

Uma análise da eficiência do processo de lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira de recuperação para remoção de cloreto e potássio

An analysis of efficiency of the leaching process of ashes from the electrostatic precipitator in the recovery boiler for chloride and potassium removal

Autores/Authors: Daniel Moreira Saturnino,
Éder Domingos de Oliveira
e Marcelo Cardoso

OBSERVAÇÃO

Este trabalho complementa o artigo de SATURNINO, D.M.; OLIVEIRA, E.D.; CARDOSO, M.: *Avaliação da Solubilidade dos Sais Presentes nas Cinzas do Precipitador Eletrostático da Caldeira de Recuperação em Ensaio de Lixiviação - Evaluation of the solubility of the salt forming in ashes from electrostatic precipitator during leaching assays*; O Papel; 67 (2): 86-103; 2006.

Palavras-chave: Indústria de celulose, caldeira de recuperação, precipitador eletrostático, lixiviação, cloreto, potássio.

RESUMO

A presença dos íons cloreto e potássio é o principal fator da redução da temperatura de fusão das cinzas na caldeira de recuperação, o que provoca sérios problemas operacionais, tais como incrustações e corrosão nas tubulações, dificuldades na manutenção e diminuição da eficiência térmica das caldeiras. Estudos já realizados apontam a lixiviação da cinza do precipitador eletrostático como uma técnica simples e economicamente competitiva para a remoção desses elementos. De acordo com a literatura, pode-se alcançar, a princípio, uma remoção de 75% a 100% dos sais de cloreto e potássio das cinzas provenientes do precipitador eletrostático da caldeira, com perda de sulfato e carbonato de sódio (Na_2SO_4 e Na_2CO_3) da ordem de 10% a

NOTE

This work complements the article by: SATURNINO, D.M.; OLIVEIRA, E.D.; CARDOSO, M.; Avaliação da Solubilidade dos Sais Presentes nas Cinzas do Precipitador Eletrostático da Caldeira de Recuperação em Ensaio de Lixiviação - Evaluation of the solubility of the salt forming ashes from electrostatic precipitator during leaching assays; O Papel; 67 (2): 86-103; 2006.

Keywords: Pulp and paper plants, recovery boiler, electrostatic precipitator, leaching, chloride, potassium

SUMMARY

Presence of chloride and potassium ions is the main factor for the decrease of the melting temperature of ashes in the recovery boiler, provoking serious operational problems, such as scaling and corrosion in pipes resulting in maintenance difficulties and diminution in thermal efficiency of the boilers. Studies already point the ash leaching of the electrostatic precipitator as a simple and economic competitive technique for the removal of these elements. According to the literature, it can be attained, at first, a removal of around 75% to 100% of the chloride and potassium salts from ashes coming from the electrostatic precipitator of the boiler, with a loss of sulfate and

Referências dos autores/Authors' references:

Departamento de Engenharia Química/Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) - eder@deq.ufmg.br - mcardoso@deq.ufmg.br

30%. É importante ressaltar que na lixiviação das cinzas deseje-se a máxima solubilização de cloreto e potássio e a mínima de sulfato e carbonato de sódio, uma vez que estes são importantes para a obtenção do licor branco e suas extrações devem ser minimizadas. A implementação desta técnica vem sendo discutida e avaliada pelas indústrias de celulose em várias partes do mundo, porém, ainda sem uma conclusão efetiva a respeito da sua viabilidade. O presente trabalho tem por objetivo analisar a eficiência do processo de lixiviação das cinzas do precipitador eletrostático da caldeira para a remoção de cloreto e potássio. Com o intuito de estudar e investigar a remoção desses íons do processo de produção da celulose foram realizados ensaios de lixiviação em cinzas coletadas em três unidades industriais, denominadas, nesse trabalho, de Fábrica A, Fábrica B e Fábrica C. Foi também necessária a utilização de um modelo empírico termodinâmico que descrevesse o sistema em questão para melhor analisar o processo de lixiviação. O modelo termodinâmico empregado neste trabalho foi desenvolvido originalmente por Gilbert (1976). A descrição deste modelo, sua utilização e validação encontram-se nos trabalhos de Saturnino (2003) e Saturnino *et al.* (2006). De posse deste modelo, foi possível estabelecer inferências para explicar os comportamentos observados nos ensaios das cinzas das três unidades industriais e, assim, analisar os parâmetros que influenciam o processo de lixiviação das cinzas.

INTRODUÇÃO

No processo de lixiviação da cinza do precipitador eletrostático da caldeira, a cinza do precipitador é transportada para um tanque de lixiviação no qual é dissolvida em água quente para formar uma solução que contém, aproximadamente, 30% de sólidos dissolvidos. A partir daí, uma bomba, que também tem função de agitador, envia a solução do tanque de lixiviação para um cristalizador.

O cristalizador opera a aproximadamente 70°C e 250mmHg, vácuo que é gerado por um ejetor de vapor. Este cristalizador tem como funções evaporar a água da solução de cinza, cristalizar sulfato de sódio e concentrar todas as outras espécies químicas desta solução. Uma bomba envia a lama do cristalizador para um filtro tipo tambor rotativo a vácuo. O filtro remove os sais do sistema e os descarrega no tanque de recuperação de sulfatos, onde são misturados com o licor negro forte e novamente alimentados à caldeira. Uma porção do filtrado é descartada e o remanescente retorna ao cristalizador.

Este processo também utiliza a diferença de solubilidade dos sais que contém cloro perante o sulfato para a extração dos íons indesejados e representa um aprimoramento em relação ao simples descarte das cinzas, Jaretun e Aly (1998). Este aprimoramento é devido ao cuidado tomado no controle do processo de cristalização. Entretanto, o processo ainda apresenta deficiências e, às vezes, são constatadas baixas remoções de potássio, o que compromete a eficácia do

sodium carbonate (Na_2SO_4) and (Na_2CO_3) of around 10% to 30%. It is important to stress that in the ashes leaching it is expected a maximum solubilization of chloride and potassium and a minimum of sulfate and sodium carbonate, once they are important for the production of white liquor and its extractions should be minimized. Pulp and paper industries all over the world have been discussing and evaluating the performance of this technique, however, without an effective conclusion concerning its feasibility. The aim of the present work is to analyze the efficiency of the leaching process of recovery boiler electrostatic precipitator ashes for the removal of chloride and potassium. With the intention of studying and investigating these ions in the process of pulp production, leaching assays in ashes collected in three industrial units were performed, called in this work as: Plant A, Plant B and Plant C. It was also necessary the implementation of a thermodynamic empiric model that would describe the system in question to better analyze the leaching process. The thermodynamic model used in this work was originally developed by Gilbert (1976). The description of this model, its use and validation can be found in Saturnino's works (2003) and Saturnino *et al.* (2006). In possession of this model, it was possible to establish inferences to explain the behavior observed in the ashes assays of the three industrial units, and thus, determine the parameters that influence the leaching process of ashes.

INTRODUCTION

In the leaching process of ashes from the electrostatic precipitator of the boiler, ashes are transported to a leach tank and dissolved in hot water to form a solution which contains about 30% of dissolved solids. From there, a pump, which also works as agitator, sends the solution from the leach tank to a crystallizer.

The crystallizer operates at approximately 70°C (158°F) and 250mmHg — the vacuum being generated by a steam ejector. This crystallizer has as functions: (i) to evaporate the water in the ash solution; (ii) to crystallize sodium sulfate and (iii) to concentrate all the other chemical species in this solution. A pump sends mud from it to a vacuum rotating drum type filter which removes the salts from the system and dumps them in the sulfate recovery tank where they are mixed with the strong black liquor and again fed in the boiler. A portion of the filtrate is discarded and the remaining returns to the crystallizer.

This technique also uses the difference in solubility of salts that have chloride before sulfate for the withdrawal of unwanted ions and represents an improvement concerning the simple discard of ashes, Jaretun and Aly (1998). This gain is due to the care taken in reference to the control in the crystallization process. However, it

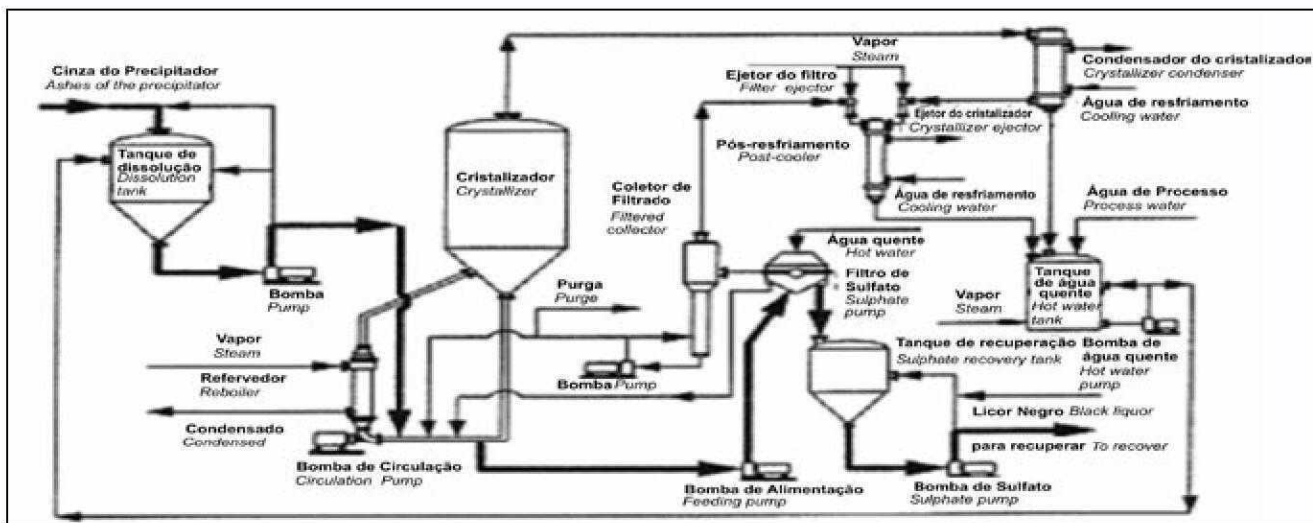


Figura 1 – Processo de lixiviação da Cinza do Precipitador, Minday *et al.* (1998)

Figure 1. Leaching process of ashes from the electrostatic precipitator, Minday *et al.* (1998)

processo já que este íon retornaria ao ciclo de recuperação, Minday *et al.* (1998). O fluxograma do processo é mostrado na Figura 1.

A partir dos dados da literatura verifica-se que são cinco os sais principais que compõem as cinzas do precipitador eletrostático: sulfato de sódio (Na_2SO_4), carbonato de sódio (Na_2CO_3), cloreto de sódio (NaCl), sulfato de potássio (K_2SO_4) e cloreto de potássio (KCl), Adams *et al.* (1997).

A eficiência de um processo de lixiviação, como apresentado anteriormente e ilustrado na Figura 1, depende da solubilidade destes sais em função da temperatura e concentração de sólidos. Sendo assim, o presente trabalho tem por objetivo analisar a solubilidade dos sais presentes nas cinzas do precipitador eletrostático no processo de lixiviação com água. Com essa análise pretende-se explicar as diferenças existentes na eficiência do processo de lixiviação em cinzas de três unidades industriais brasileiras.

Tendo isso em vista, o presente estudo concentra-se nas seguintes etapas: (i) obtenção de dados experimentais das solubilidades dos sais presentes nas cinzas através de ensaios de lixiviação; (ii) determinação das solubilidades dos sais utilizando um modelo empírico termodinâmico e (iii) comparação dos dados experimentais com os resultados do modelo. Esta comparação permite estabelecer inferências para explicar os comportamentos observados nos ensaios das cinzas das três unidades industriais e, assim, analisar e identificar as principais variáveis que influenciam o processo de lixiviação.

O modelo empírico termodinâmico empregado neste trabalho foi desenvolvido originalmente por Gilbert (1976) para descrever o comportamento de fases do sistema químico $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{S}^{2-} - \text{OH}^-$, em meio aquoso. A descrição do modelo, sua adaptação ao sistema em questão, utilização e validação encontram-se nos trabalhos de Saturnino (2003) e Saturnino *et al.* (2006).

still presents deficiencies and, sometimes, reductions in the extraction of potassium are verified, decreasing the efficiency of the process, once this ion would return to the recovery cycle, Minday et al. (1998). The fluxogram of the process is shown in Figure 1.

From the literature data, it is verified that the main salts which compose the ashes from the electrostatic precipitator are five: sodium sulfate (Na_2SO_4), sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium chloride (NaCl), potassium sulfate (K_2SO_4) and potassium chloride (KCl), Adams et al. (1997).

The efficiency of a leaching process, as previously presented and indicated in Figure 1, depends on the solubility of these salts in function of the temperature and concentration of solids. Therefore, the goal of the present work is to analyze the solubility of the salts available in the ashes of the electrostatic precipitator in the leaching process with water. This analysis is intended to explain the differences in the efficiency of the leaching process to treat ashes from three Brazilian industrial units.

Having this in mind, the present study concentrates in the following steps: (i) obtainment of experimental data in the solubility of the salts present in the ashes through leaching assays; (ii) determination of the solubility of salts by employing a thermodynamic empiric model, and (iii) comparison of experimental data with the model predictions. This comparison enables the establishment of inferences in order to explain the experimental results observed in the tests with the ashes collected in the three industrial units, and, thereby, identify the main variables that influence the leaching process.

The thermodynamic empiric model used in this work was originally developed by Gilbert (1976) to describe the phase equilibrium in the aqueous system: $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-} -$

A expressão matemática utilizada para determinar a solubilidade dos sais consiste de um polinômio de terceiro grau contendo as variáveis independentes de temperatura, alcalinidade (concentração de hidróxido mais sulfeto em equivalentes) e razão molar de potássio entre os cátions $[K/(K+Na)]$, além das variáveis compostas a partir das concentrações dos outros componentes em solução.

Através das equações do modelo geram-se curvas de solubilidade para o sistema, obtendo as composições das fases sólidas e da fase líquida. Com a composição das fases sólidas são identificadas e quantificadas as possíveis fases sólidas que podem ser formadas no sistema, tais como: burqueíta ($2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$), sulfato de sódio (Na_2SO_4), glassiterita ($3K_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$), sulfato de potássio (K_2SO_4), carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de sódio e potássio ($KNaCO_3$), carbonato de potássio hidratado ($K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$), cloreto de sódio ($NaCl$) e cloreto de potássio (KCl). Através do modelo podem-se estimar as quantidades de potássio, sódio e cloreto para o sistema em questão, como também para o carbonato e para o sulfato. A comparação das predições do modelo com resultados experimentais obtidos nos ensaios de lixiviação permitem compreender melhor o processo de lixiviação.

METODOLOGIA

No processo de lixiviação das cinzas com utilização de água quente, a eficiência da extração é medida pela relação entre a massa dos sais solubilizados e a dos íons extraídos em relação à massa inicial destes componentes nas cinzas. Os sais Na_2SO_4 e Na_2CO_3 são importantes para a obtenção do licor branco e devem ter sua extração minimizada. Já os sais que contêm cloreto e potássio, tais como KCl , $NaCl$ e K_2SO_4 , são prejudiciais e devem ter a máxima remoção possível.

Com o intuito de estudar e investigar a remoção dos íons cloreto e potássio do processo de produção da celulose, a parte experimental deste trabalho foi dividida nas seguintes etapas: coleta das cinzas industriais; preparação das amostras para os ensaios de lixiviação; planejamento dos experimentos de lixiviação; testes de lixiviação das cinzas e análise química das cinzas e da lixívia.

Realizaram-se coletas de cinzas industriais durante visitas técnicas às fábricas e também por remessas pelo pessoal técnico das empresas interessadas. Todas as amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos e armazenadas a temperatura ambiente. As cinzas utilizadas no presente trabalho procederam de três unidades industriais denominadas, neste trabalho, de Fábrica A, Fábrica B e Fábrica C.

As cinzas dessas unidades industriais passaram por processo de homogeneização segundo norma ISO 3082, que consiste, basicamente, em moagem manual sistemática de todo o material; agrupamento da massa de cinza em forma de cone; espalhamento deste cone em forma de anel; repetição das duas etapas anteriores por 4 vezes.

$SO_4^{2-} - S^{2-} - OH^-$. The description of the model, its adaptation to the system in question, use and validation are found in Saturnino's works (2003) and Saturnino et al. (2006).

The mathematical expression used to find out the solubility of salts consists of a third degree polynomial containing the independent variables: temperature, alkalinity (concentration of hydroxide plus sulfide in equivalent-gram) and the molar ratio of potassium to the total mole number of cations $[K/(K+Na)]$; besides the variables composed from the concentration of other components in the solution.

Based on the model equations, curves of solubility are generated for the system, obtaining the compositions in the solid phases and in the liquid phases. With the composition of the solid phases, it is identified and quantified the possible solid phases which can be formed in the system, such as burkeite ($2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$), sodium sulfate (Na_2SO_4), glasserite ($3K_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$), potassium sulfate (K_2SO_4), sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium and potassium carbonate ($KNaCO_3$), potassium carbonate hydrate ($K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$), sodium chloride ($NaCl$) and potassium chloride (KCl). Through the model, it can be estimated the amount of potassium, sodium, carbonate, sulfate, and chloride for the system under investigation. The comparison of the model predictions with experimental results obtained in the leaching assays allows us to better understand the leaching process.

METHODOLOGY

In the leaching process of ashes using warm water, the extraction efficiency is measured by the relation between the mass of the dissolved salts, and the ions extracted, regarding the initial mass of the ashes. The salts Na_2SO_4 and Na_2CO_3 are important for the production of white liquor and should have their extraction minimized. As for the salts that have chloride and potassium, such as KCl , $NaCl$ and K_2SO_4 , they should have the maximum possible removal.

With the intention of studying the removal of chloride and potassium ions from the process of cellulose production, the experimental part of this work was, therefore, divided in the following steps: collection of industrial ashes; preparation of samples for leaching assays; planning of leaching tests; leaching assays of ashes and chemical analysis of ashes and leach.

Collection of industrial ashes were conducted during technical visits to the plants and also by shipment sent by the technical personnel. All the samples were packed in plastic containers and stored at room temperature. The ashes used in the present work came from three industrial units, named in this work as Plant A, Plant B and Plant C.

The ashes from the industrial units went through a homogenizing process in conformity with ISO standard

Os ensaios de lixiviação foram realizados em reator de vidro borossilicato imerso em banho de água termostaticado. As condições de lixiviação estudadas ocorreram em três níveis de temperatura (55; 65 e 75°C) e concentração cinza/água de (0,6; 1,0 e 1,4 kg/L). É importante ressaltar que todos os ensaios foram realizados em 15 minutos, tempo suficiente para atingir o equilíbrio de fases no sistema, Saturnino (2003). As cinzas foram aquecidas previamente, a fim de reproduzir com maior fidelidade o processo real. Efetuou-se o monitoramento da temperatura, assim como a agitação vigorosa da polpa (300 RPM), durante todo o experimento. Ao final do ensaio filtrou-se a polpa a vácuo e amostras da solução foram retiradas para análise química.

Na análise química dos íons utilizaram-se métodos analíticos distintos. Para potássio e sódio, utilizou-se a espectrofotometria de absorção atômica; para cloreto e carbonato, a titulação com cloreto de prata e ácido clorídrico, respectivamente. Já a concentração de sulfato foi determinada por balanço de massa e espectrofotometria de absorção molecular. É importante ressaltar que as fases sólidas presentes no sistema após os ensaios de lixiviação foram também analisadas por meio de difratometria de raios X. Após a obtenção dos dados experimentais determinaram-se as solubilidades dos sais utilizando o modelo termodinâmico (conforme apresentado anteriormente) e os dados do modelo foram comparados com os resultados experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização química das cinzas

A caracterização química das cinzas provenientes das três unidades industriais consistiu na análise quantitativa dos sais presentes, bem como os íons que os compõem. Concluídos os testes de caracterização, que serão utilizados como ponto de referência para os experimentos de extração, chegou-se aos resultados mostrados na Tabela 1 para os íons e na Tabela 2 para os sais.

3082, which mainly consists of manual systematic grinding of all the material; grouping of the of ashes in the form of a cone; spreading of this cone in the shape of a ring; repetition of the two previous steps four times.

The leaching assays were performed in a glass reactor, immersed in a thermostatically controlled water bath. The leaching tests were performed in three levels of temperature (55; 65 and 75°C) and ratio of ash to water (0,6; 1,0 e 1,4 kg/L). It is important to emphasize that all the assays were performed in 15 minutes, which is a sufficient time to achieve the phase equilibrium in the process, Saturnino (2003). The ashes were previously heated; with the purpose to reflect the real process. The monitoring of the temperature was performed, along with vigorous agitation of the pulp (300 RPM), during the experiments. At the completion of the test, the pulp was vacuum filtered and samples of the solution were taken for chemical analysis.

For assessment of ion concentration, different analytical methods were employed. For potassium and sodium: atomic absorption spectrophotometry; for chloride and carbonate: titration with silver chloride and hydrochloric acid, respectively. The concentration of sulfate was determined by a material balance and molecular absorption spectrophotometry. It is important to stress that the solid phases present in the system after the leach assays were also determined by X ray diffractometry.

After obtaining the experimental data, the solubility of salts was determined by means of the thermodynamic model (as mentioned previously) and compared to the experimental results.

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical characterization of the ashes

The chemical composition of the three industrial ashes is summarized in Table 1 in terms of ions and Table 2 for salts.

Tabela 1. Composição das cinzas - industriais / Table 1 – Composition of the industrial ashes

| Elementos Elements | Fábrica A (% em massa) Plant A (wt %) | Fábrica B (% em massa) Plant B (wt %) | Fábrica C (% em massa) Plant C (wt %) |
|-----------------------|--|--|--|
| Sódio / Sodium | 30,44 | 29,08 | 23,95 |
| Potássio / Potassium | 5,89 | 10,13 | 15,72 |
| Cloreto / Chloride | 10,32 | 17,93 | 19,42 |
| Carbonato / Carbonate | 0,14 | 3,82 | 0,71 |
| Sulfato / Sulfate | 53,21 | 39,04 | 40,20 |
| Total / Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Resultados da lixiviação das cinzas das três fábricas

A Tabela 2 apresenta os resultados dos ensaios de lixiviação e as faixas de extração previstas pelo modelo termodinâmico para as três cinzas industriais.

Em geral, nos ensaios de lixiviação das cinzas das três unidades industriais a temperatura exerce uma influência menos significativa na extração dos íons do que a concentração de sólidos, visto que há patamares distintos para cada faixa de concentração avaliada. Pode-se observar, também, que os níveis mais baixos de extração dos íons situam-se em concentrações de sólidos mais altas.

A extração do potássio é alta, de 60 a 100%, para a fábrica A, e bem mais baixa, de 25% a 75%, para as fábricas B e C. A diferença de comportamento da fábrica A em relação às duas outras fábricas é explicada pelo modelo termodinâmico. Através do diagrama das fases sólidas e das curvas de solubilidade, Saturnino *et al.* (2006), nota-se que não há formação de sólidos contendo potássio, isto é, há uma remoção de potássio de 100%. Já para as fábricas B e C os diagramas de fase indicam a formação de glassiterita ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) para ambas as unidades, logo, a extração de potássio será inferior a 100%. Para o cloreto, os ensaios apresentaram valores de extração altos, cerca de 85% em média, havendo, assim, bom desempenho para a remoção deste íon. Observa-se que, em geral, há concordância entre os valores experimentais e os valores do modelo.

Quanto ao carbonato, observou-se uma extração de 55% a 90% para a fábrica A e de 10% a 30% para a fábrica C, o que é muito diferente dos 100% previstos pelo modelo. Deve-se salientar, porém, que a composição inicial das cinzas das fábricas A e B possui apenas 0,14% e 0,71% de carbonato, o que gera uma grande modificação da porcentagem de extração com pequenas alterações nas amostragens e nos procedimentos de análises químicas.

As análises de raios X das fases sólidas obtidas na lixiviação mostram a presença de cloreto de sódio e sulfato de sódio para a fábrica A; cloreto de sódio, sulfato de sódio, burqueíta e glassiterita para a fábrica B e cloreto de sódio, sulfato de sódio e glassiterita para a fábrica C. A presença de sais de carbonato não foi constatada nas fábricas A e C, isso se deve, provavelmente, à baixa concentração existente nessas cinzas. Estes resultados condizem com o previsto pelo modelo termodinâmico, visto que a cinza da fábrica B está próxima da transição entre as regiões de estabilidade da burqueíta e glassiterita, sendo, portanto, esperada a existência das duas fases sólidas. As fases encontradas nas fábricas A e C também concordam com o esperado a partir do diagrama de fases sólidas, Saturnino *et al.* (2006).

Avaliação do desempenho do processo de lixiviação na redução dos teores de cloreto e potássio nas cinzas das três fábricas

Segundo Tran (1986), dois parâmetros precisam ser avaliados para se obter conclusões quanto aos problemas que a

Results of the leaching of ashes from the industrial plants

Table 2 presents the results of the leaching tests and prognoses by the thermodynamic model for the three industrial ashes (extraction ranges). It can be noticed that, as a rule, the temperature exerts a less meaningful influence in the ion extraction than the concentration of solids. It can be further observed that the lower levels of ion extraction are found under conditions of higher concentration of solids.

The potassium extraction is high for Plant A (60-100%) and lower for plants B and C (25-75%). The discrepancy in results for Plant A in comparison to the other two mills is explained by the thermodynamic model. From the solid phase diagrams and the solubility curves, Saturnino *et al.* (2006), it is noticed that there is no formation of solids containing potassium, that is, it is expected a complete removal of potassium. For plants B and C, it can be verified in the phase diagrams the formation of glasserite ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$); therefore, the potassium extraction will be inferior to 100%. For chloride, the assays presented high value of extraction, around 85% on average, displaying a good performance for the removal of this ion. It is observed that, in general, there is an agreement between experimental values and those predicted by the model.

Concerning carbonate, it was observed an extraction of 55-90% for plant A and 10-30% for plant C, being smaller than the prediction of the model (100%). However, it should be highlighted that the initial composition of ashes from plants A and B have only 0,14% and 0,71% of carbonate, which can result in a significant modification in the percentage of ion extraction due to little changes in sampling or chemical analysis procedures.

The X-ray analysis of the solid phases obtained from the leaching experiments show the existence of sodium chloride and sodium sulfate for plant A; sodium chloride, sodium sulfate, burkeite and glasserite for plant B and sodium chloride, sodium sulfate, and glasserite for plant C. The presence of carbonate salts were not verified in plants A and C. This is probably due to the low concentration of this ion in these ashes. These outcomes are consistent with the predictions of the thermodynamic model due to the fact that the ash in plant B displays a composition close to that of transition between the burkeite and glasserite formation regions. Therefore, it is expected the existence of two solid phases. The phases found in plants A and C are also in accord with the ones expected from the solid phase diagrams, Saturnino *et al.* (2006).

Performance evaluation of the leaching process for reduction of chloride and potassium contents

The performance of leaching to remove chloride and potassium from the industrial ashes can also be examined

presença dos íons cloreto e potássio pode causar na caldeira de recuperação. Estes dois parâmetros representam, respectivamente, a porcentagem das razões molares $[K/(K+Na)]$ e $[Cl/(K+Na)]$ em relação ao número de moles totais de íons que se formam com a dissolução completa das cinzas. A partir da composição das cinzas antes e depois do processo de lixiviação obteve-se a fração de $[K/(K+Na)]$ e $[Cl/(K+Na)]$ para as três fábricas, Tabela 3.

De acordo com a Tabela 3, nota-se claramente que ocorreu diminuição significativa dos teores de cloreto nas cinzas após a lixiviação, o que é bom indício para a implantação do processo. Já o teor de potássio tem redução sensível para a cinza da Fábrica A. Para as cinzas da Fábrica B e Fábrica C, porém, esta redução não foi observada, praticamente mantendo-se para a primeira e com um acréscimo para a segunda. Este fenômeno é devido à precipitação da glassiterita, que reduziu muito a extração do potássio e praticamente não evitou perdas de sódio e outros íons.

Avaliando-se, então, os parâmetros citados, nota-se que a composição das cinzas deve ser analisada previamente antes de se utilizar o sistema de lixiviação para determinar quais são as possíveis fases sólidas obtidas no processo de lixiviação, as quais serão misturadas ao licor negro. O fator

by evaluating the modification of potassium and chloride molar ratios ($[K/(K+Na)]$ and $[Cl/(K+Na)]$), respectively, before and after the leaching assays. The changes in these two parameters further indicate if the leaching operation has been capable to purge these non-process elements. Table 3 displays values of $[K/(K+Na)]$ and $[Cl/(K+Na)]$ before and after leaching the industrial ashes. The values after leaching were obtained from leaching tests with ash concentration of 1.4 kg/L since the losses of sodium, carbonate, and sulfate are lower under such operation condition.

It is shown that there was a significant decrease in the chloride content in the ashes after leaching, which is a good evidence for the implementation of the process. As for the content of potassium, there was a reasonable reduction for the ashes from Plant A. However, for the ashes in Plant B and Plant C, this decrease was not observed, even having an increase for the latter. This phenomenon is due to the precipitation of glasserite, which reduces the extraction of potassium and does not avoid losses of sodium and other ions.

It can be inferred that the ash composition should be previously analyzed before applying the leaching process

Tabela 2. Extração dos íons potássio, cloreto, carbonato, sulfato e sódio das cinzas das três unidades industriais: Fábrica A, Fábrica B e Fábrica C / Table 2. Extraction of potassium, chloride, carbonate, sulfate and sodium ions from ashes of three industrial units, Plant A, Plant B, and Plant C

| Elementos <i>Elements</i> | Fábrica A / <i>Plant A</i> | | Fábrica B / <i>Plant B</i> | | Fábrica C / <i>Plant C</i> | |
|------------------------------|---|------------------------|---|------------------------|---|------------------------|
| | Ensaio de lixiviação <i>Leaching assay</i> | Modelo <i>Model</i> | Ensaio de lixiviação <i>Leaching assay</i> | Modelo <i>Model</i> | Ensaio de lixiviação <i>Leaching assay</i> | Modelo <i>Model</i> |
| Potássio / <i>Potassium</i> | 60-100% | 100% | 26 – 74% | 27 – 67% | 37 – 67% | 13 – 35% |
| Cloreto / <i>Chloride</i> | 60 – 90% | 100% | 65 – 90% | 75 – 100% | 75 – 100% | 75 – 100% |
| Carbonato / <i>Carbonate</i> | 55 – 90% | 100% | 5 – 10% | 1-5% | 10 – 30% | 100% |
| Sulfato / <i>Sulfate</i> | 5 – 40% | 8-25% | 5 – 35% | 10 – 30% | 10 – 25% | 10 – 23% |
| Sódio / <i>Sodium</i> | 10 – 40% | 18-30% | 30 – 60% | 32 – 50% | 30 – 65% | 20 – 35% |

Tabela 3. Razões molares de cloreto e potássio, em % mol, antes e após (ensaios na concentração de 1,4 kg/L de cinzas) a lixiviação / Table 3. Potassium and Chloride molar ratios before and after leaching

| Condição / <i>Condition</i> | Razões / <i>Ration</i> | Fábrica A / <i>Plant A</i> | Fábrica B / <i>Plant B</i> | Fábrica C / <i>Plant C</i> |
|---|------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Antes da lixiviação <i>Before leaching</i> | $[K/(K+Na)]$ | 0,102 | 0,170 | 0,279 |
| | $[Cl/(K+Na)]$ | 0,197 | 0,332 | 0,379 |
| Após a lixiviação <i>After leaching</i> | $[K/(K+Na)]$ | 0,048 | 0,178 | 0,258 |
| | $[Cl/(K+Na)]$ | 0,093 | 0,164 | 0,139 |

determinante, neste caso, é a fração molar $[K/(K+Na)]$, pois essa determina a composição das fases sólidas, Saturnino *et al.* (2006). Assim, se o nosso objetivo é a remoção de potássio deve-se manter o valor da razão $[K/(K+Na)]$ abaixo de 0,166, uma vez que nesta composição o processo de lixiviação gerará sólidos isentos de potássio.

Observando-se então as cinzas estudadas, pode-se concluir que a cinza da Fábrica A já estaria adequada quanto a este parâmetro, visto que possui teor inferior ao limite citado. Isto pode ser confirmado ao se observar que as extrações de potássio verificadas em tal cinza sempre foram próximas a 100%. Porém, para a cinza da Fábrica B e da Fábrica C é necessário corrigir estas concentrações iniciais para que ocorra remoção significativa do potássio.

No processo de produção, faz-se a reposição dos químicos perdidos por meio da adição de Na_2SO_4 ao licor negro. A adição de sulfato de sódio na cinza, antes do sistema de lixiviação, permite a alteração da composição das cinzas de forma a se atingir o nível de potássio desejado e, simultaneamente, promover a reposição de químicos. A partir daí, a cinza estaria adequada para ser submetida ao processo de lixiviação.

Para melhorar a eficiência de remoção do cloreto se faz necessária uma avaliação mais cuidadosa. Desta forma, precisa-se da fração molar $[K/(K+Na)]$ e das curvas de solubilidade apresentadas para os ânions com o fim de se determinar as condições de temperatura e concentração mais apropriadas para que o ensaio de lixiviação seja efetuado.

Determinada a razão molar $[K/(K+Na)]$ da cinza que se quer lixiviar, caso se deseje que a extração de cloreto seja a maior possível sem se importar com as possíveis perdas dos íons desejáveis, deve-se, então, a partir das curvas de solubilidade, determinar a temperatura de operação e concentração de cloreto na lixívia que permitam a remoção de todo o cloreto presente. Neste caso, a concentração limite de operação é a concentração de saturação do cloreto no sistema. Operacionalmente, concentrações inferiores podem vir a ser utilizadas para garantir a completa solubilização do cloreto. Esta condição é preferível porque, conforme verificado nos ensaios experimentais, maiores concentrações no processo de lixiviação significam maior seletividade no processo, porém menores extrações. Assim, para se obter maiores extrações é mais indicado trabalhar com a solução insaturada. A temperatura escolhida é, normalmente, a maior possível devido à solubilidade do cloreto ser diretamente proporcional à temperatura. Contudo, caso seja considerado conveniente, outras temperaturas podem ser utilizadas desde que os níveis de extração sejam considerados suficientes para a unidade industrial. É importante ressaltar que nas condições de máxima extração de cloreto tem-se, normalmente, perda de outros compostos, pois, embora este ânion apresente concentração de saturação muito alta, a solubilidade dos demais compostos não é completamente nula.

*in order to determine which solid phases will be obtained in the leaching process and which ions will be mixed to the black liquor. The determining factor in this situation is the molar fraction $[K/(K+Na)]$ because it determines the composition of the solid phases, Saturnino *et al.* (2006). Therefore, if our objective is the removal of potassium, the value of the ratio $[K/(K+Na)]$ should be kept below 0.166, since, in this case, the leaching process will generate solids free of this element.*

On the basis of the composition of the industrial ashes, it can be inferred that the ashes from Plant A are adequate regarding this parameter, due to the fact that they have an inferior content than the mentioned limit. This is supported by noticing that the potassium extractions from such ashes were always around 100%. However, for the ashes from Plant B and Plant C, it is necessary to correct these initial concentrations in order to improve the removal of potassium in a substantial way.

In the production process, the reposition of lost chemicals is made by adding Na_2SO_4 to the black liquor. The inclusion of this compound to the ashes, before the leaching system, allows the change of the composition of the ashes in a way to reach the desired level of potassium and to simultaneously promote the reposition of chemicals. From there, the ashes would be adequate to be submitted to the leaching process.

In order to improve the effectiveness in the removal of chloride, a more careful evaluation is needed. So, the molar fraction $[K/(K+Na)]$ is necessary and the curves of solubility presented for the anions for the purpose of determining the temperature condition and the most appropriate concentration so that the leaching assay is performed.

Once the molar ratio $[K/(K+Na)]$ of the ashes intended to be leached is determined, in case the desired extraction of chloride is the maximum possible (without being concerned with the possible losses of process ions) there should be determined the operation temperature and concentration of chloride in the leach which allows the removal of all the chlorides present in the ashes. In this case, the limiting concentration to the operation is the concentration of chloride at saturation. Operationally, inferior concentrations might come to be used in order to guarantee the complete dissolution of the chloride. This condition is preferable because, as indicated by the experimental results, higher concentrations in the leaching process mean higher selectivity in the process, but smaller extractions. Thus, in order to obtain higher extraction, it is recommended to work with unsaturated solutions. The chosen temperature is usually the highest possible since the solubility of chloride is directly proportional to the temperature. However, in case it is considered convenient, other temperatures can be used as

Caso se opte por operar o processo de lixiviação de forma a se minimizar a perda dos compostos desejáveis ao processo, será necessário trabalhar em condições de menor extração de cloreto, possivelmente sem sua extração completa. Desta forma, uma vez definida a razão molar $[K/(K+Na)]$, a concentração de operação do processo de lixiviação será a que proporcione máxima saturação do cloreto (componente mais solúvel do sistema) ou a que sature o composto presente em menor quantidade. A aplicação de temperaturas elevadas é também recomendada, neste tipo de operação, visto que as solubilidades do sulfato e carbonato diminuem à medida que se aumenta a temperatura, em oposição ao comportamento observado para o cloreto. Além disso, temperaturas maiores facilitam os processos de transferência de massa e permitem que o equilíbrio de fases seja atingido mais rapidamente.

Definidas as alternativas para melhoria dos ensaios de lixiviação, procedeu-se aos cálculos necessários para se efetuar um ensaio com a cinza da Fábrica B, a fim de se verificar a eficácia do procedimento proposto com base no modelo e resultados experimentais. A cinza da Fábrica B foi escolhida devido à necessidade de correção de seu teor de potássio e porque a extração de cloreto obtida da mesma não foi tão significativa quanto a das demais cinzas.

Para a realização de um ensaio com a cinza da Fábrica B, fez-se necessário, inicialmente, corrigir o teor de potássio existente na cinza, já que sua fração $[K/(K+Na)]$ de 0,1704 apontava uma região de formação de glassiterita (diagrama de fases sólidas). Desta forma, foi adicionado sulfato de sódio (Na_2SO_4) à cinza no intuito de se modificar esta situação. Foi escolhido, então, o novo patamar de $[K/(K+Na)]$ para a cinza da Fábrica B como sendo de valor de 0,1. A seleção deste valor se deve ao fato de ser um teor distante da região de transição entre a burqueíta e a glassiterita. Além disso, representa um valor próximo ao da Fábrica A, para a qual se tem calculado a solubilidade dos diversos íons ao se atingir o estado de equilíbrio.

A Tabela 4 apresenta a quantidade de sódio e potássio presentes nas cinzas da Fábrica B. Com base nestes valores deve-se adicionar 76,19g de sulfato de sódio a cada 100g

long as the extraction levels are considered adequate for the industrial unit. It is important to stress that normally, in situations of maximum extraction of chloride, there is a loss of other compounds. Despite this anion presents a very high concentration of saturation, the solubility of the other compound is not completely null.

In case the option is to systematically operate the leaching process in such a way to minimize the loss of process compounds, it will be necessary to work in conditions of smaller extraction of chloride, possibly without its complete removal. Thus, once the molar ratio $[K/(K+Na)]$ is defined, the concentration of the operation of the leaching process will be one that provides the maximum chloride saturation (most soluble component in the system) or the one that saturates the compound present in smallest amount. The use of high temperatures is further recommended in this kind of operation since the solubility of sulfate and carbonate decreases as the temperature increases, in opposite to the behavior observed for the chloride. Besides, higher temperatures facilitate the mass transfer processes and allow that the equilibrium be reached more quickly.

Once the options for the improvement of the leaching process were defined, the necessary calculations were made in order to perform an experiment with the ashes from Plant B, in order to verify the effectiveness of the designed procedure based in the experimental and model results. The ashes from Plant B were chosen due to the necessity of correcting its potassium content and because the withdrawal of chloride was not as high as for the other ashes.

The potassium fraction of Plant B ashes (0.1704) and solid phase diagrams indicate that occur the formation of glasserite during their leaching treatment. Thus, sodium sulfate (Na_2SO_4) was added in order to change this situation. It was chosen to fix the value of $[K/(K+Na)]$ as being 0.1. This choice is because this value is far from the transition region between burkeite and glasserite. Besides, it represents a value close to that of Plant A ashes,

Tabela 4, Composição da Cinza da Fábrica B / Table 4. Composition of Plant B ashes

| Elementos / Elements | Composição antiga (% em massa) Old Composition (% in mass) | Composição corrigida (% em massa) Corrected Composition (% in mass) |
|-----------------------|---|--|
| Sódio / Sodium | 29,08 | 30,51 |
| Potássio / Potassium | 10,13 | 5,75 |
| Cloreto / Chloride | 17,93 | 10,18 |
| Carbonato / Carbonate | 3,82 | 2,17 |
| Sulfato / Sulfate | 39,04 | 51,40 |

destas cinzas para se alterar a razão molar de potássio, $[K/(K+Na)]$, de seu valor original para aquele desejado (0,1). A nova composição da cinza da Fábrica B, após a diminuição de seu teor de potássio por adição de sulfato de sódio, é apresentada na Tabela 4.

Assumindo que os diversos ânions formados durante a lixiviação das cinzas da Fábrica B apresentarão um comportamento de solubilidade conforme estabelecido nas curvas de solubilidade para cloreto e sulfato, pode-se determinar a concentração máxima em solução de cada um destes. Além disso, admitindo-se que as fases sólidas formadas serão aquelas descritas pelo diagrama de fases sólidas, é possível prever o equilíbrio de fases sólido-líquido estabelecido durante o processo de lixiviação das cinzas da Fábrica B, com razão molar $[K/(K+Na)]$ igual a 0,1. Desde que altas temperaturas favorecem a extração de cloreto das cinzas em detrimento de sulfato e carbonato, adotou-se a temperatura de 75°C para o ensaio de lixiviação das cinzas modificadas. Deste modo, a solubilidade esperada para os ânions cloreto, carbonato e sulfato, bem como as fases sólidas a serem formadas, são mostradas na Tabela 5. É importante ressaltar que não se espera a formação de glassiterita nestas condições de operação.

for which it has been determined the solubility of the ions.

Table 4 exhibits the amount of sodium and potassium presents in the ashes of Plant B. Taking them as a basis, 76.19g of sodium sulfate must be added to each 100g of these ashes to change the potassium molar fraction $[K/(K+Na)]$ from its original value to 0.1. The new composition of Plant B ashes is presented in Table 4.

Assuming that the several ions formed during the leaching of the ashes will present a solubility behavior in conformity to the established by the model, one can calculate the maximum concentration in solution for each of them. Additionally, admitting that the solids precipitated will have the composition in accord of the solid phase diagrams, it is possible to predict the equilibrium condition established during the leaching process, with molar ratio $[K/(K+Na)]$ equals to 0.1. Since high temperatures favor the extraction of chloride in detriment to sulfate and carbonate, the temperature of 75°C was adopted for the leaching assay of the modified ashes. The expected solubility for the anions chloride, carbonate and sulfate, and the solid phases to be formed, are shown in Table 5. It is important to emphasize that the formation of glasser-

Tabela 5. Ânions e fases sólidas presentes no ensaio de lixiviação a 75°C / Table 5. Anions and solid phases present in leaching assays at 75°C

| Elementos (composto precipitando) <i>Elements (compound precipitating)</i> | Solubilidade (mol/L) <i>Solubility (mol/L)</i> |
|--|---|
| Cloreto (NaCl) / <i>Chloride (NaCl)</i> | 5,57 |
| Carbonato ($2Na_2SO_4 * Na_2CO_3$) <i>Carbonate ($2Na_2SO_4 * Na_2CO_3$)</i> | 0,483 |
| Sulfato (Na_2SO_4) <i>Sulfate (Na_2SO_4)</i> | 0,677 |

Tabela 6. Extração dos íons para condição ótima na concentração de saturação de cloreto / Table 6. Extraction of ions in optimal condition in the concentration of chloride saturation

| Elementos / <i>Elements</i> | Faixa de extração pelo modelo <i>Extraction rate by the model</i> | Faixa de extração das cinzas no ponto ótimo <i>Extraction rate of ashes in optimal point</i> | Melhor condição na cinza da Fábrica B <i>Better condition of ashes in Plant B</i> |
|------------------------------|--|---|--|
| Potássio / <i>Potassium</i> | 100% | 75% | 74% |
| Cloreto / <i>Chloride</i> | 100% | 65% | 90% |
| Carbonato / <i>Carbonate</i> | 70% | 20% | 17% |
| Sulfato / <i>Sulfate</i> | 7% | 15% | 45% |
| Sódio / <i>Sodium</i> | 31% | 18% | 70% |

Tabela 7. Extração dos íons para condição ótima abaixo da concentração de saturação do cloreto*Table 7. Extraction of ions in optimal condition below the chloride saturation concentration*

| Elementos / Elements | Faixa de extração pelo modelo Extraction rate by the model | Faixa de extração das cinzas no ponto ótimo Extraction rate of ashes in optimal point | Melhor condição na cinza da Fábrica B Better condition of ashes in Plant B |
|-----------------------------|---|--|---|
| Potássio / Potassium | 100% | 92% | 74% |
| Cloreto / Chloride | 100% | 85% | 90% |
| Carbonato / Carbonate | 95% | 24% | 17% |
| Sulfato / Sulfate | 9% | 17% | 45% |
| Sódio / Sodium | 40% | 21% | 70% |

A partir da Tabela 5 pode ser estabelecido que a concentração de cloreto que se deseja alcançar no licor de lixívia, para se obter a remoção completa deste íon concomitantemente com as menores perdas de sulfato e carbonato, é igual a 5,57 mols/L. A Tabela 6 apresenta os resultados do ensaio de lixiviação das cinzas modificadas da Fábrica B.

Conforme se pode observar, o objetivo de remoção dos íons cloreto e potássio não foi totalmente alcançado como se esperava pelo modelo. No entanto, ao se comparar com o melhor resultado para a cinza da Fábrica B, pode-se verificar que houve uma melhor retenção dos íons importantes para o processo, visto que pode ser observada uma perda significativamente menor dos mesmos. É importante salientar, ainda, que esta condição obtida para a cinza da Fábrica B foi em ensaio realizado em concentração de 0,6 kg de cinza por litro, enquanto que, no presente, a concentração utilizada foi de 1,91 kg de cinza por litro.

É importante salientar que o ensaio no ponto ótimo (1,91kg/L) gerou uma polpa muito densa, dificultando a extração do licor de lixívia - como descrito por Wright (1956). Suspeitou-se, então, que isto poderia ter contribuído para a diferença observada entre os valores preditos pelo modelo e os encontrados experimentalmente, uma vez que os compostos poderiam ter-se solubilizado, embora permanecendo no licor de lixívia retido entre as partículas de sólidos e sempre devido às dificuldades em se filtrar a polpa mais densa. Esta interpretação foi confirmada por meio de análise de raios X dos sólidos em que se detectou presença de glassiterita e cloreto de sódio, que não eram esperados, além do sulfato de sódio e burqueita.

A fim de se garantir a completa remoção do licor de lixívia durante a etapa de filtração, decidiu-se reduzir a concentração de cinzas no ensaio de lixiviação para 1,4kg/L, visto que ensaios anteriores com esta concentração não apresentaram problemas operacionais. Além disso, estaria se empregando uma condição onde a completa remoção dos íons inertes seria possível.

ite is not expected under these conditions.

From data on Table 5, it can be established that the concentration of chloride in the leach liquor to obtain the complete removal of this anion concurrently with smaller losses of sulfate and carbonate is equal to 5.57 mol/L. Therefore, the concentration of solids was of about 1.9 in the first assay with the modified ashes. Table 6 presents the results of the leaching experiment with modified ashes from Plant B.

As can be observed, the objective of the removal of chloride and potassium ions was not totally reached as expected. However, when compared to the best result for the ashes from Plant B, it can be verified that there was a better retention of ions that are important to the process. It is also important to point out that the best condition was obtained in an assay performed with concentration of 0.6 kg of ashes per liter, while the concentration used was of 1.91 kg of ashes per liter in the test with modified ashes.

It is important to stress that this assay with concentration of 1.91kg/L has generated a very dense pulp, making difficult to extract the leach liquor – similarly to those reported by Wright (1956). Then, it was suspected that this may have contributed to the difference observed between the values predicted by the model and those found experimentally since the compounds might be dissolved, but would have remained in the leach liquor retained in the solid particles due to the difficulty in filtering a denser pulp. This interpretation was corroborated by X-ray analysis of solids which detected the presence of glassiterite and sodium chloride. These compounds were not expected, but only the sodium sulfate and burkeite.

In order to guarantee the complete removal of the leach liquor during the filtration stage, the concentration of ashes in the assay was decreased to 1.4kg/L as in the previous experiments. A condition where it would be possible to completely remove the non-process elements.

Deve-se acrescentar que, nesta concentração de sólidos, o teor de cloreto representa 75% da concentração de saturação, da mesma forma aquele do potássio, considerando-se a fração molar $[K/(K+Na)]$ igual a 0,1 e a temperatura do sistema igual a 75°C. A Tabela 7 sumariza os resultados encontrados para os ensaios nesta nova condição de lixiviação.

Conforme pode ser verificado na Tabela 7, há uma remoção significativa dos íons cloreto e potássio, sem perda elevada dos íons sulfato e carbonato utilizados no processo. A extração de potássio se encontra bastante próxima daquela esperada a partir do modelo. No entanto, a extração de cloreto se encontra abaixo do valor predito. A análise da fase sólida indicou a presença de cloreto de sódio, sulfato de sódio, burqueíta e glassiterita, confirmando que cloreto e potássio não foram totalmente extraídos das cinzas.

É importante observar, todavia, que houve um melhor desempenho do processo de lixiviação, principalmente quando comparado com a melhor condição observada anteriormente para a cinza da Fábrica B. Pode-se concluir, apesar das imperfeições apresentadas, que o modelo prediz corretamente o comportamento do processo de lixiviação das cinzas por água quente. As discrepâncias observadas provavelmente se devem aos erros experimentais, bem como ao fato de que o modelo não foi desenvolvido especificamente para os sistemas aqui considerados. Apesar disso, o procedimento

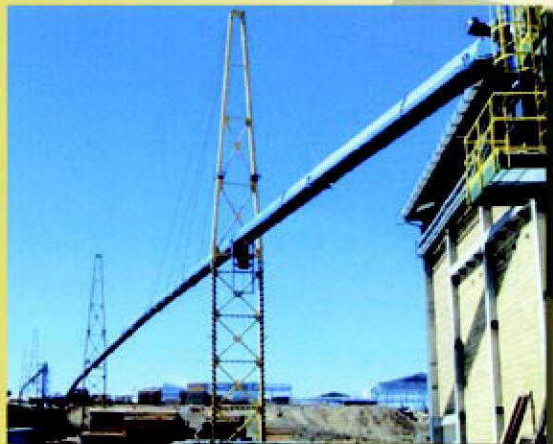
It should be stressed that in this concentration of solids, the chloride content represents 75% of the concentration at saturation, considering the molar fraction $[K/(K+Na)]$ of 0.1 and the temperature of the system 75°C. Table 7 summarizes the results found for assays in this new leaching condition.

As it can be observed in Table 7, there is a meaningful removal of chloride and potassium ions, without a large loss of sulfate and carbonate. The extraction of potassium is very close to the model predictions. However, the extraction of chloride is lower. X-ray analysis of the solid phase has indicated the presence of sodium chloride, sodium sulfate, burkeite and glasserite, indicating that not all chloride and potassium were extracted from the ashes.

It is important to observe, however, that there was a considerable improvement in the leaching process performance, especially when compared to the best condition previously found for the original ashes from Plant B. It can also be concluded that, in spite of its imperfections, the model correctly predicts the behavior of the leaching process of ashes in hot water. The nonconformity observed is probably due to experimental errors and also to the fact that the model was not developed specifically for the systems here considered. In spite of all, the pro-



Transportador de Correia Sobre Colchão de Ar



Fabricado pela Zanella Máquinas com tecnologia desenvolvida pela Bruks Klöckner - Suécia. O projeto do transportador é uma nova alternativa para o transporte de materiais a granel como chips para celulose, biomassa, minerais e outros. Possui alta capacidade de transporte, porque a correia trabalha em alta velocidade devido à ausência de atrito pois desliza sobre um colchão de ar, dispensando portanto o uso de roletes. Sua forma construtiva é totalmente blindada com o objetivo de evitar dispersão de pó. Permite lances de grandes distâncias com vãos entre as torres de apoio de até 75 m. Comparado aos transportadores convencionais, tem um menor custo de energia consumida como também baixo custo de manutenção.

Sempre na frente no uso de novas tecnologias.

Fone: + 55 (41) 2111-2300

www.zanellamaquinas.com.br

desenvolvido a partir do modelo se mostra capaz de melhorar o desempenho do processo de lixiviação das cinzas provenientes do precipitador eletrostático.

CONCLUSÕES

O comportamento de maior seletividade para os ensaios de lixiviação com cinzas industriais ocorreu em condições de altas concentrações, em detrimento daqueles realizados em baixas concentrações. As altas temperaturas foram preferidas devido à maior solubilidade apresentada pelo cloreto em relação ao carbonato e ao sulfato. Foi verificada uma grande variabilidade de resultados de uma cinza para outra, sendo que para Fábrica A a remoção de cloreto e potássio em alta concentração de sólidos e alta temperatura, foi satisfatória. Para a Fábrica C, apenas a remoção de cloreto foi satisfatória nestas condições. Finalmente, para a Fábrica B o processo não se apresenta satisfatório, havendo baixa remoção de íons inertes e perda de químicos úteis ao processo.

O modelo empírico termodinâmico utilizado possibilitou a explicação do comportamento verificado para as diversas cinzas. A utilização deste modelo possibilitará a identificação das variáveis determinantes para o melhoramento da operação do sistema de lixiviação.

O ponto ótimo de operação do processo de lixiviação consiste na remoção máxima de cloreto e potássio (100%), com perda mínima de sulfato e carbonato. Desta forma, escolheu-se a cinza da Fábrica B por apresentar o pior desempenho durante o processo de lixiviação com água quente. Realizou-se, então, novo ensaio em condições melhoradas seguindo o modelo. Nestas novas condições, foi possível constatar uma melhora considerável na performance do processo de lixiviação, obtendo-se altas extrações de cloreto e potássio com menores perdas de sulfato e carbonato de sódio. ▲

posed procedure based on the model proves to be able to improve the performance of the leaching process of ashes from electrostatic precipitator.

CONCLUSIONS

The condition of highest selectivity for the leaching experiments with industrial ashes occurs in high concentration conditions, in detriment to those conducted in low concentrations. High temperatures are also preferred because of the higher solubility presented by chloride compared to carbonate and sulfate. It was verified a large variability in results from one ash to another. For Plant A, the removal of chloride and potassium was satisfactory, under high concentration of solids and high temperatures. For Plant C, only the removal of chloride was satisfactory under similar condition. Finally, for Plant B, the process was not satisfactory since there was a low removal of inert elements and loss of useful chemicals of the process.

The thermodynamic empiric model employed in this work enabled the explanation of the behavior observed for each of the industrial ashes. The use of the model allowed the identification of the most important variables to improve the leaching operation. The optimal point of the leaching process consists of maximum removal of chloride and potassium (100%), with minimum losses of sulfate and carbonate. Ashes from Plant B were further tested under new operational conditions defined by the application of the thermodynamic model. Under these conditions, it was possible to considerably improve the performance of the leaching process, obtaining higher extractions of chloride and potassium with lower losses of sodium and sulfate. ▲

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS / BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

- ADAMS, T.N.; FREDERICK, WM. J.; GRACE, T.M.; HUPPA, M.; IISA, K.; JONES, A.K.; TRAN, H.N.; *Kraft Recovery Boilers*; Tappi Press; Atlanta; 1997.
- GILBERT, A.F.; *The Effect of Potassium on the Effluent-Free Bleached Kraft Pulp Mill*; PhD Thesis; Toronto University; 1976.
- JARETUN, A.; ALY, G.; *Leaching of chloride and potassium from precipitator catch*; TAPPI International Chemical Recovery Conference; Vol. 3; 989-1008; Tampa; 1998.
- MINDAY, A.M.; BURKE, M.A.; REID, D.W.; BROWN, C.J.; *An overview of various strategies for balancing salt cake, chloride and potassium levels in an ECF kraft mill*; TAPPI International Chemical Recovery Conference; Vol. 3; 961-970; Tampa; 1998.
- SATURNINO, D.M.; *Redução dos Teores dos Íons Cloreto e Potássio na Unidade de Recuperação do Licor Negro das Indústrias de Papel e Celulose*; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte/MG, Brasil, 2003.
- SATURNINO, D.M.; OLIVEIRA, E.D.; CARDOSO, M.; *Avaliação da Solubilidade dos Sais Presentes nas Cinzas do Precipitador Eletrostático da Caldeira de Recuperação em Ensaios de Lixiviação - Evaluation of the solubility of the salt forming ashes from electrostatic precipitators during leaching assays*; O Papel; 67 (2): 86-103; 2006.
- TRAN, H.N.; *How does a kraft recovery boilers become plugged?*; Tappi Journal; 69 (11) : 102-106; 1986.
- TRAN, H.N.; MAO, X.; KUHN D.C.S.; BACKMAN, R.; HUPA, M.; *The sticky temperature of recovery boiler fireside deposits*; TAPPI International Chemical Recovery Conference; Whistler; 15-20; 2001.
- WRIGHT, R.H.; *Separation of sodium chloride from precipitator salt cake*; Pulp and Paper Magazine of Canada; 57 (11): T171-T175; 1956.