O grande desafio imposto na redução da concentração de cloreto e potássio está em fazê-lo sem acarretar perda de sulfato de sódio.

Dos muitos processos propostos para superar esse desafio, dois merecem destaque: a diluição da cinza e a posterior passagem da solução por resinas de troca iônica, proposto por Minday *et al.* (1998), e a lixiviação da cinza, seguida de evaporação da solução resultante e posterior reação do material precipitado com ácido sulfúrico para a recuperação do sulfato de sódio, proposto por Jaretum e Aly (1998). Esse último processo gerou uma série de outros com pequenas variações. De maneira geral, observa-se que, do cloreto e do potássio presentes nas cinzas, até 80% são descartados, com perda de sulfato de sódio geralmente em torno de 10%.

The impact caused by the increase in sodium and potassium concentration is related to the formation of gluings on the lime kiln inside surface. By gluing in lime kilns one understands the lime sludge adhesion to the kiln walls, obstructing the sludge flow passage. This operating problem makes the kiln operation interruption necessary, in order to remove the material adhered to. The sodium and potassium carbonates, as they have a low melting point, also present an adhesive effect to the lime, favouring the formation of gluings inside the kiln. According to Keitaanniemi and Virkola (1982), in order to avoid this problem the alkali concentration in the lime sludge should range from about 0.2% to 0.7% as Na_2O .

NON-PROCESS ELEMENTS REMOVAL TECHNIQUES

In general, the non-process elements are purged from the recovery system by removing the material insoluble in the green liquor (dregs), as well as the material that does not react in the slakers (grits). However, other techniques have been and are being developed in order to reduce the chloride and potassium concentration in the recovery unit, causing their resulting concentrations to be such that they will not cause any impact on the recovery boiler operation.

Due to the high solubility of these elements in the alkaline liquors, all works developed focus on the reduction in chloride and potassium concentration by removing these elements from the ashes of the electrostatic precipitators of the recovery boilers.

The simplest way is to dispose of a part of the ashes of the electrostatic precipitators to the effluent treatment. This method, although it practically does not involve implantation costs, becomes expensive in the long run, when considering the loss of sodium sulfate. The loss imposes the need of making up for this product, be it as sodium sulfate, be it as sodium sulfide, or by another way of reestablishing the sodium and sulfur levels in the process.

The great challenge imposed on the reduction in chloride and potassium concentration is to do it in such a way that it does not involve a sodium sulfate loss.

*From the many processes proposed to overcome this challenge, two deserve to be highlighted: ash dilution and subsequent passage of the solution through ionic exchange resins, as proposed by Minday *et al.* (1998), and ash leaching, followed by evaporation of the resulting solution and later reaction of the precipitated material with sulfur acid for sodium sulfate recovery, as proposed by Jaretum and Aly (1998). This latter process generated a series of other ones with small variations. In general it can be observed that up to 80% of chloride and potassium present in the ashes is disposed of, the sodium sulfate loss generally amounting to around 10%.*

Licor verde <i>Green liquor</i>	Remoção de NPEs e sólidos suspensos (%) <i>Removal of NPEs and suspended solids in percentage (%)</i>					
	Fe	Cu	Mn	Mg	Al	Sólidos suspensos <i>Suspended solids</i>
Clarificação <i>Clarification</i>	48 a/to 51	38 a/to 42	67 a/to 72	98	21 a/to 28	83 a/to 90
Filtração <i>Filtration</i>	53 a/to 94	30 a/to 54	88 a/to 94	96 a/to 99	33 a/to 69	98 a/to 99

Tabela II – Comparação da remoção de NPEs pela clarificação e pela filtração de licor verde – Montanhese et. al. (1998) / Table II - Comparison of NPEs removal by green liquor clarification and filtration, Montanhese et al. (1998)

Quanto ao elemento fósforo, de acordo com Ulmgren e Rådeström (1997), a única maneira de controlar sua concentração no ciclo cálcio consiste no descarte da lama de cal. Para esses autores, não há como preestabelecer a quantidade de lama a ser descartada, que depende do grau de fechamento do processo, da quantidade de fósforo incorporada através da madeira e da qualidade da cal virgem utilizada no processo.

Montanhese et al. (1998) demonstraram que a filtração do licor verde se revela a maneira mais eficiente para a remoção dos demais Elementos Não-Processáveis, como ferro, cobre, manganês, magnésio e alumínio na unidade de recuperação. A Tabela II ilustra a comparação da remoção dos NPEs por duas técnicas de separação: clarificação e filtração do licor verde.

A maioria dos demais NPEs pode ser removida por essas duas técnicas, com exceção dos elementos altamente solúveis em licores alcalinos, como silício e alumínio.

Para o caso do alumínio, emprega-se o método da utilização de sulfato de magnésio. Teder et al. (1990) observaram que o magnésio reage com o alumínio, formando um sal duplo com baixa solubilidade denominado hidrotalcita ($Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$; $x = 0,1 - 0,34$). Wannemacher et al. (1998) concluíram que a solubilidade do alumínio no licor verde pode ser reduzida com a presença de magnésio e sugerem que a adição desse último elemento possa favorecer a precipitação do alumínio em clarificadores de licor verde, reduzindo, assim, a probabilidade de formação de aluminossilicatos. Os mesmos autores observaram ainda a redução da concentração de silício quando da adição de sulfato de magnésio ao licor verde.

NPEs NA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DA RIPASA S.A. CELULOSE E PAPEL

A fábrica de celulose da Ripasa S.A. Celulose e Papel, localizada na divisa dos municípios de Americana e Li-

As far as phosphorus is concerned, according to Ulmgren and Rådeström (1997) the only way to control its concentration in the calcium cycle is by disposing of the lime sludge. For these authors, there is no way to preestablish the sludge amount to be disposed of, which will depend on the degree of process closure, on the phosphorus amount incorporated through the wood and on the quality of the virgin lime used in the process.

Montanhese et al. (1998) demonstrated that green liquor filtration is the most efficient way for removing the remaining non-process elements, such as iron, copper, manganese, magnesium and aluminium, present in the recovery unit. Table II illustrates the comparison of NPEs removal by means of two separation techniques: one by green liquor clarification and the other one by its filtration.

Most remaining non-process elements can be removed by means of these two techniques, except for those elements highly soluble in alkaline liquors, as silicon and aluminium.

The method applied for aluminium is the use of magnesium sulfate. Teder et al. (1990) observed that magnesium reacts with aluminium, forming a double salt with low solubility, called hydrotalcite ($Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$; $x = 0.1 - 0.34$). Wannemacher et al. (1998) concluded that the solubility of aluminium in the green liquor can be reduced by the presence of magnesium and suggest that adding the latter may favour aluminium precipitation in green liquor clarifiers, thus reducing the likelihood of aluminosilicate formation. The same authors also observed the reduction in silicon concentration when adding magnesium sulfate to the green liquor.

NON-PROCESS ELEMENTS IN THE RECOVERY UNIT OF RIPASA S/A CELULOSE E PAPEL

The pulp mill of Ripasa S/A Celulose e Papel, situated on the boundary between the municipalities of Americana

meira, no Estado de São Paulo, elevou sua produção de celulose em 34% entre 2002 e 2003.

Nessa expansão, a unidade de recuperação química foi contemplada com uma nova planta de evaporação com capacidade para 310 toneladas de água do licor preto por hora, um novo forno de cal com capacidade para produzir 400 toneladas por dia, uma nova caldeira de recuperação com capacidade para queimar 1.100 toneladas de sólidos secos por dia, além de adequações na planta de caustificação que acarretaram a instalação de um filtro de licor branco.

A linha de fibras, por sua vez, foi contemplada com a instalação de um digestor contínuo em substituição aos digestores *batch* até então existentes e uma nova linha de branqueamento constituída de uma seqüência ECF que opera em conjunto com as duas outras linha de branqueamento *standard* existentes antes da expansão. Soma-se ainda a instalação de uma planta química para a produção de dióxido de cloro.

Tal expansão propiciou maior fechamento da unidade de recuperação química, tendo-se em vista a possibilidade de redução do descarte de lama de cal mediante a instalação de um forno de cal com capacidade de calcinar toda a lama de cal produzida na etapa de caustificação.

A fim de avaliar o impacto do fechamento da unidade de recuperação no acúmulo dos Elementos Não-Processáveis, serão mostrados e discutidos neste artigo os resultados obtidos na determinação da concentração dos NPEs na área de recuperação química antes e após a expansão.

METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE NPEs NA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA DA RIPASA S.A. CELULOSE E PAPEL

Para a determinação das concentrações dos NPEs, utilizaram-se amostras coletadas em três pontos da unidade de recuperação: 1) entrada do sistema de evaporação, que corresponde à amostra de licor preto fraco; 2) saída da unidade, representado pela amostra de licor branco forte e 3) etapa do ciclo de cálcio, avaliado por uma amostra de lama de cal.

Realizou-se a coleta das amostras em quatro períodos distintos, dois antes e dois após a expansão da unidade industrial. O primeiro levantamento foi efetuado entre 23 e 25 de setembro de 2002; o segundo, de 23 a 25 de novembro de 2002; o terceiro, de 21 a 23 de janeiro de 2004, e o quarto, de 23 a 25 de maio de 2004. Após as coletas, as amostras foram acondicionadas e enviadas para análise ao Laboratório de Química Inorgânica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT).

A determinação das concentrações dos NPEs, avaliada neste trabalho, consiste na definição experimental da composição química das amostras por meio da análise dos se-

and Limeira, in the State of São Paulo, had its pulp production raised by about 34% between 2002 and 2003.

Through this expansion the chemical recovery unit received a new evaporation plant with capacity to evaporate 310 tons of water from the black liquor per hour, a new lime kiln, with capacity to produce 400 tons of lime per day, a new recovery boiler with capacity to burn 1100 tons of dry solids per day, besides adaptations at the causticization plant, which resulted in the installation of a white liquor filter.

As to the fiber line, it received the installation of a continuous digester, to replace the batch digesters existing up to then, as well as a new bleaching line, consisting of an ECF sequence operating conjointly with the two other standard bleaching lines existing before the expansion. The expansion also included the installation of a chemical plant for chlorine dioxide production.

This expansion provided a greater closure of the chemical recovery unit, considering the possibility of reducing the lime sludge disposal by means of the installation of a lime kiln with capacity to calcine the whole lime sludge produced at the causticization stage.

In order to evaluate the impact of closing the recovery unit on the non-process element accumulation, the results obtained from determining the NPEs concentration in the chemical recovery area before and after the expansion will be shown and discussed in this article.

METHODOLOGY FOR NPEs DETERMINATION IN THE CHEMICAL RECOVERY UNIT OF RIPASA S/A CELULOSE E PAPEL

Samples collected at three points of the recovery unit were used to determine NPEs concentrations. The first collection point represents the evaporation system inlet, which corresponds to the weak black liquor sample, the second one the unit outlet, represented by the strong white liquor sample and the third point is a calcium cycle stage, evaluated by a lime sludge sample.

The samples have been collected in four distinct periods, two periods before and two further periods after the industrial unit expansion. The first survey was carried out in the period from September 23 to 25, 2002, the second one from November 23 to 25, 2002, the third period from January 21 to 23, 2004 and the fourth one from May 23 to 25, 2004. After being collected the samples were packed and sent for analysis at the Inorganic Chemistry Laboratory of the Institute of Technological Researches (IPT) of the State of São Paulo.

The NPEs concentration determination evaluated in this work consists in experimentally determining the chemical composition of the samples by means of the analysis of the following elements: aluminium, calcium, chloride, phosphorus, magnesium, potassium, silicon and sodium.

guintes elementos: alumínio, cálcio, cloreto, fósforo, magnésio, potássio, silício e sódio.

Realizou-se a identificação e a determinação da composição dos elementos alumínio, ferro, silício e fósforo via espectrometria de plasma – Inductive Coupled Plasma (ICP) por meio do espectrômetro de emissão atômica de plasma da marca Seiko – modelo SPS 1700R. Os elementos cálcio, magnésio, sódio e potássio passaram por análise via espectrofotometria de absorção atômica no espectrofotômetro de absorção atômica da marca Shimadzu – modelo AA670. Efetuaram-se as análises de acordo com os procedimentos do IPT DQ-LAQI-AA-019 – Análise Quantitativa em Licor Negro por Espectrometria de Plasma e/ou Espectrofotometria de Absorção Atômica e DQ-LAQI-VC-016 – Determinação do Teor de Cloreto por Volumetria.

Todas as análises foram feitas em triplicata, com os resultados indicando intervalos com 95% de confiança para a média das três repetições.

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

A Tabela III, que apresenta os resultados das análises químicas, mostra as concentrações dos elementos cálcio, cloreto, fósforo, magnésio, potássio, silício e sódio nos ciclos cálcio (lama de cal) e sódio (licor branco forte e licor preto fraco).

Não obstante a pouca quantidade de dados disponíveis para análise, os resultados apresentados na Tabela III mostram as tendências comentadas abaixo.

(i) Aumento das concentrações de alumínio, ferro, fósforo, potássio e silício, mas diminuição das concentrações de cloreto, magnésio e manganês no ciclo cálcio após a expansão. Quanto ao ciclo sódio, observa-se aumento das concentrações de alumínio, magnésio e potássio.

(ii) Aumento da concentração de alumínio no licor branco forte e na lama de cal, ligado diretamente ao fechamento de circuito efetuado no ciclo cálcio com a redução de descarte de lama de cal. Como citado anteriormente, atualmente há compatibilidade entre a geração de lama de cal e a capacidade de produção do forno, fazendo que haja apenas o descarte da lama através da pré-camada do filtro de *dregs*. O fato de o licor preto fraco apresentar concentração de alumínio menor do que o licor branco forte sugere certo descarte desse elemento pela linha de fibras.

(iii) Aumento da concentração de cálcio no licor preto fraco, o que sugere mudança no tipo de madeira utilizada ou na concentração desse elemento para o mesmo tipo de madeira. Essa hipótese, no entanto, ainda está sob análise.

(iv) O fato de a concentração de cloreto ser maior no licor branco forte do que no licor preto fraco sugere incremento da concentração desse elemento no ciclo de re-

The identification and determination of the composition of aluminium, iron, silicon and phosphorus was carried out via plasma spectrometry – Inductive Coupled Plasma (ICP) by means of SEIKO SPS 1700R model atomic plasma emission spectrometer, whereas calcium, magnesium, sodium and potassium were analyzed via atomic absorption spectrophotometry through SHIMADZU AA670 model atomic absorption spectrophotometer. The analyses were carried out according to IPT procedures DQ-LAQI-AA-019 – “Quantitative Analysis in Black Liquor by Plasma Spectrometry and/or Atomic Absorption Spectrophotometry” and DQ-LAQI-VC-016 – “Chloride content determination by volumetry”.

All analyses were carried out in triplicate, with the results indicating intervals with 95% of confidence for the average of the three repetitions.

PRESENTATION AND ANALYSIS OF THE RESULTS

Table III presents the results of the chemical analyses. This table indicates the concentrations of calcium, chloride, phosphorus, magnesium, potassium, silicon and sodium in the calcium cycle (lime sludge) and in the sodium cycle (strong white liquor and weak black liquor).

Notwithstanding the small amount of data available for analysis, the results presented in Table III show the following tendencies:

(i) increase in aluminium, iron, phosphorus, potassium and silicon concentrations and decrease in chloride, magnesium and manganese concentrations in the calcium cycle after the expansion. As to the sodium cycle, an increase in aluminium, magnesium and potassium concentrations is observed;

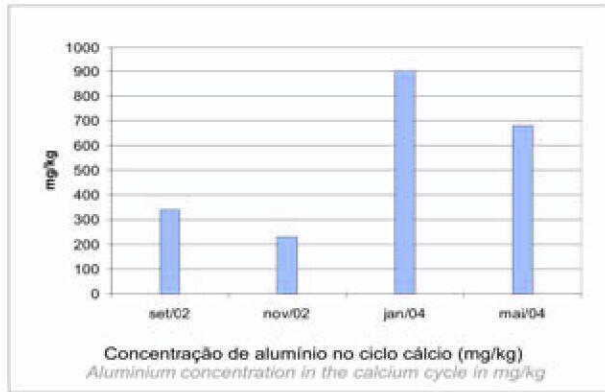
(ii) increase in aluminium concentration in the strong white liquor and in the lime sludge, which is directly related to the circuit closure effected in the calcium cycle by reducing the lime sludge disposal. As previously mentioned, there is at present a compatibility between lime sludge generation and kiln production capacity, causing to be sludge disposal just through the dreg filter pre-layer. The fact that the weak black liquor presents a lower aluminium concentration than the strong white liquor suggests that there is a certain disposal of this element through the fiber line;

(iii) increase in calcium concentration in the weak black liquor, which suggests either a change in the type of wood used or a change of concentration of this element for the same type of wood. However, this hypothesis is still in analysis;

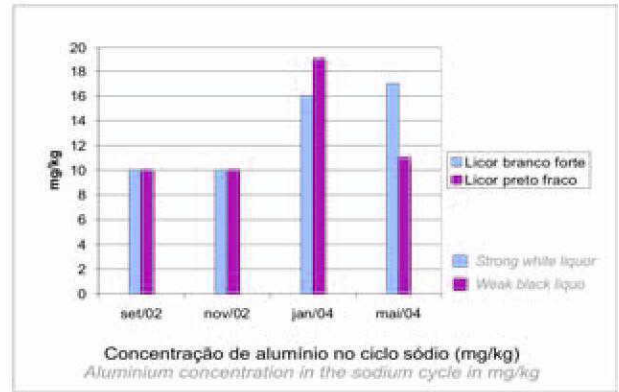
(iv) The fact that the chloride concentration is higher in the strong white liquor than in the weak black liquor suggests that there is an increase in the concentration of this element in the recovery cycle. As possible

Alumínio / Aluminium

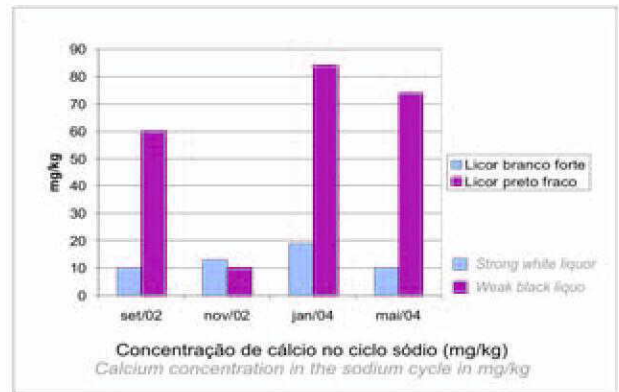
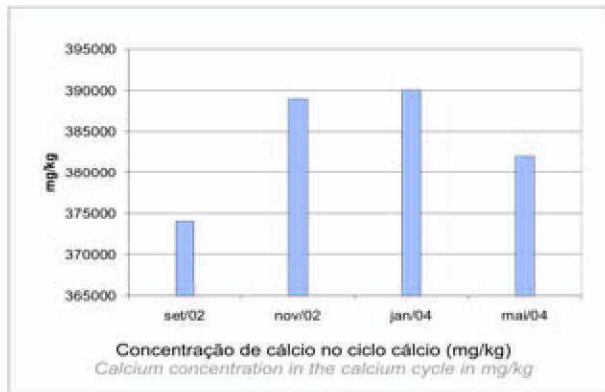
Ciclo cálcio / Calcium cycle



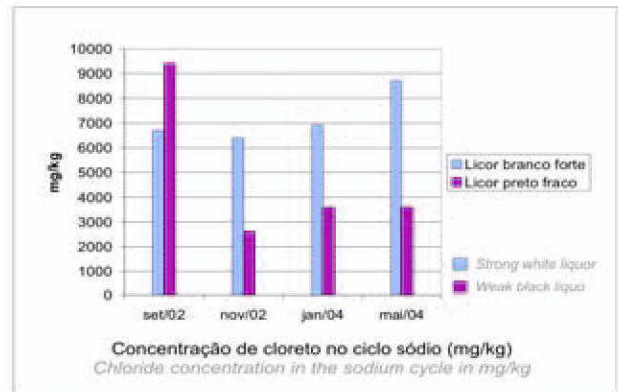
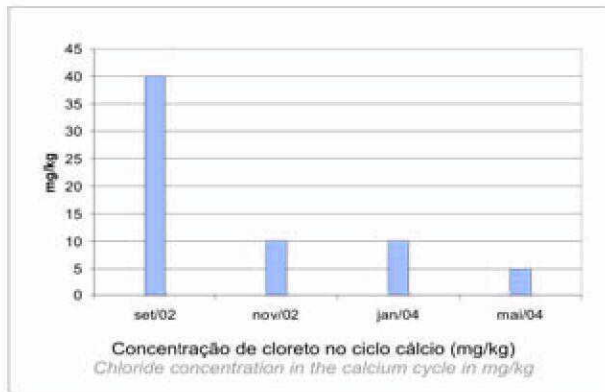
Ciclo sódio / Sodium cycle



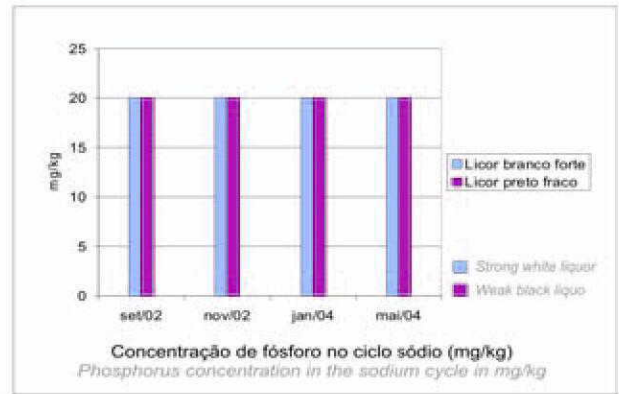
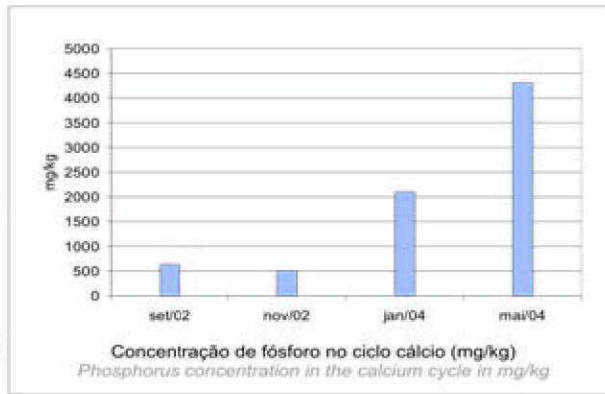
Cálcio / Calcium



Cloreto / Chloride



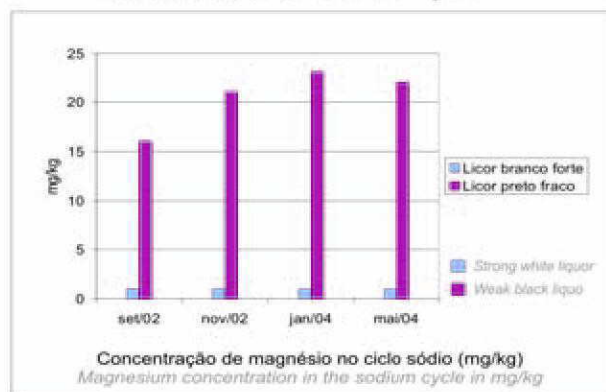
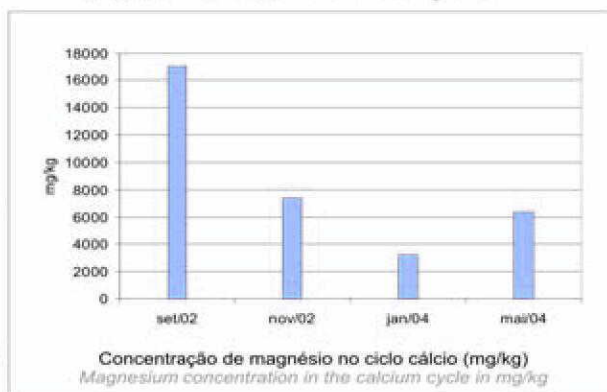
Fósforo / Phosphorus



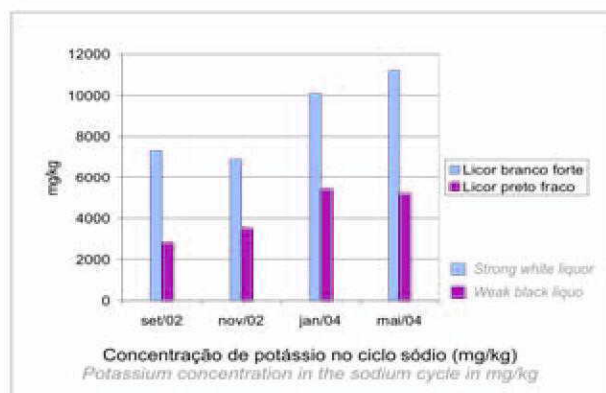
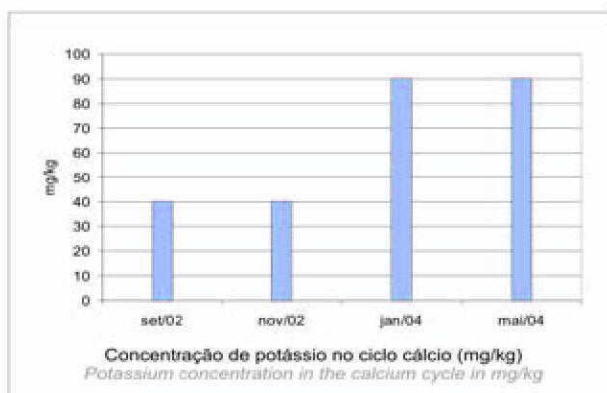
Ciclo cálcio / Calcium cycle

Ciclo sódio / Sodium cycle

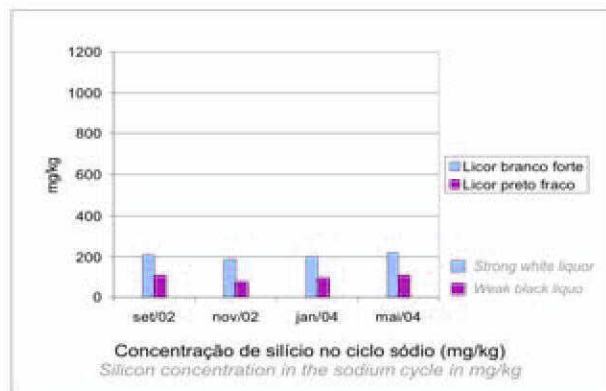
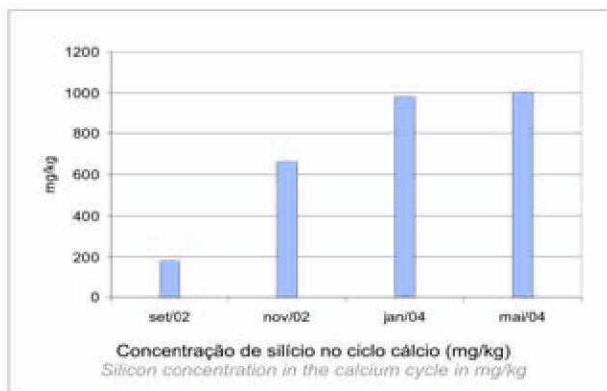
Magnésio / Magnesium



Potássio / Potassium



Silício / Silicon



Sódio / Sodium

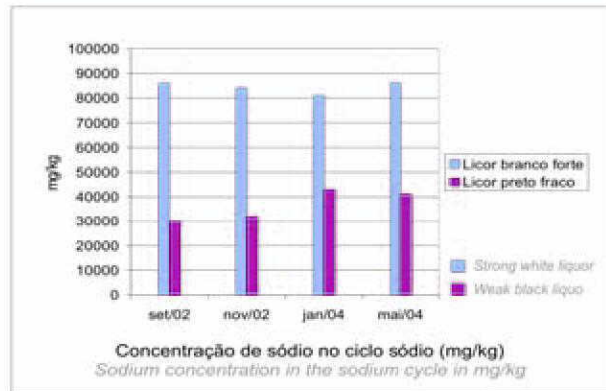
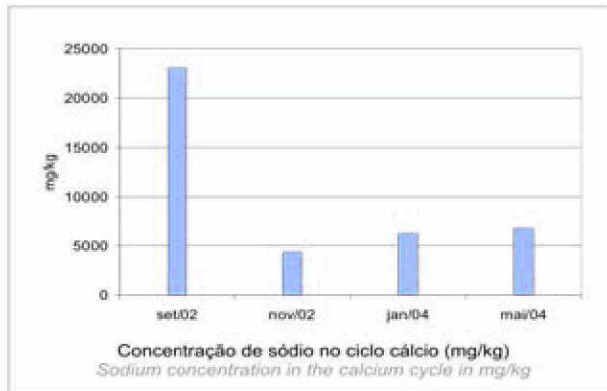


Tabela III – Concentração dos Elementos Não-Processáveis alumínio, cálcio, cloreto, fósforo, magnésio, potássio, silício e sódio nos ciclos cálcio e sódio da unidade de recuperação química do licor
Table III - Concentration of non-process elements aluminium, calcium, chloride, phosphorus, magnesium, potassium, silicon and sodium in the calcium and sodium cycles of the chemical liquor recovery unit.

cuperação. Como possíveis fontes, há a solução de sesquissulfato de sódio oriundo da produção de dióxido de cloro, utilizado para a manutenção da sulfidez do licor branco, e a soda cáustica utilizada para a correção do álcali efetivo na área da caustificação. Além disso, com a adição de uma nova caldeira de recuperação, provavelmente o acúmulo desse elemento deve ser modificado em relação à configuração anterior.

(v) A baixa concentração verificada dos elementos cobre e ferro em todos os pontos analisados está de acordo com o que foi afirmado por Paleogoulo *et al.* (1999), de que esses elementos são considerados microelementos, tendo-se em vista sua baixa concentração no processo (menor que 50 ppm).

(vi) Pode-se observar, na figura 3, que o aumento da concentração de fósforo acarretou a diminuição da concentração CaO útil produzida no forno de cal. Esta figura mostra a média mensal de CaO útil da cal produzida no forno de cal da Ripasa ao longo do tempo a partir de maio de 2003 até outubro de 2005.

(vii) Observando-se os resultados referentes ao magnésio, nota-se que sua concentração no licor preto fraco é maior do que no licor branco forte. Esse fato pode estar relacionado à aplicação de sulfato de magnésio antes da etapa de deslignificação da polpa com oxigênio e a posterior eliminação desse elemento através dos *dregs*.

Não se observa aumento significativo da concentração de magnésio nos pontos analisados após a expansão da fábrica. Tal fato pode estar relacionado à diminuição da quantidade de cal virgem incorporada ao sistema de recuperação.

(viii) Não se constata nenhuma alteração no perfil de concentração de silício nos licores branco e preto. No entanto, verifica-se aumento de sua concentração na lama de cal. Como mencionado anteriormente, a cal virgem utilizada na planta de caustificação caracteriza-se como fonte desse elemento. Os resultados sugerem aumento da concentração desse elemento no ciclo cálcio.

(ix) Observa-se que os resultados estão coerentes com o que foi proposto por Keitaanniemi e Virkola (1982) no que diz respeito ao acúmulo dos Elementos Não Processáveis nos ciclos cálcio e sódio.

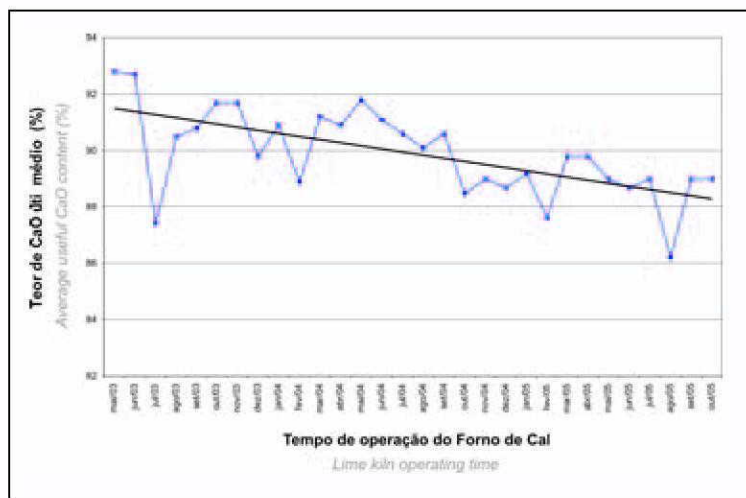


Figura 3 – Valor médio mensal de CaO útil da cal produzida no forno de cal da Ripasa. / Figure 3 - Monthly average value of useful CaO of the lime produced in the lime kiln of Ripasa.

sources there is the solution of sodium sesquisulfate, originating from the chlorine dioxide production, used to maintain the white liquor sulphidity, and the caustic soda, used for effective alkali correction in the causticization area. Besides, with the addition of a new recovery boiler, the accumulation of this element should be probably

modified with regard to the previous configuration;

(v) the low concentration of copper and iron, found out at all analyzed points, agrees with that stated by Paleogoulo *et al.* (1999), namely that these elements are considered to be microelements, having in view their low concentration in the process (lower than 50 ppm);

(vi) in the figure 3 it can be observed that the increase in phosphorus concentration resulted in a decrease in the concentration of useful CaO produced in the lime kiln. This figure shows the monthly average of useful CaO of the lime produced in the lime kiln of Ripasa all along the period from May, 2003 to October, 2005;

(vii) observing the results concerning magnesium, one remarks that its concentration in the weak black liquor is higher than in the strong white liquor. This fact may be related to magnesium sulfate application before the pulp oxygen delignification stage and the later elimination of this element through the *dregs*.

No significant increase in magnesium concentration is observed at the points analyzed after the mill expansion. This fact may be related to the reduction in the virgin lime amount incorporated into the recovery system.

(viii) no alteration is observed in the profile of silicon concentration in the white and black liquors. However, an increase is observed in its concentration in the lime sludge. As mentioned above, the virgin lime used at the causticization plant is characterized as source of this element. The results suggest an increase in the concentration of this element in the calcium cycle;

(ix) it is observed that the results are consistent with what was proposed by Keitaanniemi and Virkola (1982) with regard to non-process elements accumulation in the calcium and sodium cycles.

CONCLUSÃO

A unidade industrial Ripasa tem operado com níveis aceitáveis de concentração dos NPEs. É importante ressaltar que mudanças das condições operacionais e de projeto da unidade industrial ocasionam modificações nas concentrações dos NPEs em todo o processo. Controlar os níveis desses elementos e manter um histórico das concentrações dos NPEs são de extrema importância. O acompanhamento desses valores permitirá que alterações no processo sejam realizadas de forma a minimizar ou evitar o surgimento de diversos problemas operacionais.

CONCLUSION

The industrial unit Ripasa has operated with acceptable levels of non-process elements concentration. It is important to stress that alterations in the operating and design conditions of the industrial unit lead to modifications in the NPEs concentrations in the whole process. A control of the levels of these elements and the achievement of a history of NPEs concentrations are extremely important. The follow-up of these values will allow changes in the process to be carried out so as to minimize or to prevent several operating problems from appearing.

BIBLIOGRAFIA / LITERATURE

- ADAMS, T.N.; TRAN, H. et. al.; *Kraft Recovery Boilers*; Tappi Press; Atlanta; 1997
- DQ-LAQI-AA-019 – Comunicação técnica IPT365/85 – “Análise quantitativa em licor negro por espectrometria de plasma e/ou espectrometria de absorção atômica”; Laboratório de Química Inorgânica IPT
- DQ-LAQI-VC-016 – “Determinação do teor de cloreto por volumetria” - Laboratório de Química Inorgânica IPT
- FREDERICK, W.; KRISHAN, R.; AYERS, R.; *Pirsonite deposits in green liquor processing*; Tappi Journal; February; 1990
- JARETUN, A.; ALY, G.; *Leaching of choride and potassium from electrostatic precipitator catch*; International Chemical Recovery Conference; 1998
- JEMAA, N.; et. al.; *Non-process elements in the Kraft cycle, part I: Sources, levels and process effects*; Pulp and Paper Canada; 1999;
- KEITAANNIEMI, O.; VIRKOLA, N.; *Amounts and behaviour of certain chemical elements in kraft pulp manufacture: result of a mill scale study*; Paperi ja Puu; 1978
- KEITAANNIEMI, O.; VIRKOLA, N.; *Undesirable elements in causticizing systems*; Tappi Journal; vol. 65; n°7; July 1982.
- MINDAY, M.; et. al.; *An overview of various strategies for balancing salt cake, chloride and potassium levels in an ECF kraft mill*; International Chemical Recovery Conference; 1998
- MONTANHESE, M.; CARVALHO, M. M. V.; PUIG, F. P.; *Green liquor filtration at Aracruz cellulose Mill: causticizing and effluent close-up, pilot plant and practical results*; International Chemical Recovery Conference; 1998.
- PARK, H.; ENGLEZOS, P.; *Precipitation conditions of aluminosilicate scales in the recovery cycle of kraft pulp mills*; Pulp and Paper Canada; 2001.
- POTGIETER, J.H.; POTGIETER S.S.; WAAL, D.; *An empirical study of factors influencing lime slaking – Part II: Lime constituents and water composition*; Water SA; Vol. 29; N° 2; April 2003; Disponível em <<http://www.wrc.org.za/publications/watersa/2003/april/vol29no2.asp>> .Acesso em 25 Set. 2004
- SACON, V.; VENTURA, J. W., HEINRICH, F.; *Balanço de metais e não metais numa fábrica de celulose Kraft – um conceito para circuito fechado*; 28° Congresso Anual de Celulose e Papel - ABTCP; 1995
- TRAN, H.; *How does a recovery boiler become plugged?*; Kraft Recovery Operations; Tappi Short Course Notes; 1990
- ULMGREN, P.; RÄDESTRÖM, R.; *The build-up of phosphorus in a kraft pulp mill and the precipitation of calcium phosphate from green and white liquors*; Journal of Pulp and Paper Science; vol. 23; n°2; February, 1997.
- WANNENMACHER, P. N.; et. al.; *The solubility of aluminosilicates in kraft green and white liquors*; International Chemical Recovery Conference; 1998