**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**
**UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA**
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

# PREDIÇÃO SIMULTÂNEA DE PRODUÇÃO DE VAPOR E EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO EM CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA

**ARTHUR SIQUEIRA DAMASCENO**

**Campina Grande – PB, março de 2020.**

# PREDIÇÃO SIMULTÂNEA DE PRODUÇÃO DE VAPOR E EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO EM CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA

**ARTHUR SIQUEIRA DAMASCENO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Karoline Dantas Brito

Campina Grande – PB, março de 2020.

D155p Damasceno, Arthur Siqueira.
Predição simultânea de produção de vapor e eficiência de redução em caldeiras de recuperação química / Arthur Siqueira Damasceno. – Campina Grande, 2020.
96 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.
"Orientação: Profa. Dra. Karoline Dantas Brito".
Referências.

1. Papel e Celulose. 2. Aspen Plus™. 3. Processo Kraft. 4. Modelagem e Simulação de Processos. I. Brito, Karoline Dantas. III. Título.

CDU 676.02(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA SEVERINA SUELI DA SILVA OLIVEIRA CRB-15/225

**PREDIÇÃO SIMULTÂNEA DE PRODUÇÃO DE VAPOR E EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO EM CALDEIRAS DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA**

**ARTHUR SIQUEIRA DAMASCENO**

Dissertação apresentada em 16/03/2020

Banca Examinadora:

Prof. Karoline Dantas Brito (Orientador)

José Nilton Silva (Examinador 1)

Romildo Pereira Brito (Examinador 2)

Severino Rodrigues de Farias Neto (Examinador 3)

Campina Grande – PB, março de 2020.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais e minha irmã, Ricardo Damasceno,*
*Monica Siqueira e Lara Siqueira.*
*Meu eterno amor por vocês!*

# AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Mônica Siqueira e Ricardo Damasceno, que através de suas atitudes me ensinaram a ser uma pessoa humilde, honesta, digna e guerreira. Pelo constante apoio e pelos conselhos que me fizeram superar os desafios e adversidades que surgiram durante esta caminhada. À minha irmã Lara, por todo amor, gestos simples de carinho e por me inspirar ser uma pessoa melhor. Para vocês todo o meu amor.

Ao meu avô, Moacir Siqueira, por me ensinar o verdadeiro sentido da palavra força e perseverança. Ao meu primo Gabriel, por ser mais que um irmão para mim. A todos da família Siqueira e Damasceno, que sempre demostraram seu amor.

À professora Karoline Brito, por toda orientação e por estar ao meu lado em mais uma conquista na minha vida. Toda minha admiração e gratidão por todos os ensinamentos e pela dedicação a mim prestada que me fez crescer profissionalmente e pessoalmente.

Ao professor Romildo Brito sou grato pelas orientações, pela confiança e pelas oportunidades que me foram dadas para que eu pudesse crescer profissionalmente.

Aos meus amigos/irmãos de infância, Humberto Macêdo, Eric Casagrande, Danúbio Romário, José Maspoli e Pedro Soares que mesmo distante, eu sei que sempre posso contar com vocês.

Aos meus amigos Carla Misael, Marcos Nogueira, Nando Vieira, Rodrigo Castro, Victor Castro, Rafael Cotrim e Ely Felix, por se tornarem minha família em Campina Grande e por me proporcionarem momentos de descontração.

Aos meus amigos Gilvan Wanderley, Esley Cavalcante e Gladson Euler pelos ensinamentos e companheirismo no dia-a-dia.

Aos meus amigos do LARCA pelo apoio constante.

A Renata Caroline, por todo amor, carinho e paciência comigo durante esta etapa da minha vida. Você trouxe paz e serenidade para minha vida, sendo essencial para que eu pudesse chegar até aqui.

A todos os professores da Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química que contribuíram de forma significativa para a minha formação acadêmica.

**SUMÁRIO**


**CAPÍTULO 1** 13

**INTRODUÇÃO** 14

**1.1 Contextualização** 14

**1.2 Objetivos e organização da dissertação** 16

**CAPÍTULO 2** 18

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 19

**2.1 PROCESSO KRAFT** 19

*2.1.1 LINHA DE FIBRA* 20

*2.1.2 LINHA DE RECUPERAÇÃO* 21

**2.2 LICOR PRETO** 22

**2.3 CALDEIRA DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA** 23

*2.3.1 ALIMENTAÇÃO DE AR DE COMBUSTÃO* 24

*2.3.2 COMBUSTÃO DO LICOR PRETO – FORNALHA BAIXA* 26

*2.3.3 REGIÃO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR CONVECTIVO – FORNALHA ALTA* 27

**2.4 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS** 28

**2.5 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS** 31

*2.5.1 SOFTWARE ASPEN PLUS* 32

**2.6 TRABALHOS MAIS RELEVANTES NA LITERATURA** 33

**CAPÍTULO 3** 35

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO** 36

**3.1 INTRODUÇÃO** 36

**3.2 HIPÓTESES** 36

**3.3 MODELAGEM DO PROCESSO** 37

*3.3.1 DEFINIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS* 37

*3.3.2 MODELO TERMODINÂMICO* 39

*3.3.3 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ENTRADA E BLOCOS UTILIZADOS NO MODELO* 40

**3.4 MODELO EM ASPEN PLUS™** 42

*3.4.1 ZONA DE SECAGEM* 44

*3.4.2 ZONA DE PIRÓLISE* 45

*3.4.3 ZONA DE GASEIFICAÇÃO E REDUÇÃO* 47

*3.4.4 ZONA DE COMBUSTÃO* 48

*3.4.5 GERAÇÃO DE VAPOR* 49

**CAPÍTULO 4** **51**

**RESULTADOS E DISCUSSÕES** **52**

**4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO** **52**

**4.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE NA EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO** **55**

**4.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE NA GERAÇÃO DE VAPOR** **57**

**CAPÍTULO 5** **60**

**CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS** **61**

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS** **63**

**APÊNDICE** **69**

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1**. Diagrama de blocos para o processo Kraft. ..... 20
**Figura 2.** Regiões de uma caldeira de recuperação química (Paolielio et al., 2002). ..... 24
**Figura 3.** Distribuição de injetores de ar e licor preto na caldeira (Ribeiro et al., 2007). ..... 25
**Figura 4.** Principais etapas e reações no processo de combustão do licor preto. ..... 27
***Figura* 5.** Circuito água-vapor (Treino E-Suzano Recuperação 2, 2016). ..... 28
**Figura 6.** Fluxograma global da caldeira de recuperação química. ..... 43
**Figura 7**. Fluxograma da zona de secagem. ..... 44
**Figura 8**. Fluxograma da zona de pirólise. ..... 45
**Figura 9.** Fluxograma da zona de gaseificação e redução. ..... 47
**Figura 10**. Fluxograma da zona de combustão. ..... 49
**Figura 11**. Fluxograma da região de geração de vapor (fornalha alta). ..... 50
**Figura 12**. Performance da eficiência de redução com a manipulação das vazões da alimentação de ar. ..... 56

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Especificação das espécies químicas utilizadas na modelagem. ..... 38
**Tabela 2.** Informação dos parâmetros indisponíveis na biblioteca do Aspen Plus®..... 40
**Tabela 3**. Análise elementar do licor preto (base seca). ..... 41
**Tabela 4.** Condições operacionais médias. ..... 41
**Tabela 5**. Blocos operacionais do Aspen Plus™. ..... 42
**Tabela 6**. Validação do modelo com dados industriais: composição de smelt e eficiência de redução. ..... 52
**Tabela 7**. Validação do modelo com dados industriais: Vazões de alimentação de ar. 53
**Tabela 8**. Validação do modelo com dados industriais: produção de vapor. ..... 53
**Tabela 9**. Validação do modelo com dados da literatura: composição do smelt e eficiência de redução. ..... 54
**Tabela 10**. Validação do modelo com dados da literatura: composição dos gases de exaustão. ..... 54
**Tabela 11**. Validação do modelo com dados da literatura: vazão de alimentação de ar 55
**Tabela 12.** Matriz obtida pela análise de sensibilidade: eficiência de redução, geração de vapor, emissão atmosférica. ..... 58
**Tabela 13**. Economia térmica com a redução no consumo de gás natural. ..... 59

DAMASCENO, ARTHUR SIQUEIRA. **Predição simultânea de produção de vapor e eficiência de redução em caldeiras de recuperação química**. 2020. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2020.

## RESUMO

A caldeira de recuperação é uma parte essencial do processo de produção de papel e celulose, pois torna a planta industrial viável ambiental e economicamente. Esse processo reduz o impacto ambiental do descarte direto do subproduto do processo, licor preto. Além disso, o equipamento produz *"green steam"* sem o uso de combustíveis fósseis, pois queima o licor preto. A eficiência de redução é a variável mais importante usada para verificar a performance da combustão do licor preto. No entanto, devido à necessidade de garantir a produção do *"green steam"*, a geração de vapor em caldeiras de recuperação tornou-se uma variável importante para avaliação. Na literatura, apenas uma das variáveis citadas (eficiência de redução e geração de vapor) é avaliada por vez. Neste estudo, uma caldeira de recuperação é simulada usando o software comercial Aspen Plus® para determinar o efeito das vazões de ar na eficiência de redução e na produção de vapor simultaneamente. O método de minimização de energia livre é usado para prever a composição e produção de smelt e a composição dos gases de exaustão. Os resultados são comparados com dados industriais e da literatura, e as previsões do modelo concordam com as medições. Além disso, é realizada uma análise de sensibilidade nas vazões de ar para verificar a possibilidade de aumentar a produção de vapor sem prejudicar a eficiência de redução. Observou-se a viabilidade de aumentar a produção de vapor em 1 t / h, sem comprometer a eficiência da redução. Esse aumento na produção de vapor resulta em uma redução de 675.840 $Nm^3$/ano de gás natural nas caldeiras convencionais. A nova condição operacional das vazões de ar também resulta em redução de emissão de CO, $SO_X$ e $NO_X$ em 57, 76 e 22%, respectivamente.

**Palavras-Chaves:** Papel e celulose; Processo Kraft; Modelagem e simulação; Aspen Plus®.

DAMASCENO, ARTHUR SIQUEIRA. **Predição simultânea de produção de vapor e eficiência de redução em caldeiras de recuperação química**. 2020. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2020.

## ABSTRACT

The recovery boiler is an essential part of the pulping process because it renders the industrial plant environmentally and economically viable. This process reduces the environmental impact of directly disposing liquor. Moreover, the equipment produces "green" steam without the use of fossil fuels as it burns the byproduct (black liquor). The reduction efficiency is the most important variable used to verify the completeness of black liquor combustion. However, because of the need to ensure green steam production, vapor generation in recovery boilers has become an important variable for evaluation. In the literature, only one of the cited variables (reduction efficiency and vapor generation) is found at a time. In this study, a recovery boiler is simulated using Aspen Plus® commercial software to determine the effect of airflows on both the reduction efficiency and green steam production simultaneously. The free energy minimization method is used to predict the composition and production of smelt, and the exhaust gas composition. The results are compared with industrial and literature data, and the model predictions are found to agree with the measurements. Furthermore, a sensitivity analysis is performed on the airflow rates to verify the possibility of increasing steam production without impairing the reduction efficiency. It was observed the feasibility of increasing steam production by 1 t/h without impairing reduction efficiency. This increase in steam production results in a reduction of 675,840 $Nm^3$/year of natural gas in the conventional boilers. The new operational condition of airflow rates also results in CO, SOX and NOX emission reduction by 57, 76 and 22%, respectively.

**Keywords:** Pulp and paper; Kraft process; Modeling; Simulation; Aspen Plus®.

# Capítulo 1

## Introdução

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização

Devido ao fenômeno da urbanização, bem como o aumento do poder aquisitivo nas sociedades atuais, a produção mundial de papel aumentou de forma bastante significativa nas últimas décadas, estimulando o setor de papel e celulose. Até 2030, o setor tende a crescer com uma média aproximada de 1% ao ano. As taxas de crescimento expressivas são observadas em países em desenvolvimento, principalmente na Ásia e América Latina (Silva et al., 2016).

Todo esse crescimento traz consigo a responsabilidade de crescer de maneira sustentável, evitando impactos ambientais, tais como: redução na emissão de gases poluentes e efluentes contaminantes e redução no consumo de combustíveis fósseis. Para entender o cenário de crescimento sustentável deste segmento industrial, é importante conhecer os processos de produção de papel e celulose.

O processo de obtenção da polpa celulósica visa extrair a celulose da madeira, removendo lignina e compostos inorgânicos. Este processo pode acontecer por intermédio de duas rotas: pela da adição de sulfito ou pela da adição de sulfato, sendo esta última a mais utilizada atualmente e conhecida como Processo Kraft. O Processo Kraft é utilizado quando deseja-se produzir celulose para embalagens e papéis de alta resistência (Blasio et al., 2019).

O processo Kraft é bastante utilizado em fábricas de papel e celulose devido à possibilidade de recuperação do licor de cozimento dos cavacos de madeira e potencial geração de energia elétrica. Este processo pode ser dividido em duas principais linhas de operação: linha de fibra e linha de recuperação.

A linha de fibras de uma indústria de papel e celulose compreende as etapas iniciais do processo de obtenção da celulose. Os principais processos contidos nesta linha são a digestão, o pré-branqueamento, o branqueamento e a secagem. Já a linha de recuperação do processo Kraft é parte essencial do processo por viabilizar ambientalmente e economicamente a planta industrial. A unidade de recuperação tem como função utilizar o resíduo gerado pelo processo de digestão (licor preto) para recuperar o licor de cozimento (licor branco) utilizado na digestão, resultando na redução de gastos com compra de insumos químicos e na produção de vapor para o processo fabril

e que é também utilizado em turbogeradores para geração de energia elétrica, que por muitas vezes é suficiente para abastecer a própria unidade industrial.

O licor preto contém mais da metade do conteúdo energético da madeira alimentada ao digestor. Por este motivo, o licor preto também tem sido utilizado como fonte de energia (Blasio et al., 2019). A queima dos componentes orgânicos presentes no licor preto gera energia na forma de vapor superaquecido de alta pressão (Ferreira, 2010). Este vapor é usado para gerar eletricidade (Gaudreault et al., 2012). Estima-se que em 2017, a quantidade de energia gerada pela da queima de licor preto tenha sido superior a 71,4 bilhões de quilowatts (EIA, 2017).

O equipamento responsável pela queima do licor preto e produção de vapor é a caldeira de recuperação. Quando comparada às caldeiras convencionais (onde apenas vapor é gerado), percebe-se que há uma característica exclusiva às caldeiras de recuperação: o fato de elas também se comportarem como um grande reator químico, para formar um fundido de compostos químicos denominado *smelt* (Herrera et al., 2008). A caldeira de recuperação consiste em uma fornalha, onde ocorre a queima do licor preto, e equipamentos auxiliares para geração de vapor superaquecido, entre os quais, destacam-se economizadores, banco de caldeiras e superaquecedores (Cardoso et al., 2012).

Devido à necessidade de se operar em condições ótimas, em termos de aumento de produção e menor consumo de insumos químicos e/ou energéticos, visando uma operação ecoeficiente, as indústrias passaram a utilizar de modelagens computacionais para avaliar cenários de operação da planta industrial.

Porém, simular modelos com boas capacidades preditivas que possam ser usados em estudos de otimização ainda é um desafio, principalmente, quando o estudo é aplicado às caldeiras de recuperação químicas, cujo processo de combustão do licor preto envolve inúmeros processos físico-químicos.

Geralmente, a modelagem deste equipamento tem sido realizada usando fluidodinâmica computacional. Maakala et al. (2018) modelaram o superaquecedor em CFD e validaram com dados experimentais. Leppänen et al. (2014) também usaram a modelagem em CFD para simular as partículas finas de fumaça, que são resultados da condensação de vapores de compostos alcalinos na caldeira de recuperação. Pérez et al. (2016) desenvolveram um modelo em CFD capaz de prever a deposição de cinzas e previsão de crescimento de incrustação em caldeiras de recuperação. Em termos de inteligência artificial, Sainlez et al. (2011) previram a taxa de fluxo de vapor de uma caldeira de recuperação através de redes neurais artificias. Uma outra abordagem, menos

utilizada, é a modelagem fenomenológica. Herrera et al. (2008) desenvolveram um modelo dinâmico de uma caldeira de recuperação Kraft, visando gerenciar e integrar a produção, qualidade e segurança ao processo. Usando o ambiente Visual C++, Ghaffari et al. (2003) simularam o regime estacionário da parte baixa da caldeira e todas as suas etapas. Cardoso et al. (2012) simularam a etapa de combustão da caldeira usando o software comercial WinGEMS, voltado para a simulação dos processos da indústria de papel e celulose. O objetivo dos autores foi avaliar os impactos na caldeira ao aumentar o teor de sólidos secos no licor preto. Silva et al. (2008) usaram a minimização da energia livre de Gibbs para determinar a composição do *smelt*.

A literatura consultada geralmente cobre apenas uma parte do problema: em alguns, o foco está na produção de *smelt*, em outros, na geração de vapor. No entanto, tanto o *smelt* quanto o vapor são produtos de grande importância nas caldeiras de recuperação, e a produção de uma pode afetar a da outra.

## 1.2 Objetivos e Organização da Dissertação

A busca por um processo de produção de papel e celulose mais sustentável, em termos ambientais e econômicos, vem resultando em trabalhos com foco na otimização das condições operacionais de caldeiras de recuperação química. Neste sentido, o acompanhamento dos fenômenos físico-químicos que ocorrem no interior da caldeira tem-se popularizado nos últimos anos devido à necessidade de operar este equipamento em condições extremas.

Devido ao grande esforço computacional, as modelagens utilizando a metodologia de fluidodinâmica computacional tem como foco apenas umas das regiões da caldeira. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo geral obter um modelo fenomenológico, capaz de prever a composição do smelt, composição dos gases de exaustão e a geração de vapor, simultaneamente, em caldeiras de recuperação química, com o foco na obtenção de uma condição operacional ótima.

Para obtenção do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- ✓ Simular o processo de combustão do licor negro e etapa de troca térmica para geração de vapor em regime estacionário;
- ✓ Aplicar a técnica de minimização da energia livre de Gibbs para predição da composição do smelt;
- ✓ Avaliação da influência das vazões de ar na eficiência de redução química;

- ✓ Realizar análise de sensibilidade na geração de vapor, variando as vazões de ar de alimentação, mantendo o poder calorífico inferior do licor preto constante.

Para atender os objetivos propostos, o presente trabalho foi desenvolvido em diversas etapas apresentadas de acordo com a estrutura a seguir:

- ✓ **Capítulo 2:** Foi realizada uma revisão bibliográfica sobre as principais questões abordadas neste trabalho de dissertação: 1) detalhamento do processo Kraft com foco no processo de combustão do licor preto em caldeiras de recuperação química e; 2) trabalhos mais relevantes da literatura sobre este tópico.
- ✓ **Capítulo 3:** Neste capítulo foi discutido a abordagem utilizada para realizar a modelagem e a simulação de uma caldeira de recuperação química: hipóteses consideradas, espécies químicas incluídas, modelos termodinâmicos e a implementação em Aspen Plus™.
- ✓ **Capítulo 4:** São apresentados os resultados do modelo para validação com dados de uma planta industrial e dados de trabalhos da literatura. Em um segundo momento, são apresentados os resultados obtidos através da análise de sensibilidade nas vazões de ar. Esses resultados são discutidos de forma a responder os questionamentos que incentivaram a realização deste trabalho.
- ✓ **Capítulo 5:** Apresenta as principais conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Revisão de Literatura

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 Processo Kraft

O processo de extração de celulose consiste na transformação da madeira em um material fibroso denominado pasta celulósica. A obtenção dessa polpa pode ser realizada, por meio de processos mecânico, térmico ou químico. Um dos processos químicos mais utilizados atualmente, devido à possibilidade de recuperação dos componentes do licor de cozimento e potencial geração de energia, é o processo Kraft (Shreve, 2012).

O processo Kraft foi desenvolvido em 1879 pelo químico alemão Carh Dahl, que consiste na polpação química de cavacos de madeiras da qual se obtém a polpa celulósica a partir de um meio alcalino a base de sulfeto de sódio ($Na_2S$) e hidróxido de sódio (NaOH) (Reis, 2013).

Lopes (2017) afirmou que entre os processos químicos para obtenção da celulose, o processo Kraft é o mais utilizado na indústria de papel e celulose devido à sua capacidade de lidar com uma expressiva gama de espécies de madeira e, ainda assim, produzir uma polpa com características desejadas pelo mercado (forte e resistente), além de proporcionar a recuperação de inorgânicos empregados no sistema.

Pode-se descrever o processo Kraft de recuperação química como um sistema cíclico, onde a recuperação dos produtos químicos está diretamente relacionada à efetividade da planta industrial. Inicialmente, a madeira é cortada em lascas (cavacos) e depois enviada para um digestor, onde são cozidas em alta temperatura e pressão com licor branco ($Na_2S$ e NaOH). A saída do digestor consiste em polpa não branqueada e licor preto fraco. A polpa não branqueada é enviada para a linha de fibras para obtenção de uma polpa com as especificações desejadas pelo cliente. O licor preto fraco deve ser concentrado (o que é feito em evaporadores) com um teor de sólidos o mais alto possível, para que o licor preto forte resultante possa ser queimado na caldeira de recuperação para maximizar a recuperação de energia. A caldeira de recuperação química também recupera todos os compostos inorgânicos, em uma forma conhecida como *smelt*. Esses compostos são, posteriormente, misturados com licor branco fraco, resultando no licor verde, que será enviado para a seção de caustificação, onde o licor branco original é recuperado e a lama de cal é enviada ao forno de calcinação para recuperar a cal usada no processo de caustificação.

Um diagrama simplificado do processo é mostrado na Figura 1. A caldeira de recuperação, destacada, é o foco deste estudo.

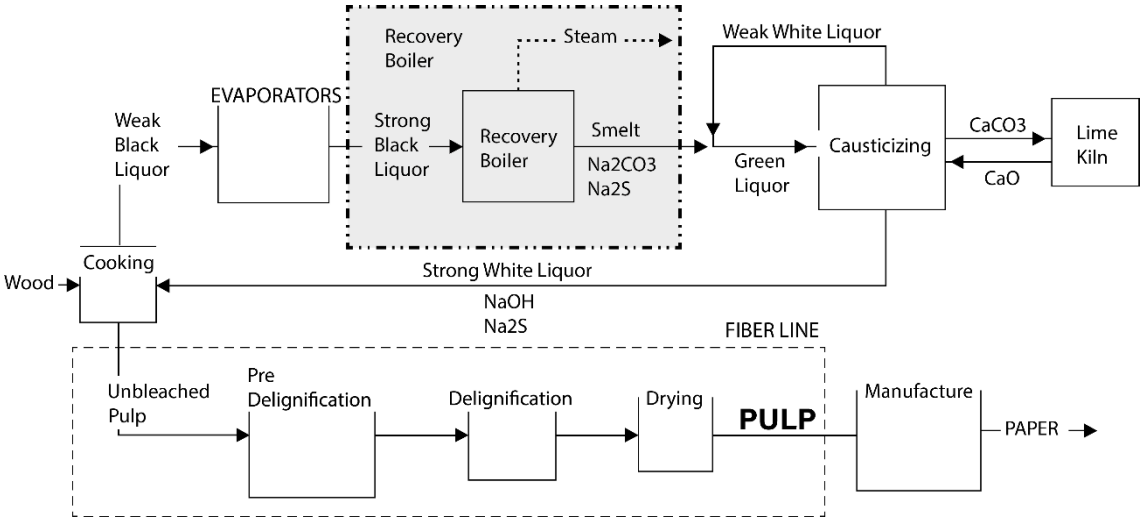



**Figura 1**. Diagrama de blocos para o processo Kraft.

### *2.1.1 Linha de Fibra*

Os cavacos são inseridos nos digestores juntamente com uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, conhecida como licor branco. Nesse reator, a mistura solido-líquido é submetida à temperaturas entre 160 e 175ºC e elevada pressão, por algumas horas. O objetivo desse cozimento é realizar a dissolução da lignina contida nos cavacos (Lee e Benningt, 2010).

O produto resultante do digestor é a polpa celulósica e o licor de cozimento, agora nomeado licor preto devido à presença da lignina. O licor preto é enviado para a linha de recuperação, enquanto a pasta celulósica passa por um processo de lavagem e depois é enviada para unidade de branqueamento (Bonhivers e Stuart, 2013).

O processo de branqueamento tem o objetivo de suprimir a absorção de luz através da oxidação dos cromóforos da lignina remanescente na polpa. Na primeira etapa, também denominada de pré-branqueamento, utiliza-se o oxigênio para remover parcialmente a lignina e, logo após, no segundo estágio são empregados reatores que usam ozônio, cloro elementar, dióxido de cloro e outros compostos químicos como oxidantes (Bonhivers e Stuart, 2013). Em seguida, a polpa é lavada e espessada a fim de moldar folhas bastante finas, que são dobradas e amontoadas em fardos (Shreve e Brink, 2012).

### *2.1.2 Linha de Recuperação*

De acordo com Bajpai (2018), a linha de recuperação tem o objetivo de recuperar e regenerar os reagentes usados no processo de polpação. Durante esses procedimentos, ainda é possível produzir energia na forma de calor por meio da combustão da matéria orgânica proveniente da madeira. Assim, reutilizam-se subprodutos que seriam rejeitados no meio ambiente. Isso torna a linha de produção mais sustentável, bem como viabiliza vantagens econômicas.

O primeiro estágio da linha de recuperação inicia com a evaporação do licor preto, proveniente da digestão. A evaporação tem a finalidade de concentrar a matéria sólida presente no licor para que a combustão dele garanta produção de energia, o que também implica no aumento da temperatura na fornalha baixa (da caldeira), aumentando a eficiência térmica do equipamento. Para isso, são utilizados evaporadores de múltiplos efeitos, o que contribui economicamente para o processo, visto que o vapor produzido em um efeito é condensado no próximo para realização da evaporação complementar. O licor que deixa os evaporadores é chamado de licor preto forte ou concentrado. Posteriormente, o licor preto forte é destinado à caldeira de recuperação (Bajpai, 2018).

Na caldeira de recuperação realiza-se um dos ciclos mais importantes do processo Kraft, pois é nela que acontece: 1) a recuperação dos compostos químicos inorgânicos, que em seguida formarão o licor branco; e 2) a queima da matéria orgânica presente no licor preto concentrado que proporciona a geração de vapor para ser usado como fonte de energia. No fundo da caldeira, o carbono presente no *char bed* reage com o sulfato de sódio produzindo o sulfeto de sódio. Ainda se verifica a conversão do hidróxido de sódio remanescente e de sais de sódio de ácidos orgânicos em carbonato de sódio. Esses dois produtos compõem o *smelt*. Já a geração de vapor, ocorre devido à transferência de calor entre os gases formados na queima do licor, as paredes e os equipamentos auxiliares localizados na parte superior da caldeira (Bajpai, 2018).

O *smelt* recuperado na caldeira ($Na_2CO_3$ e $Na_2S$) é escoado do fundo da fornalha e dissolvido em água nos tanques de dissolução para originar o licor verde. Em seguida, ocorre o processo de separação dos *dregs*, que são insolúveis no licor verde e compostos por carbono e sais metálicos insolúveis. Depois, no *slaker*, é realizada a reação de extinção (1) e parte da reação de caustificação (2). Na primeira reação, óxido de cálcio (cal), juntamente com a água formam hidróxido de cálcio que atua como reagente na segunda reação em conjunto com o carbonato de sódio, presente no licor, produzindo hidróxido de sódio e carbonato de cálcio (Bajpai, 2018).

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (1)$$

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3 \quad (2)$$

A outra parte da reação (2) é realizada nos caustificadores. No final deste estágio obtém-se a mistura licor branco/lama cal ($CaCO_3$) que é separada. Então, o licor branco que foi recuperado segue para os digestores, completando o ciclo. A lama cal, por sua vez, é lavada e direcionada para o forno cal que irá converter o carbonato de cálcio em óxido de cálcio. Esse óxido de cálcio é, futuramente, utilizado na etapa de caustificação (Bajpai, 2018).

## 2.2 Licor Preto

O licor preto é proveniente dos digestores e nesse estágio, antes de sofrer evaporação, é denominado licor preto fraco pois contém aproximadamente 85% de água. Ele deve passar pela etapa de evaporação para que parte dessa água seja evaporada e o percentual de sólidos secos aumente, para garantir uma combustão mais eficiente na caldeira de recuperação química. Após a evaporação, ele passa a ser chamado de licor preto forte.

As propriedades químicas e físicas do licor preto são muito importantes no projeto da planta de evaporação e caldeiras de recuperação. Estas propriedades determinam, entre outras coisas, se haverá ou não formação de incrustações nos equipamentos e o poder calorífico do licor preto após o processo de evaporação.

A composição química do licor preto depende bastante do tipo de madeira utilizada no processo de digestão, tais como: *hardwoods* (eucalipto) ou *softwood* (pinheiro). No entanto, o licor preto proveniente de qualquer tipo de madeira pode ser considerado uma solução aquosa, na qual sua composição é composta por componentes orgânicos e inorgânicos. Dentre os orgânicos percebe-se a presença de lignina e produtos de polissacarídeos, enquanto entre os inorgânicos estão resíduos de licor de cozimento, carbonato de sódio, sulfato de sódio, tiossulfato de sódio e sulfito de sódio (Bajpai, 2017).

As propriedades físicas mais importantes que afetam o projeto e a operação dos evaporadores e as caldeiras de recuperação química são:

- ✓ Viscosidade;
- ✓ Elevação do ponto de ebulição (EPE);
- ✓ Densidade.

## 2.3 Caldeira de Recuperação Química

A caldeira de recuperação é uma parte essencial do processo Kraft, pois torna a planta industrial economicamente viável. Além disso, esse processo reduz o impacto ambiental que esse licor teria se fosse descartado diretamente no meio ambiente e produz vapor sem o uso de combustíveis fósseis. Por esses motivos, o vapor produzido nas caldeiras de recuperação pode ser caracterizado como *green steam*.

Tanto a caldeira de recuperação quanto as caldeiras clássicas são usadas para produzir vapor. No entanto, a caldeira de recuperação também pode ser entendida como um reator químico, pois os compostos inorgânicos são recuperados como fundidos. A maioria das complicações que aparecem nas caldeiras Kraft se deve à alta diversidade de transformações físicas e químicas que ocorrem durante o processo de queima de licor preto, aumentando a dificuldade da modelagem matemática.

Segundo Maakala et al. (2018), a caldeira de recuperação pode ser dividida em duas seções: a fornalha baixa e a fornalha alta (região de transferência de calor), conforme apresentado na Figura 2. A seção que delimita a fronteira entre essas duas regiões é denominada “nariz”. Esse acessório serve para proteger os superaquecedores das radiações incidentes da parte inferior da caldeira e reduzir as taxas de corrosão desse equipamento. Além dessas duas regiões, existe os precipitadores eletrostáticos, cujo objetivo é reduzir a quantidade de material particulado enviado para a chaminé.

Na fornalha baixa é onde ocorre a combustão do licor preto concentrado e a formação do *smelt*. Nela estão presentes as entradas de ar e alimentação de licor bem como a saída de escoamento do *smelt*. O seu projeto, geralmente, leva em conta parâmetros como o ângulo do piso da fornalha, vazamentos pelas paredes e resistência às altas temperaturas (Vakkilainen, 2017).

A região de transferência de calor é formada pelo economizador, balão de vapor, gerador de vapor e superaquecedor. Sua função é permitir a transferência de calor eficiente para as tubulações com água desses equipamentos visando a produção de vapor (Bajpai, 2018).

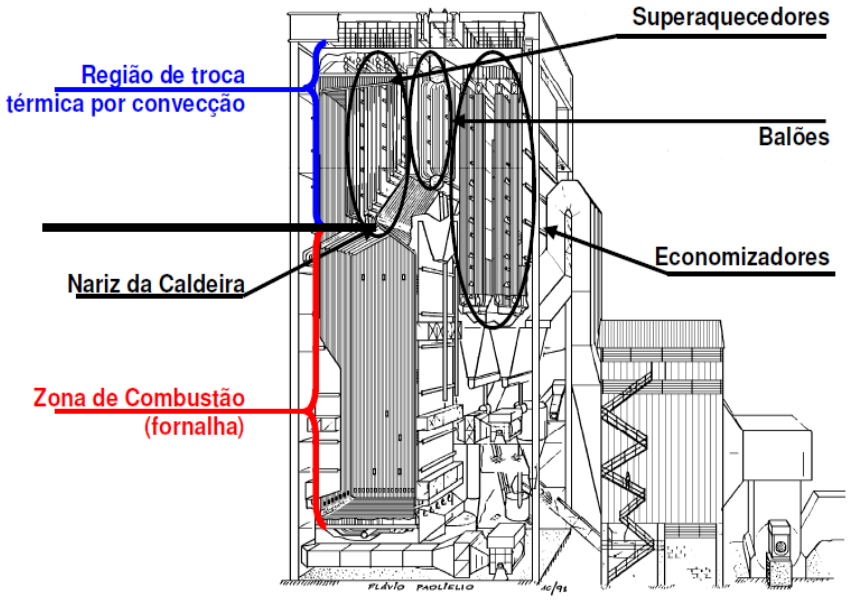



**Figura 2.** Regiões de uma caldeira de recuperação química (Paolielio et al., 2002).

### *2.3.1 Alimentação de ar de combustão*

Para que ocorra a combustão do licor preto, injetores de ar estão distribuídos pelas paredes da caldeira. A quantidade dos níveis de ar inserido e sua respectiva distribuição podem variar entre projetos. Os requisitos principais para o sistema de ar da caldeira são uma distribuição efetiva e uma mistura máxima de ar com os gases de combustão. Típicos sistemas de ar de caldeiras possuem um duto de entrada de ar, um *venturi* para cálculo de fluxo de ar, aquecedores e dutos de distribuição de ar (Vakkilainen, 2017).

Atualmente, as caldeiras utilizam um sistema multinível de ar que consiste no uso de quatro tipos de ar de combustão, são eles: ar primário, ar secundário, ar terciário e ar quaternário (Vakkilainen, 2017), conforme mostra a Figura 3.

A estratégia de alimentação ar de combustão tem um forte efeito sobre a eficiência de redução e a produção de vapor. Cada injeção tem uma função diferente no complexo processo químico que ocorre dentro do equipamento.

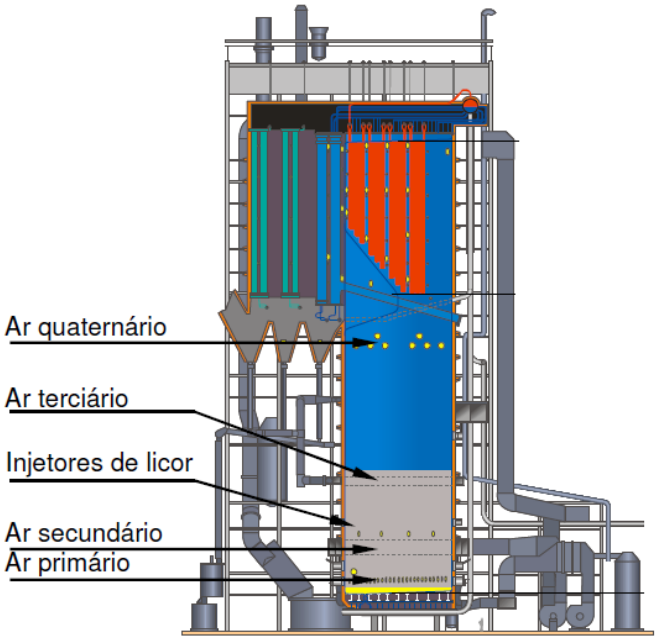



**Figura 3.** Distribuição de injetores de ar e licor preto na caldeira (Ribeiro et al., 2007).

O ar primário é pré-aquecido a 150ºC e logo após é inserido no fundo da fornalha. Ele tem as funções de fornecer calor para a reação de redução, queimar parcialmente os materiais orgânicos, mantendo as condições de redução, e assegurar o formato da camada do *char bed* para facilitar a remoção do fundido. O ar secundário também é pré-aquecido antes de ser introduzido na caldeira e geralmente está em excesso. Sua finalidade é manter a temperatura da fornalha, atuar na pirólise do licor preto e controlar a camada do *char bed*. Já o ar terciário é responsável por oferecer ar para a combustão total, reduzir as emissões de $NO_x$, diminuir o arraste de cinzas e oxidar os gases restantes da pirólise. (Bajpai, 2018). O ar quaternário tem a função de complementar o fornecimento de ar para aumentar o tempo de residência dos gases para minimizar as emissões de poluentes (Vakkilainen, 2017).

O melhoramento do sistema de ar da caldeira de recuperação está sempre em desenvolvimento. Isso porque é necessário que a caldeira opere com baixas emissões de compostos sulfúricos, mínimo entupimento por fuligem além de condições ótimas para a queima do licor preto e redução do sulfato de sódio (Vakkilainen, 2017).

### *2.3.2 Combustão do licor preto – Fornalha baixa*

Apesar do licor preto ser líquido e sua combustão ser predominantemente dos voláteis liberados na fase gasosa, o comportamento da queima do licor é mais semelhante com a de um combustível sólido, como o carvão.

O processo de queima de licor preto começa quando ele é alimentado na região da fornalha baixa através de bicos de pulverização localizados nas paredes do equipamento. De acordo com Grace (1992) e Smook (1987), a queima do licor preto envolve três etapas básicas (secagem, pirólise e queima do leito carbonizado) e, paralelemente, ocorre a combustão homogênea dos voláteis, cada uma ocorrendo em uma seção diferente da caldeira, como ilustrado na Figura 4.

O processo de secagem consiste na etapa de remoção da umidade residual da partícula de licor preto, pelo do fornecimento de energia dos gases de combustão provenientes do fundo da caldeira. À medida que o licor preto seca e a temperatura aumenta, começam a ocorrer reações com baixa energia de ativação. Para combustíveis orgânicos, a liberação de gases de baixo peso molecular é iniciada., ou seja, inicia-se a etapa de pirólise.

A pirólise compreende uma série de reações de degradação irreversível com os sólidos do licor preto, resultando em uma mistura de voláteis TRS, *total reduced sulphur*, ($CH_3SH$, $CH_3SCH_3$, $CH_3S_2CH_3$, $H_2S$), $SO_2$, $CO_2$, CO, $CH_4$, $H_2O$ e um material particulado poroso, fundamental para a formação do leito carbonizado.

Em uma região acima da seção de pirólise, os voláteis liberados reagem, quase instantemente, com o oxigênio do ar secundário, formando o que se chama de zona de chama da caldeira. A energia liberada por esse processo de combustão homogênea dos voláteis é absorvida pelas paredes aquatubulares, que compõe o sistema água-vapor do equipamento, para a geração de vapor. Por fim, o ar terciário garante que gases poluentes, como CO e TRS, não vão além desta seção. Por outro lado, o $H_2O$ e o $CO_2$ fluem para a região de transferência de calor.

O material particulado poroso é composto por sais inorgânicos, principalmente $Na_2SO_4$, $Na_2S$ e $Na_2CO_3$ e carbono fixo. A combustão heterogênea do carbono fixo com o oxigênio do ar primário fornece energia para a reação endotérmica do sulfato de sódio que ocorrerá no leito carbonizado, em particular, a reação do carbono com $Na_2SO_4$ para formar $Na_2S$.

A região inferior da caldeira de recuperação deve ter um ambiente redutor sem oxigênio, para impedir a reação de reoxidação entre $Na_2S$ e oxigênio do ar primário para

formar $Na_2SO_4$. A ocorrência desta reação reduz a eficiência de redução da caldeira. $Na_2S$ e $Na_2CO_3$ formam o smelt e são recuperados na área de caustificação para serem usados como licor branco.

Note-se que cada região da caldeira compreende um conjunto complexo de reações químicas exotérmicas e endotérmicas que precisam de condições operacionais específicas para favorecer a operação estável do processo.

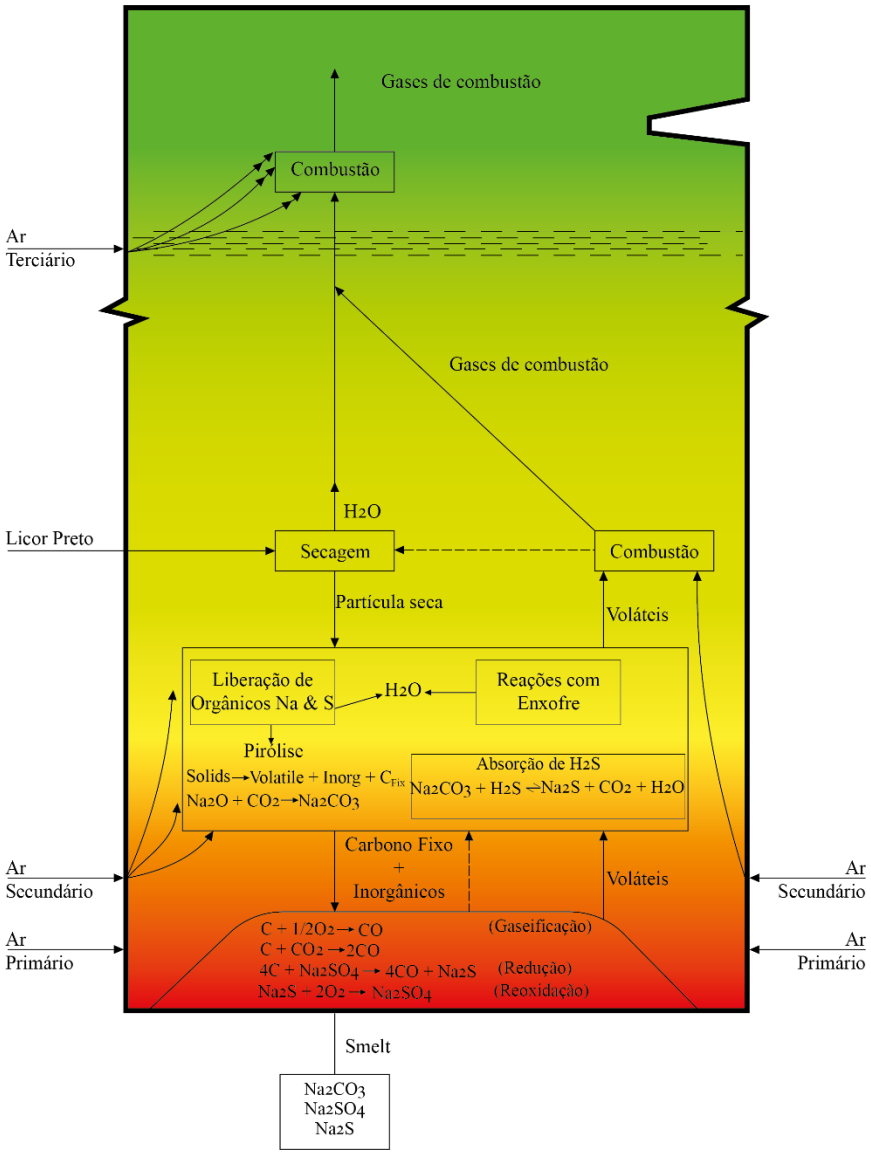



**Figura 4.** Principais etapas e reações no processo de combustão do licor preto.

### *2.3.3 Região de transferência de calor convectivo – Fornalha alta*

A sessão de transferência de calor convectivo é localizada na parte superior da caldeira, cujo papel é transformar água líquida em vapor superaquecido (ou vapor de alta pressão), através do sistema água-vapor. Devido ao baixo poder calorífico do licor preto

e aos depósitos de cinzas, as caldeiras de recuperação apresentam uma maior área superficial disponível para transferência de calor, comparado com caldeiras convencionais.

A água de alimentação da caldeira, deve conter baixo teor de oxigênio e minerais. Dessa forma, utiliza-se um tanque denominado desaerador para a retirada de $O_2$ e $CO_2$ dissolvido. Em seguida, a água de alimentação é introduzida primeiramente no economizador, cujo papel é utilizar a energia disponível nos gases de combustão para aquecer a água até uma temperatura próxima a de ebulição. O fluxo dos gases utilizados costuma ser na vertical, de preferência em sentido oposto à da passagem da água. A água então flui para a tubulação de vapor, onde água e vapor são separados por gravitação. A água saturada é destinada para as superfícies evaporativas, paredes aquatubulares, através de *downcomers*. Após circular pelas paredes da fornalha, à água parcialmente evaporada é coletada no tubulão de vapor. Neste momento, o vapor saturado deixa o tubulão e flui até os superaquecedores, cujo objetivo é elevar a temperatura do vapor acima da temperatura de saturação, a fim de evitar a presença de líquido no vapor que chega nos turbogeradores. A Figura 5 representa o circuito de água-vapor descrito acima.

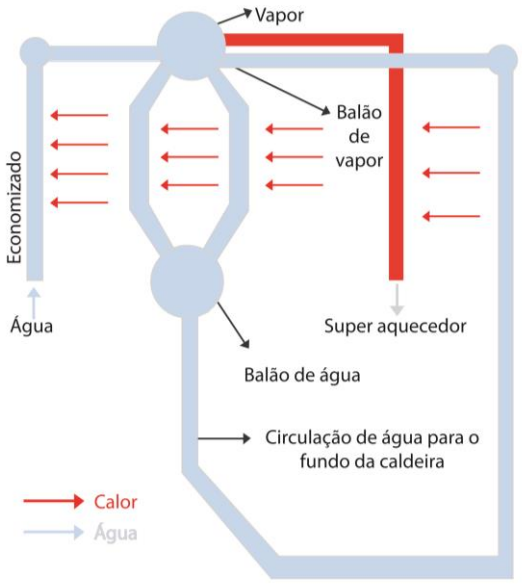



***Figura* 5.** Circuito água-vapor (Treino E-Suzano Recuperação 2, 2016).

## 2.4 Minimização da energia livre de Gibbs

O licor preto não possui fórmula química definida e devido à grande diversidade de reações químicas que ocorrem na caldeira de recuperação, utiliza-se do método da minimização da energia livre de Gibbs (um método não estequiométrico), para determinar

a distribuição e composição da mistura multifásica de cada seção da fornalha. O algoritmo utilizado para essa metodologia é uma função interna do bloco *RGibbs* do Aspen Plus™.

O mínimo global da energia livre de Gibbs representa, em constantes de temperatura e pressão, a condição de equilíbrio de um determinado sistema químico. Do ponto de vista do problema numérico, Brinkley (1947), Huff et al. (1951) e White et al. (1958) foram os primeiros pesquisadores a lidar com equações de equilíbrio químico para um sistema químico geral. O artigo de White et al. (1958), baseado na minimização de energia livre de Gibbs, foi a ideia consolidada, conhecida como algoritmo de Rand. Em seu artigo, os autores usaram gradiente descendente e programação linear para resolver o problema de otimização. Em 1971, pesquisadores da NASA (Gordon e McBride, 1971) desenvolveram um método semelhante ao algoritmo de Rand e, depois disso, cientistas a nível mundial fizeram muitas melhorias no método original. Como a minimização de energia livre de Gibbs geralmente é um problema de otimização não-convexo, muitas técnicas foram testadas para resolver a função objetivo. Gautam e Seider (1979) usaram o algoritmo de programação quadrática de White e Seider (1981) e estenderam o algoritmo Rand original, para permitir especificações de extensões de reações que não podem ser tomadas em equilíbrio. A abordagem geral é descrita a seguir.

A energia livre de Gibbs para um sistema reativo é:

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i \tag{3}$$

onde:

- ✓ $n$ é o número de mols
- ✓ μ é o potencial químico da espécie i

No caso de um comportamento ideal do gás e pressão atmosférica, o potencial químico é dado por:

$$\mu_i = \Delta G_{f,i}^0 + RTln\left(\frac{n_i}{n_{total}}\right) \tag{4}$$

Substituindo $\mu_i$ na expressão da energia livre de Gibbs:

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i \Delta G_{f,i}^{0} + \sum_{i=1}^{N} n_i RT ln\left(\frac{n_i}{n_{total}}\right) \quad (5)$$

A variável de decisão é $n_i$, a ser otimizada de modo que a energia livre de Gibbs seja mínima, está sujeita à restrição de balanço de massa de cada elemento:

$$\sum_{i=1}^{N} n_i a_{ij} = A_j \quad (6)$$

onde:
$a_{ij}$ é o número de átomos do j-ésimo elemento em cada mol de cada i-ésima espécie;
$A_j$ é o número total de átomos do j-ésimo elemento no sistema de reação.

De acordo com o algoritmo de Gautam e Seider (1979) e White e Seider (1981), o multiplicador Lagrange é introduzido. Portanto, a energia livre de Gibbs pode ser minimizada usando a seguinte expressão:

$$L = \Delta G_{f,i}^{0} + n_i RT ln\left(\frac{n_i}{n_{total}}\right) + \sum_{j=1}^{k} \lambda_j a_{ij} \quad (7)$$

onde:
L é a função de Lagrange;
$\lambda_j$ é o multiplicador de Lagrange.

A condição para o mínimo dessa função em um ponto específico em que todas as derivadas parciais de L com relação a $n_i$ e $\lambda_j$ desaparecem nesse ponto ($\nabla$L = 0).O número de incógnitas é definido pelo número de possíveis produtos no modelo e pelos multiplicadores de Lagrange. As equações a serem resolvidas são obtidas a partir da Equação (7) e das equações de restrição de massa. A abordagem acima foi usada para calcular as propriedades do equilíbrio termodinâmico nos casos em que a fórmula química não é bem definida (Shahbaz et al., 2017; Doherty et al., 2010), que é o caso do licor preto.

## 2.5 Modelagem e simulação de processos industriais

As simulações de processos industriais são baseadas em modelos matemáticos capazes de representar o comportamento das variáveis de processo observada nas plantas. Tais modelos conseguem relacionar as variáveis de saída com as variáveis de entrada (Potrich, 2014).

Segundo Edgar & Himmelblau (1988) um modelo matemático representa um sistema existente, ou a ser construído, transmitindo o conhecimento sobre tal sistema em uma forma utilizável.

As técnicas de modelagens matemáticas para representar processos industriais são baseadas no grau de complexidade e informações disponíveis sobre o sistema. É possível classificar os modelos matemáticos através do nível de informação disponível:

- ✓ Modelos “Caixa-branca” ou fenomenológico: é necessário conhecer bem o sistema com o qual se está lidando. Esse tipo de modelagem é baseado em balanços de massa e energia, termodinâmica, fenômenos de transporte e cinética química.
- ✓ Modelos “Caixa-cinza” ou híbrido: os modelos são construídos utilizando aspectos fenomenológicos conhecidos do processo, enquanto os desconhecidos são descritos a partir de dados experimentais.
- ✓ Modelos “Caixa-preta”: os modelos são construídos a partir de dados empíricos (experimentais ou dados reais de plantas), devido à complexidade dos fenômenos que ocorrem em um determinado processo. Normalmente, esses modelos são baseados em conceitos estatísticos.

Devido a necessidade de averiguação dos fenômenos que ocorrem no interior da caldeira e a demanda por operações do equipamento em condições extremas, pesquisas recentes têm visado as modelagens fenomenológicas ou caixa branca (Ferreira, 2013).

### *2.5.1 Software Aspen Plus*

O Aspen Plus™ foi criado em 1982 e foi o primeiro software desenvolvido pela Aspentech®, empresa que nasceu a partir de uma parceria entre o Massachusetts Institute of Technology (MIT) e o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE). A parceria tinha o objetivo de elaborar inovações para as indústrias de processos. Na atualidade, o Aspen Plus™ é o software mais utilizado para modelagem de processos (AspenTech, 2019).

O simulador Aspen Plus resolve grande parte dos problemas críticos de engenharia, bem como problemas operacionais que aparecem em um processo químico, tais como: projeto de um novo processo, avaliação de efeitos de uma unidade sobre o processo inteiro ou a otimização das operações unitárias de um processo completo.

As potencialidades do Aspen™ permitem aos engenheiros predizer o comportamento de um processo usando relações básicas de engenharia: balanço de massa e energia, equilíbrio de fases e químico e cinética das reações.

O simulador possui uma interface gráfica que permite ao usuário visualizar todas as etapas do processo, bem como todos os dados de entrada que estão sendo inseridos, o que permite melhor compreensão do processo que está sendo simulado. A precisão do software depende da quantidade e qualidade de informações fornecidas pelo usuário (Brito, 2014). O Aspen™ dispõe um grande banco de dados para cálculo de propriedades físicas e químicas que cobrem parte dos processos com comportamento ideal, bem como processos envolvendo sólidos ou eletrólitos.

O modo *default* do Aspen Plus® é do tipo modular sequencial, ou seja, cada bloco é resolvido por vez e o número de informações necessárias para a resolução depende dos graus de liberdade dos mesmos. A saída (resultados) de um bloco é a entrada (dados) de outro, e no caso de fluxogramas contendo correntes de reciclo, a dificuldade de convergência aumenta (Brito, 2014).

O Aspen Plus® é capaz de realizar análises de sensibilidade para gerar, convenientemente, tabelas e gráficos que apresentam como o processo é influenciado com mudanças realizadas nas especificações do equipamento e nas condições de operação selecionadas. Além disso, possibilita a realização de otimizações das condições operacionais do processo a fim de tornar o processo mais sustentável e/ou rentável economicamente.

## 2.6 Trabalhos mais relevantes na literatura

A modelagem de caldeiras de recuperação geralmente é realizada usando a fluidodinâmica computacional (CFD). O Institute of Paper Chemistry publicou o primeiro artigo usando técnicas de CFD para simular uma caldeira de recuperação, empregando o software Fluent para os cálculos numéricos (Jones, 1989). Desde então, muitos trabalhos foram publicados nesta área de pesquisa, utilizando uma compreensão mais aprofundada da modelagem matemática e o desenvolvimento de métodos de soluções de equações diferenciais mais eficazes, a construção de novos procedimentos para otimizar as condições de operação e melhorias na geometria das caldeiras de recuperação, a fim de garantir operação eficiente e estável do equipamento.

A abordagem CFD é importante para avaliar o processo em uma escala microscópica. Ferreira et al. (2010) apresentam uma análise sobre a interação de diferentes níveis de alimentação de ar nos padrões de fluxo do gás de combustão incluindo arranjos de fornecimento de ar quaternário. Nesse estudo, as simulações foram realizadas considerando os fluxos isotérmicos e incompressíveis, e não foram levados em conta os fenômenos térmicos e nem as reações químicas. A validação do modelo em CFD foi feita com dados da literatura. As soluções numéricas geradas neste trabalho comprovaram a eficiência da injeção de ar terciário, além de revelar que as portas de injeção do ar quaternário dispostas em uma configuração simétrica são mais adequadas para a operação do equipamento.

Devido à grande quantidade de cinzas formadas no processo de combustão do licor preto e consequentemente a formação de incrustação na zona de transferência de calor convectivo, Leppänen et al (2014) desenvolveram um modelo para simular partículas de fumos formadas como resultado da condensação de vapores de compostos alcalinos na caldeira de recuperação. O método de modelagem combina a fluidodinâmica computacional, química do equilíbrio e dinâmica de partículas de uma maneira que permite a simulação de um ambiente da caldeira tridimensional em larga escala. O modelo foi parcialmente validado com medições realizadas em uma caldeira de recuperação. Os resultados indicam que os depósitos de finos crescem mais rapidamente no superaquecedor primário e, de fato, a caldeira modelada encontra-se suscetível a obstrução no superaquecedor primário, devido ao efeito de Soret.

Com o foco na região de geração de vapor (fornalha alta), Maakala et al. (2018) desenvolveram um modelo detalhado para a região dos superaquecedores e avaliaram de forma inédita o perfil de temperatura e campos de fluxo nessa região, levando em

consideração os cálculos para estimação de incrustações. A solução computacional foi verificada utilizando índice de convergência de malha (ICM) padrão e os resultados foram validados de acordo com os conjuntos de medidas apresentados. A partir dos resultados obtidos foi possível observar, pela primeira vez, a formação de vórtices na região dos superaquecedores e os impactos desse fenômeno na transferência de calor. Além de analisar a variação quantitativa dos perfis de fluxo de calor nesta região.

A abordagem macroscópica permite otimizar as condições operacionais do processo. Usando o ambiente Visual C ++, Ghaffari et al. (2003) simularam o estado estacionário da parte inferior da caldeira. Cardoso et al. (2012) simularam a região de combustão da caldeira usando o software comercial WinGEMS. Os autores tiveram como objetivo avaliar o impacto na caldeira, quando o teor de sólidos secos do licor preto foi aumentado. Silva et al. (2008) usaram a minimização de energia livre de Gibbs para determinar a composição do smelt. No entanto, esses autores não avaliaram o efeito de diferentes taxas de fluxo de ar na formação de smelt e na geração de vapor.

A inteligência artificial pode ser usada para modelar caldeiras de recuperação, devido à grande quantidade de dados disponível. Por exemplo, Sainlez et al. (2011) previram a taxa de fluxo de vapor em uma caldeira de recuperação usando redes neurais artificiais.

Costa et al. (2004) sugere para a queima do licor preto uma abordagem matemática que calcula a composição dos compostos químicos em quatro regiões da fornalha da caldeira de recuperação por meio da minimização da energia livre de Gibbs .Além disso, apresenta a descrição da formação de partículas que é feita por uma rede neural equipada com dados industriais. A validação dos resultados do modelo híbrido para a fornalha é feita com dados industriais reportados na literatura.

# Capítulo 3

## Modelagem e Simulação

# 3. MODELAGEM E SIMULAÇÃO

## 3.1 Introdução

A modelagem da caldeira de recuperação química foi realizada usando o software Aspen Plus®. O modelo desenvolvido abrange as regiões inferior (zona reativa) e superior (geração de vapor) do equipamento. Por se tratar de um processo não-convencional, o Aspen Plus® não apresenta em sua biblioteca um bloco que represente uma caldeira de recuperação química. Dessa maneira, a estratégia utilizada para representar este equipamento foi decompor o equipamento em subunidades menores (zonas), a fim de permitir sua modelagem matemática. Cada zona compreende uma parte do conjunto complexo de reações químicas. As seções estão acopladas umas às outras através do balanço de massa e energia.

Os autores a seguir, também usaram essa estratégia para representar um processo que não está presente na biblioteca Aspen Plus®: Qin e Chang (2017) simularam um forno de coque usado para produzir coque a partir de carvão, Zhang et al. (2011). representaram um forno rotatório e Han et al. (2017). desenvolveram um modelo de gasificação de biomassa por fluxo descendente.

A primeira etapa para iniciar a modelagem e simulação do processo consiste em definir as hipóteses que irão reger o desenvolvimento do modelo computacional, baseado em estudos da literatura sobre o processo em questão. O desenvolvimento do modelo em Aspen Plus™ inicia-se pela da definição das espécies químicas envolvidas no processo. Após esta etapa, deve-se escolher o modelo termodinâmico que mais se adeque as características e condições operacionais do processo. Por fim, tem-se a escolha dos blocos que estão disponíveis na biblioteca do Aspen Plus™ e a definição das condições de entrada do modelo.

## 3.2 Hipóteses

As seguintes premissas foram consideradas na modelagem da caldeira de recuperação Kraft:

- ✓ O modelo é de dimensão zero: as variáveis de saída foram avaliadas em relação às variáveis de entrada sem considerar os detalhes dos processos que ocorrem dentro do volume de controle;

- ✓ A suposição acima geralmente requer consideração dos equilíbrios químico e termodinâmico;
- ✓ O processo é regime estacionário;
- ✓ O leito carbonizado contém apenas $Na_2SO_4$, $Na_2CO_3$ e $Na_2S$;
- ✓ As cinzas são inertes;
- ✓ A caldeira de recuperação opera a 1 bar.

As caldeiras de recuperação são equipamentos que podem ser modelados de maneira semelhante aos gaseificadores. Modelos de gaseificadores podem ser encontrados na literatura (Formica et al., 2016; Hu et al., 2018; Souza-Santos, 1987). As considerações acima foram baseadas nos trabalhos da literatura e não afetam acentuadamente os resultados da simulação.

## 3.3 Modelagem do Processo

### *3.3.1 Definição das Espécies Químicas*

A definição das espécies químicas é baseada em trabalhos da literatura (Silva, 2008) que abordam o processo que está sendo modelado. Três tipos de componentes foram utilizados durante o desenvolvimento do modelo da caldeira de recuperação química:

- ✓ *Componentes convencionais:* produtos das reações em equilíbrio que estão presentes no banco de dados do Aspen Plus™;
- ✓ *Componentes não-convencionais:* Estes componentes não apresentam fórmula química definida. Desta forma, necessitam da análise elementar para que suas propriedades, como densidade e entalpia, sejam calculadas; Estes componentes devem passar por um processo hipotético de decomposição, viabilizando a representação de componentes convencionais, tais como: $H_2$, $O_2$, C, S, etc.
- ✓ *Sólidos:* São materiais puros, que podem estar presentes como uma fase em uma mistura ou como parte do equilíbrio químico. Em termos de propriedades são caracterizados por seu peso molecular, pressão de vapor e propriedades críticas.

Alguns componentes, como as cinzas e o licor preto, não estão presentes nas bibliotecas do Aspen Plus™. Ambos não apresentam fórmula química definida, por isso foram definidos como sólidos não-convencionais.

A lista todos os componentes presentes na modelagem da caldeira de recuperação química está presente na Tabela 1. Observa-se que na Tabela 1 existem os mesmos componentes definidos em diferentes tipos (convencionais e sólidos), isso acontece pois os mesmo passam por um processo de fusão durante a combustão do licor preto.

**Tabela 1.** Especificação das espécies químicas utilizadas na modelagem.

| **Componentes** | **Tipo** | **Fórmula** |
|---|---|---|
| Água | Convencional | $H_2O$ |
| Oxigênio | Convencional | $O_2$ |
| Nitrogênio | Convencional | $N_2$ |
| Monóxido de Carbono | Convencional | CO |
| Dióxido de Carbono | Convencional | $CO_2$ |
| Metano | Convencional | $CH_4$ |
| Hidrogênio | Convencional | $H_2$ |
| Cloro | Convencional | $Cl_2$ |
| Sulfeto de Hidrogênio | Convencional | $H_2S$ |
| Óxido Nítrico | Convencional | NO |
| Dióxido de Nitrogênio | Convencional | $NO_2$ |
| Dióxido de Enxofre | Convencional | $SO_2$ |
| Trióxido de Enxofre | Convencional | $SO_3$ |
| Carbonato de Sódio | Convencional | $Na_2CO_3$-C |
| Sulfato de Sódio | Convencional | $Na_2SO_4$-C |
| Sulfeto de Sódio | Convencional | $Na_2S$-C |
| Carbono | Sólido | C |
| Enxofre | Sólido | S |
| Carbonato de Sódio | Sólido | $Na_2CO_3$ |
| Sulfato de Sódio | Sólido | $Na_2SO_4$ |
| Sulfeto de Sódio | Sólido | $Na_2S$ |
| Sódio | Sólido | Na |
| Óxido de Sódio | Sólido | NaO |
| Licor Preto | Não-Convencional | BL |
| Cinzas | Não-Convencional | ASH |

### *3.3.2 Modelo Termodinâmico*

A descrição do comportamento termodinâmico de processos industriais é de grande importância para a realização de modelagens e simulações. A escolha do modelo termodinâmico para predição das propriedades físicas e químicas dos componentes puros e mistura que compõe o sistema é uma das etapas mais críticas no desenvolvimento de qualquer processo. Os modelos termodinâmicos podem ser classificados pela acurácia, capacidade preditiva, custo computacional e abrangência de sistemas físicos.

A equação de estado PR-BM foi selecionada como modelo termodinâmico para calcular as propriedades de diferentes componentes durante todo o processo de combustão do licor preto em uma caldeira de recuperação. Este modelo termodinâmico usa a equação de estado cúbica de Peng-Robinson com a função alfa de Bost-Mathias para todas as propriedades termodinâmicas. Este modelo torna-se adequado para processos que contém hidrocarbonetos e gases leves (Aspentech, 2019). Além disso, requer que o mesmo conjunto de equações seja resolvido para as fases líquida e vapor. O método PR-BM é comumente aplicado aos processos de gaseificação e pirólise de biomassa (Gagliano et al., 2017; Kabir et al., 2015; Shahbaz et al., 2017).

O modelo termodinâmico PR-BM é uma das equações de estado cúbica os quais relacionam pressão, volume molar e temperatura por uma expansão polinomial cúbica em relação ao volume. Dentre as três raízes da equação, apenas duas apresentam significado físico. A outra apresenta uma tendência diretamente proporcional entre volume e pressão, fato que não é observado na natureza.

A equação de estado proposta por Peng-Robinson é:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha(T)}{[V_m(V_m + b) + b(V_m - b)]} \tag{8}$$

Com o intuito de melhorar a predição da pressão de vapor e equilíbrio de fases, Bost e Mathias (1980) propuseram uma equação generalizada do cálculo da variável $\alpha(T)$ do termo atrativo.

$$\alpha(T) = (exp^{c(1-T_r^d)})^2 \tag{9}$$

onde *d, c,* e *m* são dados por:

$$d = 1 + \frac{m}{2} \tag{10}$$

$$c = 1 - \frac{1}{d} \tag{11}$$

$$m = 0{,}37464 + 1{,}54226w - 0{,}26992w^2 \tag{12}$$

O licor preto, como mencionado anteriormente, é modelado como um sólido não-convencional e, portanto, é necessário calcular as propriedades que caracterizam esse sólido. No Aspen Plus®, essas propriedades são entalpia e densidade, e são calculadas através dos modelos HCOALGEN e DCOALIGT, respectivamente, nos quais são necessárias as análises proxanal e ultanal. Esses modelos incluem diferentes correlações para calcular o calor da combustão, o calor da formação e a capacidade calorífica do sólido. Como o calor da combustão é conhecido, seu valor foi assumido e utilizado no modelo (Tabela 4).

Valores das entalpias (DHSFRM) e energias livres (DGSFRM) de formação e entalpia de fusão (DHLSUSR) de $Na_2CO_3$, $Na_2O$, $Na_2S$ e $Na_2SO_4$ não estão disponíveis na biblioteca do simulador. Esta informação foi encontrada em Lide (2003) e é apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2.** Informação dos parâmetros indisponíveis na biblioteca do Aspen Plus®.

| | **$Na_2CO_3$** | **$Na_2O$** | **$Na_2S$** | **$Na_2SO_4$** |
|---|---|---|---|---|
| DHSFRM (kJ/mol) | -1131,0 | -416,0 | -370,3 | -1384,6 |
| DGSFRM (kJ/mol) | -1047,5 | -377,1 | -354,8 | -1266,8 |
| DHLSUSR (kJ/mol) | 28,0 | - | 6,7 | 24,3 |

### *3.3.3 Definição das Condições de Entrada e Blocos Utilizados no Modelo*

Antes de alimentar a caldeira, o licor preto deve ser concentrado para aumentar a eficiência energética durante a combustão. Portanto, o licor preto fraco é concentrado até que o teor de sólidos atinja 70% da composição total, sendo os 30% restantes a umidade. Supõe-se que o licor preto esteja inicialmente a 130°C. A análise elementar, apresentada na Tabela 3, foi fornecida por uma indústria de papel e celulose no Brasil. As condições operacionais médias foram obtidas diretamente do sistema de aquisição de dados da empresa (Tabela 4).

**Tabela 3**. Análise elementar do licor preto (base seca).

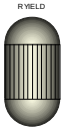
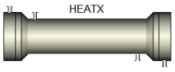
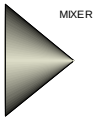
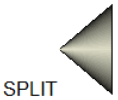
| Componentes | Composição mássica (%) |
|---|---|
| C | 34,53 |
| H | 3,40 |
| Na | 14,25 |
| S | 2,73 |
| Cl | 1,54 |
| O | 28,08 |
| $Na_2CO_3$ | 9,44 |
| $Na_2SO_4$ | 6,03 |

**Tabela 4.** Condições operacionais médias.

| Variáveis | Valores |
|---|---|
| Vazão de licor preto (kg/s) | 22,37 |
| Teor de sólidos (%) | 70.00 |
| Poder Calorífico Superior - PCS (MJ/kg) | 13,34 |
| Vazão molar de ar primário ($Nm^3/h$) | 45.460 |
| Vazão molar de ar secundário ($Nm^3/h$) | 88.960 |
| Vazão molar de ar terciário ($Nm^3/h$) | 44.163 |

Posteriormente, deu-se início à escolha dos blocos operacionais que estão disponíveis no Aspen Plus$^{TM}$. Na Tabela 5, encontra-se a especificação dos blocos utilizados para compor a modelagem da caldeira de recuperação.

**Tabela 5**. Blocos operacionais do Aspen Plus™.

| Rotina | Descrição | Utilização no Modelo |
|---|---|---|
| RGIBBS  | **RGibbs** – Prevê reações sem a necessidade de estequiometria, cinética e rendimento. Minimiza a Energia Livre de Gibbs para determinar os produtos. | Utilizado para prever as reações de combustão dos voláteis e as reações de redução no leito carbonizado. |
|  | **RYield** – Prevê reações baseado no rendimento. Não requer estequiometria e cinética. | Utilizado para realizar os cálculos de decomposição do licor preto em componentes convencionais. |
| RSTOIC  | **RStoic** – Pode realizar a modelagem de reações a partir da estequiometria. Não é necessário a cinética. É necessário saber a conversão de cada reação. | Utilizado para realizar o processo de secagem das partículas sólidas de licor preto. |
|  | **Sep** – Combina correntes materiais e divide em duas ou mais correntes, de acordo com as sub-correntes, podendo estas serem do tipo MIXED, CISOLID e NC. | Utilizado para prever a separação sólido-gás que acontece ao longo da caldeira. |
|  | **HeatX** – Realiza a transferência de calor entre correntes quentes e frias do processo. | Utilizado para na zona de transferência de calor da caldeira. Responsável por utilizar a energia dos gases de combustão para geração de vapor superaquecido. |
|  | **Mixer** – Responsável por misturar correntes do processo. | Utilizado para fazer um “mix” nas correntes. |
|  | **Splitter** – Responsável por separar correntes de processo. | Utilizado para realizar a purga da caldeira e separar o vapor utilizado para aquecer à água do desaerador. |

## 3.4 Modelo em Aspen Plus™

Após a realização de todas as etapas citadas anteriormente, o modelo em regime estacionário foi desenvolvido para a caldeira de recuperação. Devido à complexidade da combustão do licor preto, apenas as principais etapas desse processo foram consideradas no modelo. Quando as partículas de licor preto fluem ao longo de uma caldeira de recuperação, ocorrem reações de secagem, pirólise, combustão e redução. Costa et al. (2005) relatam que essas reações químicas ocorrem simultaneamente na fase sólida. As espécies químicas finais passam por um processo de fusão para formar o *smelt* apenas após o equilíbrio químico ter sido alcançado. Assim, o método de minimização de energia

livre de Gibbs foi empregado para determinar a distribuição e composição da mistura multifásica na caldeira de recuperação.

Como a minimização de energia livre de Gibbs é um método não estequiométrico, ela pode contornar o fato de que o licor preto não possui fórmula química definida. No Aspen Plus®, esse método é representado pelo bloco RGibbs. Este módulo utiliza um algoritmo baseado nos estudos de Gautam e Seider (1979) e White e Seider (1981).

Cada zona foi implementada em um bloco de hierarquia no Aspen Plus, como representado na Figura 6. As cores utilizadas representam as correntes de processo: vermelhas representam o caminho percorrido pelos gases de combustão, enquanto as azuis são referentes às vazões de ar primário/secundário/terciário, as correntes pretas representam o percurso das partículas de licor preto e, as correntes tracejadas azul e vermelho representam as vazões de água e vapor na fornalha alta e, por fim, as correntes pretas e tracejadas representam a transferência de informações entre as correntes de processo modelo. Fluxos de massa e energia são acoplados para representar o processo geral. Detalhes sobre cada zona são descritos a seguir.

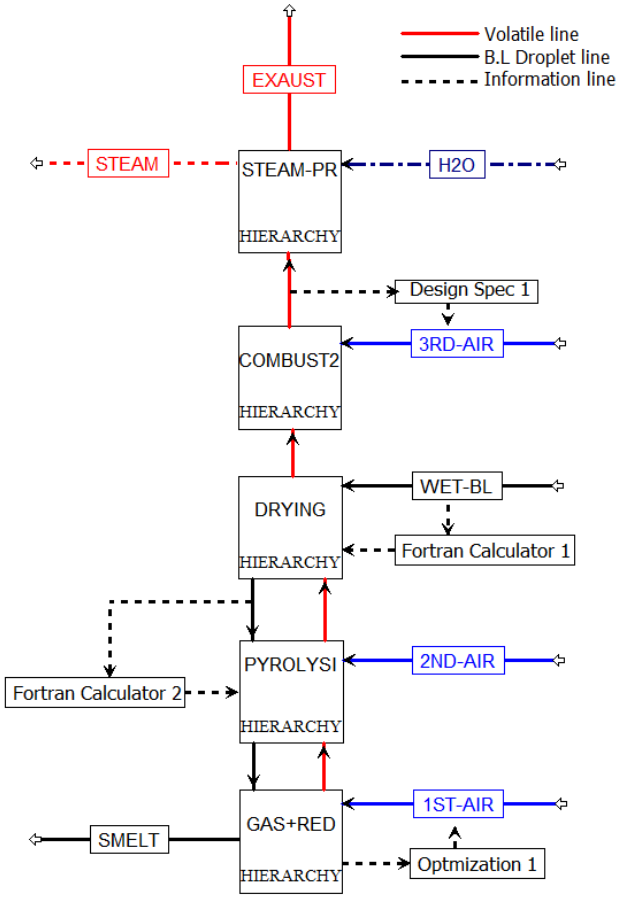



**Figura 6.** Fluxograma global da caldeira de recuperação química.

### *3.4.1 Zona de Secagem*

A Figura 7 apresenta a zona de secagem. O licor preto (WET-BL) alimenta a caldeira e os gases das seções inferiores (VOLAT-2), que fornecem a energia necessária para remover a umidade restante das gotículas do licor preto pelo do processo de evaporação.

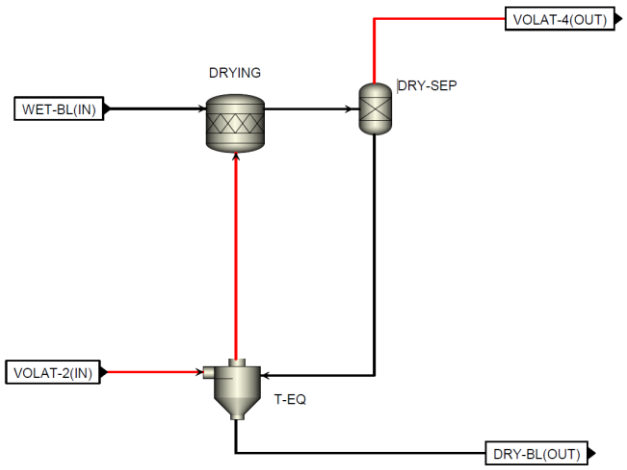



**Figura 7**. Fluxograma da zona de secagem.

A evaporação da umidade é representada por:

$$Licor\ preto\ \acute{u}mido \rightarrow 0{,}055\ H_2O \tag{13}$$

Como o licor preto é um componente não convencional, o simulador considera que sua massa molar é igual a 1 g/mol. Como a massa molar da água é de 18,015 g/mol, é possível deduzir a estequiometria da reação acima; isto é, a reação indica que 1 mol de licor preto úmido reage para formar 0,055 mole de água.

Embora a secagem do licor preto não seja considerada uma reação química, o modelo RStoic (Bloco DRYING) é usado para converter uma porção do licor preto úmido em água (a Eq. 13 é usada para simular o processo de secagem).

Para calcular a taxa de secagem, foi utilizada a ferramenta *Calculator* do Aspen Plus® e a Eq. 14 foi implementada (Fortran Calculator 1). Neste trabalho, considerou-se que após o processo de secagem, o licor preto está totalmente seco. A Eq. 14 é o resultado da combinação do balanço de massa da água e o balanço de massa global.

$$Conv = \frac{H2O^{in} - H2O^{out}}{100 - H2O^{out}} \quad (14)$$

onde:

Conv é a eficiência de secagem;

$H2O^{in}$ é a porcentagem de água no licor preto úmido;

$H2O^{out}$ é a porcentagem de água no licor preto seco.

O bloco T-EQ (SSplit) foi utilizado para garantir o equilíbrio térmico entre o licor preto seco, que vai para a seção de pirólise, e os voláteis que vêm do fundo da caldeira. O bloco DRY-SEP (Sep) é usado para separar os produtos do processo de secagem, o vapor de água e as gotículas de licor preto seco.

### *3.4.2 Zona de Pirólise*

O licor preto seco vai para a zona de pirólise (logo abaixo da zona de secagem), onde os voláteis são liberados, como representado na Figura 8.

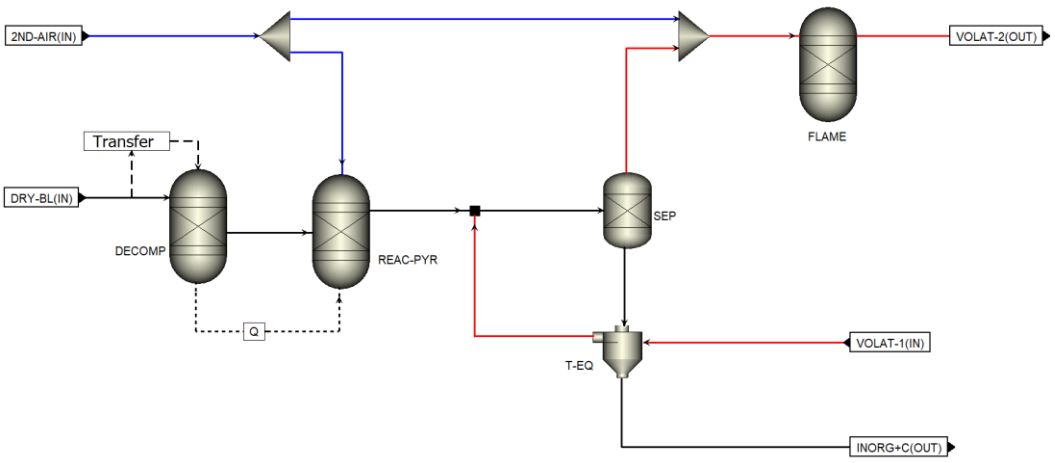



**Figura 8**. Fluxograma da zona de pirólise.

Para realizar a pirólise no Aspen Plus®, são necessários os blocos DECOMP (modelo RYield) e REAC-PYR (modelo RGibbs). O DECOMP realiza uma decomposição do licor preto com base em sua análise elementar, conforme indicado na Eq. 15, resultando em uma mistura homogênea de componentes convencionais e cinza: $H_2O$, cinza, C, $H_2$, $N_2$, $Cl_2$, S e $O_2$.

$$Licor\ preto \rightarrow \alpha_1 C + \alpha_2 Cinzas + \alpha_3 S + \alpha_4 Cl_2 + \alpha_5 N_2 + \alpha_6 H_2 + \alpha_7 O_2 + \alpha_8 H_2O \quad (15)$$

O RYield (DECOMP) é usado para modelar a decomposição do licor preto com base na análise elementar do licor preto. O bloco Calculator Fortran 2 é usada para encontrar o rendimento desses componentes convencionais, de acordo com a Eq. 16. e 17. É importante observar que $Na_2CO_3$, $Na_2SO_4$ e Na não são decompostos, pois não é possível inserir esses elementos na composição elementar do Aspen Plus™. Esses elementos foram, portanto, inseridos como CISOLID na alimentação do licor preto. Assim, foi necessário normalizar as frações mássicas dos outros componentes presentes na Tabela 3 antes de inseri-las no simulador. Nas Eq. 16 e Eq. 17 o fator de normalização se refere à diferença entre a composição de massa total e a porção dos componentes CISOLID mencionados acima. A soma da fração mássica de todos os componentes (Eq. 16 a Eq. 20) presentes na alimentação do licor preto deve ser igual a 1.

$$\alpha_{1,\ldots,7} = \frac{ULT_i}{100} * 0.70 \quad (16)$$

$$\alpha_8 = \frac{PROX_i}{100} * 0.70 \quad (17)$$

$$X_{Na_2CO_3} = 0.09 \quad (18)$$

$$X_{Na_2SO_4} = 0.06 \quad (19)$$

$$X_{Na} = 0.14 \quad (20)$$

Onde:

$\alpha_{1,\ldots,8}$ : cinza, carbono, $H_2$, $N_2$, S, $O_2$ e $Cl_2$;

A análise elementar (ULT) estabelece os valores de componentes convencionais presente no licor preto, estes que foram apresentados na Tabela 3. Já análise imediata (PROX) estabelece os valores de umidade, carbono fixo, material volátil e cinzas presente no licor preto.

O bloco "Transfer" é usado para copiar a temperatura da corrente de processo “DRY-BL” e usar esse valor como temperatura de referência no bloco DECOMP. Assim, a temperatura de referência usada para calcular a energia necessária para decompor o licor preto será a temperatura das gotas de licor preto.

Os componentes resultantes da decomposição são enviados para o REAC-PYR, onde ocorre a pirólise e os voláteis são liberados ($CO_2$, CO, $H_2$, $CH_4$, $H_2O$, $H_2S$ e

mercaptanas). Como discutido anteriormente, a distribuição das espécies químicas é encontrada pela da minimização da energia livre de Gibbs. Os voláteis juntam-se aos gases que vêm da região inferior da caldeira e todos seguem em um fluxo ascendente, enquanto os inorgânicos seguem para o fundo da caldeira. O calor requerido para esta seção é fornecido pelo fluxo de energia Q-DECOMP, que representa a mudança de entalpia quando o licor preto seco é decomposto em seus elementos convencionais, resultando em uma temperatura mais baixa dos voláteis no bloco REAC-PYR.

A seção de pirólise é uma zona oxidante, onde a matéria volátil liberada se une ao ar secundário e é queimada instantaneamente, gerando a primeira zona de combustão ou região de chama.

### *3.4.3 Zona de Gaseificação e Redução*

Os inorgânicos e o restante do carbono fixo segue para o fundo da caldeira, onde ocorrem reações heterogêneas de combustão e redução, conforme representado na Figura 9.

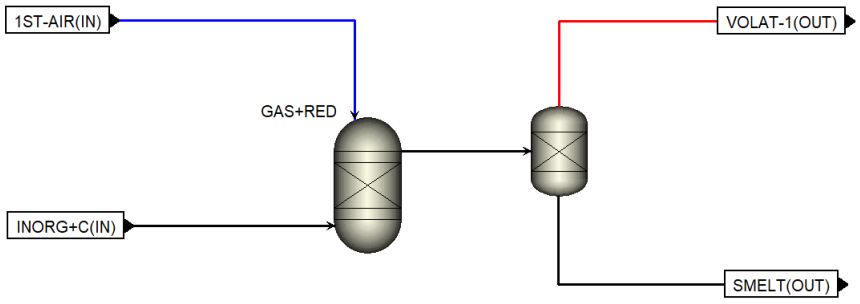



**Figura 9.** Fluxograma da zona de gaseificação e redução.

O carbono fixo remanescente da região de pirólise é queimado com o ar primário no bloco GAS + RED (modelo RGibbs). As principais reações que ocorrem nesta seção estão listadas abaixo:

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \quad (21)$$

$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)} \quad (22)$$

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \quad (23)$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \quad (24)$$

A gaseificação fornece a energia necessária para as reações endotérmicas na zona de redução. O objetivo é reagir o carbono fixo restante com $Na_2SO_4$ para formar $Na_2S$, mas outras reações podem ocorrer em menor extensão:

$$4C_{(s)} + Na_2SO_{4(s)} \rightarrow Na_2S_{(s)} + 4CO_{(g)} \quad (25)$$

$$2C_{(s)} + Na_2CO_{3(s)} \rightarrow 2Na_{(g)} + 3CO_{(g)} \quad (26)$$

$$Na_2S_{(s)} + 2O_{2(g)} \rightarrow Na_2SO_{4(s)} \quad (27)$$

O resultado dessa etapa é a formação de voláteis e o *smelt*. Conforme descrito, essa zona deve ter um ambiente redutor, sem oxigênio, a fim de maximizar a eficiência da redução. A composição do fundido e a eficiência da redução são variáveis medidas na planta e podem ser estimadas a partir do modelo desenvolvido. Matematicamente, a eficiência de redução é dada pela Eq. 28:

$$Eficiência\ de\ Redução(\%) = \frac{Na_2S\ (mol\%)}{Na_2S\ (mol\%) + Na_2SO_4(mol\%)} \quad (28)$$

A ferramenta de otimização do Aspen Plus® (Optimization 1) foi usada para determinar a vazão de ar primário necessário para minimizar a diferença entre a eficiência de redução simulada e a medida (Eq. 29). Nesse sentido, o ar primário se torna uma resposta do modelo. Essa variável pode ser usada para validar o modelo.

$$Min\ f = \left|\frac{Na_2S\ (mol\%)}{Na_2S(mol\%) + Na_2SO_4(mol\%)}\right| - ER \quad (29)$$

onde ER é a eficiência de redução medida na planta. Este termo é uma restrição do modelo.

Para as rotinas de otimização, foi utilizado o método *Bound Optimization by Quadratic Approximation (BOBYQA).*

### *3.4.4 Zona de Combustão*

Os voláteis resultantes dos processos que ocorrem no fundo da caldeira fluem para a zona de pirólise para serem queimados com o ar secundário. Como a combustão pode

ser incompleta naquela etapa do processo, é necessário uma combustão adicional para queimar o monóxido de carbono e os gases de enxofre (Figura 10) remanescentes. Nesse caso, é usada uma alimentação de ar terciário. Outra tarefa do ar terciário é formar uma cortina de ar para impedir a passagem de partículas sólidas para a região de geração de vapor. A zona de combustão com o ar terciário foi representada pelo modelo RGibbs. A zona de combustão também fornece calor para a região de geração de vapor.

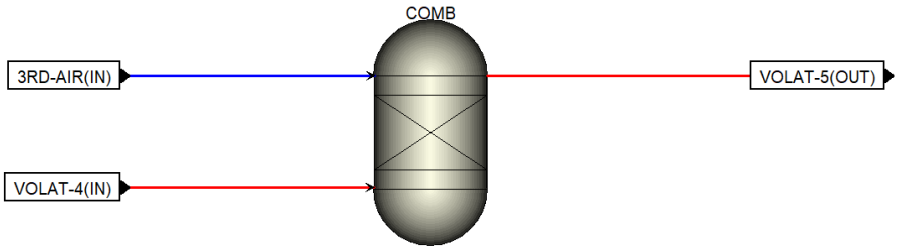



**Figura 10**. Fluxograma da zona de combustão.

Nesta zona, a ferramenta *design specification* do Aspen Plus® (Design Spec 1) foi usada para manipular a vazão de ar terciário (Eq. 30) para queimar o monóxido de carbono restante e atingir o objetivo estabelecido na Eq. 31 (dados da planta). Assim como o ar primário, o ar terciário se torna uma resposta do modelo.

$$40.000\,Nm^3/h \leq Vazão\ de\ ar\ terciário \leq 50.000\,Nm^3/h \quad (30)$$

$$Fração\ mássica\ de\ CO\ (X_{CO}) = 1236\,ppm \quad (31)$$

### *3.4.5 Geração de Vapor*

A geração de vapor é baseada na troca de calor entre os gases de combustão e o sistema água-vapor. Durante o fluxo ascendente, os gases trocam calor com as paredes da fornalha baixa, onde estão localizadas as tubulações de água. Essa transferência de calor é representada pelo bloco WALL. Os gases, então, vão para a fornalha alta, onde estão localizados os superaquecedores, responsável pelo superaquecimento do vapor saturado que sai das paredes. Em seguida, os gases seguem para o economizador, onde a água de alimentação da caldeira é pré-aquecida e, finalmente, são direcionados para a exaustão da caldeira. De forma simplificada, essas etapas podem ser representadas pelo conjunto de trocadores de calor (HeateX) representado na Figura 11. As áreas de troca de calor foram

usadas para definir as especificações dos trocadores de calor no Aspen Plus™. Assim, as temperaturas obtidas para esta região são resultado do modelo.

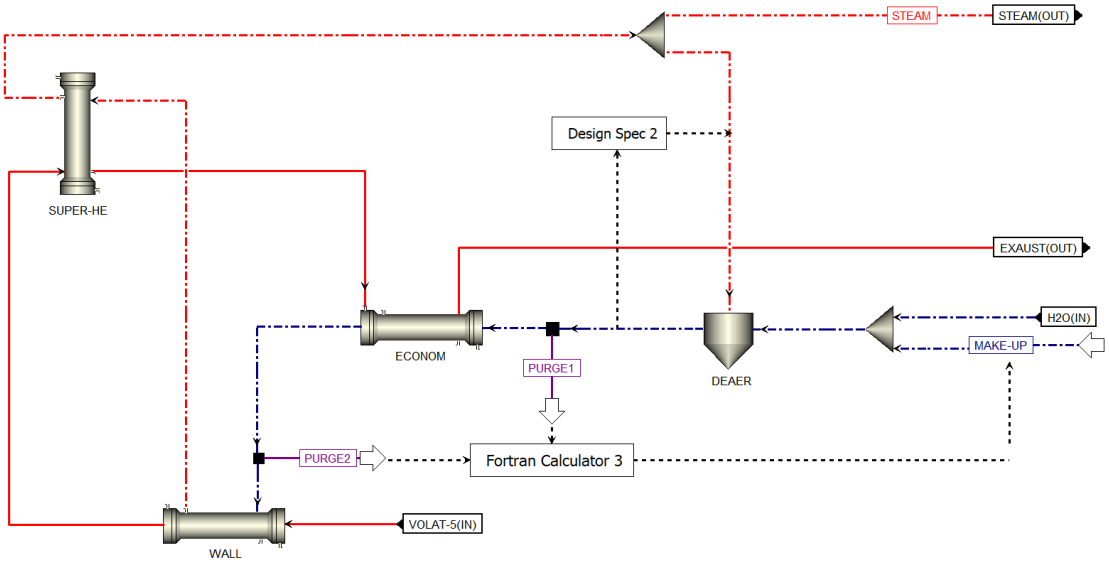



**Figura 11**. Fluxograma da região de geração de vapor (fornalha alta).

Parte do vapor superaquecido produzido é usado para pré-aquecer a água no desaerador, antes de ser introduzida na caldeira. O fluxo de vapor necessário para atingir a temperatura da água de alimentação é calculado usando Design Spec 2, manipulando o *split fraction* (Eq. 32) do bloco SPLT, que separa o vapor que será usado na planta do vapor para pré-aquecer a água de alimentação, para atingir a temperatura objetivada pela Eq 33, cuja pressão encontra-se a 70 bar.

$$0{,}05 \leq split\ fraction \leq 0{,}3 \tag{32}$$

$$T_{\text{água de alimentação}} = 118°C \tag{33}$$

O processo de geração de vapor tem duas perdas de material: uma através da válvula de *Vent* do desaerador (PURGE1) a outra a purga contínua (PURGE2). O Calculator Fortran 3 (Eq. 34) foi implementado para calcular a reposição de água para compensar as perdas do sistema.

$$Makeup = Purge1 + Purge2 \tag{34}$$

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O modelo para uma caldeira de recuperação química, desenvolvido neste trabalho, foi testado com dados de uma indústria de papel e celulose do Brasil. Como os dados fornecidos eram apenas para condições operacionais médias, os resultados para outras condições não puderam ser avaliados. Para superar essa restrição e garantir a precisão do modelo e aumentar a confiabilidade, também foram testados dados da literatura, apresentados por Silva et al (2008).

## 4.1 Validação do modelo

Como não há medições de vazão e temperatura dentro da caldeira, não é possível validar essas variáveis individualmente em cada zona do processo. Nesse caso, os parâmetros usados para validar o modelo são a produção e a composição do smelt, a eficiência de redução, as vazões de ar, composição dos gases de combustão e a geração de vapor.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para o procedimentos de validação do modelo, na qual os resultados obtidos para a produção e composição molar da camada ativa do leito carbonizado são comparados com dados industriais. Observa-se que a restrição de igualdade para a eficiência de redução (Eq. 29) foi atendida.

**Tabela 6**. Validação do modelo com dados industriais: composição de smelt e eficiência de redução.

| | Dados de Planta | Simulado | Erro (%) |
|---|---|---|---|
| Produção (kg/s) | 6,80 | 6,92 | 1,7 |
| $Na_2CO_3$ (mol %) | 0,77 | 0,76 | 1,0 |
| $Na_2S$ (mol %) | 0,21 | 0,22 | 3,5 |
| $Na_2SO_4$ (mol %) | 0,02 | 0,02 | 3,1 |
| Eficiência de Redução (%) | 91,34 | 91,34 | 0,0 |

As vazões de ar primário e terciário são calculadas no modelo, para que possam ser usados como variáveis de validação. Porém, a vazão de ar secundário foi usada como entrada para o modelo. O ar terciário é responsável por atingir a fração mássica de monóxido de carbono, estabelecidos na Eq. 31, nos gases de exaustão. Na Tabela 7 são apresentados os resultados para as taxas de fluxo de ar.

Como a vazão de ar secundário é fixa e o fluxo de ar primário é manipulado para alcançar a eficiência de redução desejada, além das entradas de ar falso não serem contabilizadas pelos medidores de vazão de alimentação de ar, a vazão de ar terciário calculado absorve estas incertezas do modelo, resultando em uma erro ligeiramente mais alto, conforme apresentados na Tabela 7. O erro associado a vazão de ar secundário está ausente, devido a esta variável não ser resposta do modelo, como foi mencionado anteriormente.

**Tabela 7**. Validação do modelo com dados industriais: Vazões de alimentação de ar.

| Variável | Temperatura (°C) | Dados de Planta ($Nm^3/h$) | Simulado ($Nm^3/h$) | Erro (%) |
|---|---|---|---|---|
| Ar Primário | 150 | 45.460 | 45.140 | 0,7 |
| Ar Secundário | 157 | 88.960 | 88.960 | - |
| Ar Terciário | 38 | 44.163 | 47.220 | 6,9 |

Com a produção, composição do *smelt* e a eficiência de redução validadas com dados da planta, foi possível verificar a produção de vapor obtida na fornalha alta: 175 t/h de vapor a 50 bar (420°C). A Tabela 8 são apresentados os resultados para a produção de vapor.

**Tabela 8**. Validação do modelo com dados industriais: produção de vapor.

| Variável | Dados de Planta | Simulado | Erro (%) |
|---|---|---|---|
| Vazão de Alimentação (t/h) | 175 | 175 | 0 |
| Temperatura (°C) | 420 | 429 | 2,14 |
| Temperatura de Exaustão (°C) | 190 | 196 | 3,06 |

Dados do trabalho de Silva et al (2008) foram utilizados para testar e verificar a confiabilidade do modelo desenvolvido para uma caldeira de recuperação. O objetivo de seu trabalho era prever o comportamento em estado estacionário da composição de *smelt* em uma caldeira de recuperação através da minimização de energia livre de Gibbs e comparar seus resultados com os resultados experimentais realizados pela CENIBRA. O estudo de Silva et al (2008) tem condições operacionais diferentes daquelas testadas anteriormente, mas a configuração do equipamento é semelhante à usada no presente trabalho. É importante enfatizar que os resultados da composição de smelt do trabalho de

Silva et al (2008)foram normalizados para as espécies: $Na_2CO_3$, $Na_2S$ e $Na_2SO_4$. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para a composição do fundido e a eficiência de redução.

**Tabela 9**. Validação do modelo com dados da literatura: composição do smelt e eficiência de redução.

| Variável | Silva (2008) | Este Trabalho | Erro (%) |
|---|---|---|---|
| $Na_2CO_3$ (mol %) | 0,66 | 0,65 | 1,90 |
| $Na_2S$ (mol %) | 0,31 | 0,32 | 3,77 |
| $Na_2SO_4$ (mol %) | 0,03 | 0,03 | 3,00 |
| Eficiência de Redução (%) | 92,00 | 92,15 | 0,16 |

Também foi possível realizar uma abordagem ambiental e validar o modelo em termos de emissões atmosféricas; os resultados da composição dos gases de exaustão são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10**. Validação do modelo com dados da literatura: composição dos gases de exaustão.

| Variável | Silva (2008) | Este Trabalho | Erro (%) |
|---|---|---|---|
| $O_2$ (mol %) | 0.000 | 0.000 | 0.00 |
| $N_2$ (mol %) | 0.629 | 0.601 | 3.97 |
| $H_2$ (mol %) | 0.050 | 0.053 | 6.00 |
| $H_2O$ (mol %) | 0.116 | 0.125 | 7.75 |
| CO (mol %) | 0.087 | 0.092 | 4.60 |
| $CO_2$ (mol %) | 0.118 | 0.112 | 4.23 |
| $H_2S$ (mol %) | 0.000 | Trace | 0.00 |
| $SO_2$ (mol %) | 0.000 | Trace | 0.00 |
| $CH_4S$ (mol %) | 0.0001 | Trace | 0.00 |
| $CH_4$ (mol %) | 0.000 | 0.000 | 0.00 |

O foco do estudo de Silva et al (2008) era a zona reativa (fornalha baixa), portanto, apenas as vazões de ar primário e secundário foram fornecidas. O presente modelo utilizou o fluxo de ar secundário como entrada e o fluxo de ar primário foi calculado pela Eq. 30 e na Tabela 11 são apresentados os resultados.

**Tabela 11**. Validação do modelo com dados da literatura: vazão de alimentação de ar

| Variável | Silva (2008) | Este Trabalho | Erro (%) |
|---|---|---|---|
| Ar primário (t/h) | 162,02 | 154,16 | 4,85 |
| Ar secundário (t/h) | 164,65 | 164,65 | - |

Como pode ser visto, em ambos os casos (dados industriais e da literatura) os erros no modelo foram pequenos. Os resultados da validação mostram que o modelo é capaz de estimar todas as variáveis consideradas mais importantes nas caldeiras de recuperação: vazões de ar, composição de *smelt* e geração de vapor ao mesmo tempo. Por outro lado, os trabalhos encontrados estão focados apenas em uma das regiões da caldeira, consequentemente apenas uma dessas variáveis são avaliadas, sem verificar a correlação entre elas.

## 4.2 Análise de Sensibilidade na Eficiência de Redução

A eficiência de redução é uma das variáveis que indicam se a caldeira está funcionando corretamente; em outras palavras, se ela está recuperando os compostos inorgânicos presentes no licor branco. Por esse motivo, as plantas industriais buscam condições operacionais que possam maximizar essa eficiência. O modelo desenvolvido permite avaliar o efeito que a alimentação de ar tem na eficiência de redução. Sabe-se que as principais etapas do processo de combustão do licor preto são diretamente influenciadas pelo ar primário e secundário. Uma análise de sensibilidade dessas variáveis foi realizada e representada na Figura 12.

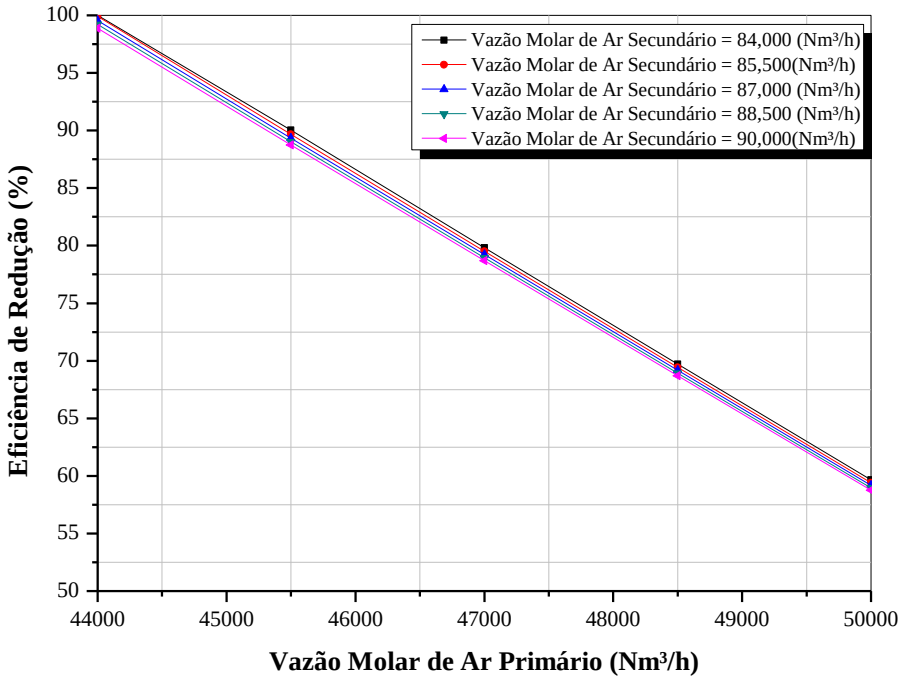



**Figura 12**. Performance da eficiência de redução com a manipulação das vazões da alimentação de ar.

Na Figura 12, cada curva tem uma vazão de ar secundário fixo. À medida que a vazão de ar primário muda, há uma nova condição operacional com sua correspondente eficiência de redução. Todos os casos estudados têm a mesma tendência de variação no suprimento de ar. No entanto, pode-se notar que a eficiência de redução é fortemente afetada pela vazão de ar primário de maneira inversamente proporcional. É de suma importância que a quantidade de ar primário fornecida seja de modo a garantir uma atmosfera redutora, porque a maior parte do oxigênio deve ser consumida pelo carbono fixo; no entanto, uma certa quantidade de carbono fixo deve permanecer para reagir com $Na_2SO_4$, garantindo uma alta eficiência de redução para a formação de $Na_2S$. A vazão de ar secundário pode influenciar a quantidade de carbono destinada ao fundo da caldeira, devido à possibilidade do carbono ser convertido em gases antes de atingir a camada ativa do leito carbonizado. No entanto, a principal função do ar secundário é realizar a combustão dos voláteis liberados durante a etapa de pirólise e não tem impacto relevante na eficiência da redução.

Outra questão que pode ser vista na Figura 12 é o fato de que, para um fluxo de ar primário fixo de 45.000 Nm³/h, todos os casos apresentados neste trabalho podem atingir uma eficiência de redução superior a 92%. Esse é o resultado esperado para a operação de uma planta industrial.

### 4.3 Análise de Sensibilidade na Geração de Vapor

Este tópico diz respeito à possibilidade de aumentar a produção de vapor enquanto o poder calorífico inferior do licor preto é mantido fixo. Para investigar isso, uma análise de sensibilidade foi realizada nas vazões de ar primário, secundário e terciário e na alimentação de água. Algumas restrições foram impostas na análise e limitaram os resultados viáveis do modelo. As restrições são:

- ✓ Alimentação constante, com teor de sólidos secos de 70%;
- ✓ Emissão máxima de CO de 1.236 ppm;
- ✓ Eficiência de redução de pelo menos 91,34%;
- ✓ Temperatura do vapor produzido de vapor a 420°C.

Os limites inferior e superior para as vazões de alimentação de ar na caldeira foram definidos de acordo com as Equações 33 a 36:

$$175 < f_{vapor}(ton/h) < 180 \quad (33)$$

$$40.000 < f_{ar}^{primário}\left(\frac{Nm^3}{h}\right) < 50.000 \quad (34)$$

$$85.000 < f_{ar}^{secundário}\,(Nm^3/h) < 95.000 \quad (35)$$

$$47.000 < f_{ar}^{terciário}\,(Nm^3/h) < 57.000 \quad (36)$$

A Tabela 12 apresenta parte dos resultados obtidos após a realização da análise de sensibilidade; toda a matriz possui milhares de cenários. Devido ao grande número de variáveis manipuladas, foram adotados 10 pontos para cada intervalo apresentado acima. Cada caso representa uma condição operacional da caldeira de recuperação. O número de colunas dessa matriz de resultados depende de quanta informação que o autor deseja avaliar.

**Tabela 12.** Matriz obtida pela análise de sensibilidade: eficiência de redução, geração de vapor, emissão atmosférica.

| Casos | Vazão molar de ar primário ($Nm^3/h$) | Vazão molar de ar secundário ($Nm^3/h$) | Vazão molar de ar terciário ($Nm^3/h$) | Água de Alimentaçaõ (t/h) | Eficiência de Redução (%) | $T_{Vap}$ (°C) | $X_{O_2}$ | $X_{N_2}$ | $X_{H_2}$ (ppm) | $X_{H_2O}$ | $X_{CO}$ (ppm) | $X_{CO_2}$ | $X_{TRS}$ | $X_{SO_X}$ (ppm) | $X_{NO_X}$ (ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Caso Base | 45.140 | 88.960 | 47.220 | 175,00 | 91,34 | 429 | 0,008 | 0,61 | 329 | 0,14 | 1.236 | 0,22 | Traços | 18 | 88 |
| 1 | 44.440 | 90.555 | 52.230 | 175,00 | 95,76 | 432 | 0,015 | 0,62 | 174 | 0,14 | 642 | 0,23 | Traços | 6 | 72 |
| 2 | 44.440 | 90.555 | 52.230 | 175,50 | 95,76 | 427 | 0,015 | 0,62 | 174 | 0,14 | 642 | 0,23 | Traços | 6 | 72 |
| 3 | 45.000 | 91.666 | 53.333 | 176,00 | 92,03 | 428 | 0,016 | 0,62 | 145 | 0,14 | 530 | 0,23 | Traços | 4 | 68 |
| | | | | | ... | | | | | | | | | | |
| 2102 | 45.555 | 95.000 | 51.111 | 175 | 87,58 | 428 | 0,016 | 0,62 | 136 | 0,14 | 494 | 0,24 | Traços | 3 | 64 |
| | | | | | ... | | | | | | | | | | |
| 6600 | 50.000 | 95.000 | 57.000 | 175 | 58,13 | 438 | 0,028 | 0,63 | 10 | 0,14 | 334 | 0,24 | Traços | Traços | 22 |

.

A fração mássica de monóxido de carbono medida nos gases de exaustão indica que ainda há combustível disponível no interior da fornalha baixa. Portanto, é possível aumentar a temperatura dos gases de combustão aumentando o suprimento de ar na caldeira e, assim, aumentar a energia fornecida para a geração de vapor.

Devido às restrições impostas, muitos casos não foram considerados. No entanto, foi observado um aumento na temperatura do vapor produzido com uma produção de vapor fixa de 175 t/h. Esse resultado indica que há uma oportunidade de aumentar a vazão de alimentação de água e, consequentemente, aumentar a produção de vapor. O resultado observado para o aumento na produção de vapor foi de aproximadamente 1 t/h.

O aumento da produção de vapor na caldeira de recuperação de produtos químicos reduz a produção de vapor nas caldeiras convencionais a gás natural. Em outras palavras, o aumento da eficiência térmica da caldeira de recuperação reduz o consumo geral de combustível fóssil. Assim como a redução na emissão de gases poluentes na atmosfera.

Sabendo que é necessária uma média de 80 $Nm^3/h$ de gás natural para produzir 1 t/h de vapor superaquecido, é possível calcular a redução no consumo de gás natural nas caldeiras convencionais, considerando o tempo de operação em 8448 horas e o poder calorífico do gás natural igual a 8600 kcal/$Nm^3$. A Tabela 13 mostra as economias em energia térmica e gás natural.

**Tabela 13**. Economia térmica com a redução no consumo de gás natural.

| **Redução de gás natural ($Nm^3$/ano)** | **Economia (MWh/ano)** |
|---|---|
| 675.840 | 6,74 |

# Capítulo 5

## Conclusões e Trabalhos futuros

## 5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O processo de celulose e papel é quase auto-sustentável; a energia criada a partir da combustão de seus subprodutos pode gerar uma parte da energia necessária para executar todo o processo. No entanto, para obter um alto desempenho, são necessários processos de produção mais eficientes, nos quais a redução no consumo de energia é fundamental.

Uma caldeira de recuperação foi simulada neste estudo usando o software comercial Aspen Plus® pela primeira vez. Os detalhes do desenvolvimento do modelo foram discutidos, e a minimização da energia livre de Gibbs provou ser eficiente para prever a distribuição de espécies químicas por todo equipamento, mesmo que a queima de licor preto seja um sistema difícil e complexo de reações químicas que ocorrem simultaneamente.

Diferentemente dos modelos anteriores, o modelo desenvolvido pode prever a eficiência de redução, emissão atmosférica e a geração de *"green steam"* em caldeiras de recuperação química, simultaneamente. O modelo fenomenológico foi validado com dados da maior fábrica de papel e celulose da América Latina e com dados da literatura e apresentou erros inferiores a 8%.

Uma eficiência de redução de 91,34% foi obtida em uma produção de vapor de 175 t/h a 420 ° C. Uma análise de sensibilidade para as vazões de ar primário, secundário e terciário mostrou que a geração de vapor pode ser aumentada em 1 t/h nas condições estabelecidas.

As novas condições operacionais encontradas a partir do modelo desenvolvido apresentou um impacto ambiental significativo. O aumento da produção de vapor na caldeira de recuperação tem como consequência a redução na quantidade de gás natural consumido nas caldeiras convencionais, além de reduzir o CO, $SO_X$ e $NO_X$ na atmosfera.

No que diz respeito às limitações do modelo, três pontos podem ser destacados: 1) o modelo é baseado no equilíbrio, portanto não leva em consideração as limitações da transferência de massa e da taxa de reação; 2) falta de um modelo detalhado de transferência de calor, uma vez que a perda de calor por convecção e radiação não foi considerada na parte inferior da caldeira; 3) o impacto da hidrodinâmica gás-sólido não foi levado em consideração. Todos esses pontos estão relacionados à limitação do software. Melhorias podem ser feitas em trabalhos futuros, para aumentar sua precisão e flexibilidade.

As sub-rotinas externas do Fortran podem ser usadas para contornar a desvantagem do software, permitindo que o usuário construa um modelo mais rigoroso. No entanto, o modelo apresentado neste artigo já está de acordo com os dados industriais, portanto, essas limitações não têm um impacto significativo sobre os resultados.

# Referências Bibliográficas

Aspen Plus® V8.4 Aspen Physical Property System, Cambridge: Aspen Technology Inc; 2013.

Aspentech. 2019. https://www.aspentech.com

Bajpai, P. (2017). Preparation of White Liquor. Pulp and Paper Industry, 101–130.

Bajpai, P. (2017). Properties, Composition, and Analysis of Black Liquor. Pulp and Paper Industry, 25–38.

Bajpai, P. (2018). Kraft Spent Liquor Recovery. Biermann's Handbook of Pulp and Paper, 425–451

Bernardo-Gil MG, 1998. Breve introdução o Aspen Plus. Instituto Superior Técnico. 1-60.

Blasio C, Gisi S, Molino A, Simonetti M, Santarelli M, Björklund-Sänkiaho M. Concerning operational aspects in supercritical water gasification of Kraft black liquor. Renewable Energy 2019;130:891-901.

Bonhivers, J.-C., & Stuart, P. R. (2013). Applications of Process Integration Methodologies in the Pulp and Paper Industry. Handbook of Process Integration (PI), 765–798.

Brinkley SR. Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents. The Journal of Chemical Physics 1947;15:107-110.

Brito, K. D., 2014. Efeito do Teor de Solvente sobre o Custo Anual Total, Consumo Específico de Energia e Eficiência Termodinâmica na Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa: Configurações Convencional e Termicamente Acoplada. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

Cardoso M, Avelar Costa GA, Oliveira ED, Ravagnani SP. Simulation of eucalyptus Kraft black liquor combustion in industrial recovery boilers. Latin American Applied Research 2012;42:197-204.

Costa AOS, Biscaia EC, Lima EL. Mathematical description of the Kraft recovery boiler furnace. Computers and Chemical Engineering 2005; 28:633-641.

Costa, A. O. S., Biscaia, E. C., & Lima, E. L. (2004). Mathematical description of the kraft recovery boiler furnace. Computers & Chemical Engineering, 28(5), 633–641.

Doherty W, Reynolds A, Kennedy D. Computer simulation of a biomass gasification-solid oxide fuel cell power system using Aspen Plus®. Energy 2010;35: 4545-4555.

Edgar, t. f., Himmelblau, D. M., Optimization of Chemical Processes, McGraw-Hill Book Co. – Singapore, 1988.

EIA, Annual Electric Power Data. US Energy Information Administration; 2017.

Ferreira D. J. O.; Cardoso M, Park SW. Gas flow analysis in a Kraft recovery boiler. Fuel Processing Technology 2010;91:789-798.

Ferreira D. J. O. Modelagem de Caldeira de Recuperação Química Kraft. 2013. 209f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Formica M, Stefano Frigo, Roberto Gabbrielli, Development of a new steady state zero-dimensional simulation model for woody biomass gasification in a full scale plant, Energy Conversion and Management, Volume 120, 2016, Pages 358-369.

Gagliano A, Nocera F, Bruno M, Cardillo G. Development of an equilibrium-based model of gasification of biomass by Aspen Plus®. Energy Procedia 2017;111:1010-1019.

Gaudreault C., Malmberg B, Miner R. Life cycle greenhouse gases and non-renewable energy benefits of kraft black liquor recovery. Biomass and Bioenergy. Volume 46,2012. Pages: 683-692.

Gautam R, Seider WD. Computation of phase and chemical equilibrium, parts I, II, and III. AIChE J 1979;25:991-1015.

Ghaffari S, Romagnoli JA. Steady state and dynamic behaviour of Kraft recovery boiler. Computer Aided Chemical Engineering 2003;14:1019-1024.

Gordon S, Mcbride B. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detations Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detations, NASA Report 1976.

Grace TM. Chemical recovery process chemistry. In: R.P. Green, G. Hough (Eds.), Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes. Atlanta: TAPPI Press; 1992.

Han J, Liang Y, Hu J, Qin L, Street J, Lu Y, Yu F. Modeling downdraft biomass gasification process by restricting chemical reaction equilibrium with Aspen Plus®. Energy Conversion and Management 2017;153:641-648.

Herrera SI, Park SW, Silva JR. Multi-agent control system of a Kraft recovery boiler. IFAC Proceedings Volumes 2008;41:6-11.

Hu, Yukun, Jihong Wang, CK Tan, Chenggong Sun, Hao Liu, Coupling detailed radiation model with process simulation in Aspen Plus®: A case study on fluidized bed combustor, Applied Energy, Volume 227, 2018, Pages 168-179.

Huff VN, Gordon S, Morrell VE. General method and thermodynamic tables for computation of equilibrium composition and temperature of chemical reactions. Technical Report NACA-TR-1037; 1951.

Jones, A.K. A model of Kraft recovery furnace. Doctor's Dissertation. The institute of Paper Chemistry. Applet. Wisconsin.USA.1989.

Kabir MJ, Chowdhury AA, Rasul MG. Pyrolysis of municipal green waste: a modelling, simulation and experimental analysis. Energies 2015;8:7522-7541.

Lee, Q. F., & Benningt, C. P. J. (2010). Liquor flow in a model kraft batch digester. Chemical Engineering Journal, 158(1), 51–60.

Leppänen A, Tran H, Taipale R, Välimäki E, Oksanen A - Numerical modeling of fine particle and deposit formation in a recovery boiler. Fuel 2014;129:45-53.

Lide DR. Handbook of chemistry and physics. Boca Rat: CRC Press; 2003.

Lopes, C. A. Biogas production potential from kraft pulp mill sludge. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viscoça, Minas Gerais.

Maakala V, Järvinen M, Vuorinen V. Computational fluid dynamics modeling and experimental validation of heat transfer and fluid flow in the recovery boiler superheater region. Applied Thermal Engineering 2018;139:222-238.

Paolielio, F.A; Alvez, A.C; Maestri, E; Felicíssimo Neto, J; Aspgren, L. P; Guide for recovery boiler inspection. CSBR – Safety Commitee in (Chemical) Recovery Boiler of Brazil. ABTCP, 2002.

Pérez MG, Vakkilainen E, Hyppänen T. Fouling growth modeling of Kraft recovery boiler fume ash deposits with dynamic meshes and a mechanistic sticking approach. Fuel 2016;185:872-885.

Potrich, L.B. Modelagem da queima do carbono na caldeira de recuperação 2 da Klabin Monte Alegre por rede neural. 2014. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná.

Qin S, Chang S. Modeling, thermodynamic and techno-economic analysis of coke production process with waste heat recovery. Energy 2017;141:435-450.

Ramesh S, Chaurasia AS, Mahalingam H, Rao NJ. Kinetics of devolatilization of black liquor droplets in chemical recovery boilers - pyrolysis of dry black liquor solids. International Journal of Chemical Engineering and Applications 2013;4:1-5.

Reis, M. H. Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose. 2013. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais.

Ribeiro, R. N.; Muniz, E. S.; Lamarque, L. H. F.;Mehta, R. K.; Park, S. W. Automação e sistemas de segurança em caldeiras de recuperação química, Intech Brasil BLRBAC, n° 95, pp. 7-22, 2007.

Sainlez M, Heyen G. Recurrent neural network prediction of steam production in a Kraft recovery boiler. Computer Aided Chemical Engineering 2011;1784-1788.

Shahbaz M, Yusup S, Inayat A, Ammar M, Patrick DO, Pratama A, Naqvi SR. Syngas production from steam gasification of palm kernel shell with subsequent CO2 capturing using CaO sorbent: an Aspen Plus® modelling. Energy Fuels 2017;31:12350-12357.

Shreve, R. N, Brink Jr, J. A., Indústrias de Processos Químicos, 4ª Ed., Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2012

Silva WL, Ribeiro JCT, Costa EF, Costa AOS. Reduction efficiency prediction of CENIBRA's recovery boiler by direct minimization of gibbs free energy. Brazilian Journal Of Chemical Engineering 2008;25:603-611.

Silva, C. A. F., Bueno, J. M., Neves, M. R. (2016). Available in: http://www.poyry.com.br/. Acessado em: 19/05/2019

Smook GA. Handbook for pulp and paper technologists. Canada: TAPPI Press; 1987.

Souza-Santos ML. Modelling and simulation of fluidized-bed boilers and gasifiers for carbonaceous solids Ph.D. thesis United Kingdom: University of Sheffield, Department of Chemical Engineer and Fuel Technology; 1987.

TREINO E-SUZANO RECUPERAÇÃO 1 Produção do papel - Introdução. Disponível em <http://www.e-suzano.com.br/siga/scorm/content/159/index.html?m=1> Acessado em 26/10/2019

Vakkilainen, E. K. (2017). Recovery Boiler. Steam Generation from Biomass, 237–259.

White CW, Seider WD. Computation of phase and chemical equilibrium, part IV: approach to chemical equilibrium. AIChE J 1981;27:446-471.

White WB, SM, Dantzig GB. Chemical equilibrium in complex mixtures. J Chem Phys 1958;28:751-755.

Zhang Y, Cao S, Shao S, Chen Y, Liu S, Zhang S. Aspen Plus®-based simulation of a cement calciner and optimization analysis of air pollutants emission. Clean Technologies and Environmental Policy 2011;13:459–468.

# APÊNDICE

## Artigo submetido à revista

## *Journal of Cleaner Production*

# Simultaneous Prediction of Steam Production and Reduction Efficiency in Recovery Boilers

Arthur Damasceno, Lucas Carneiro, Nayana Andrade, Suênia Vasconcelos, Romildo Brito, Karoline Brito*
*Universidade Federal de Campina Grande

**ABSTRACT**

An integral part of the Kraft paper-manufacturing process is the recovery of the cooking chemicals and energy from the black liquor. The equipment responsible for making the pulp and paper industries more sustainable is the recovery boiler. The reduction efficiency was, for a long time, the most important variable used to verify the completeness of black liquor combustion. However, because of the need to ensure green steam production, the vapor generation in recovery boilers has become an important variable to evaluate. In the present work, a Kraft recovery boiler was simulated using the Aspen Plus® commercial software, in order to determine the impact of airflows on both the reduction efficiency and the green steam production, simultaneously. The Gibbs free energy minimization method was used to predict the amount and composition and production of the smelt. The results found through the developed model were compared with industrial and literature data, and the predictions of the model were found to be in agreement with the measurements. Further, a sensitivity analysis was performed on the airflow rates to verify the possibility of increasing steam production without impairing reduction efficiency, for a constant lower heating value of the black liquor.

***Keywords***: Pulp and paper; Kraft process; Modeling; Simulation; Aspen Plus®.

## 1. Introduction

The method by which pulp for paper manufacture is obtained involves the extraction of cellulose from wood by the removal of lignin and inorganic compounds. This can be achieved in two ways, by adding either sulfite or sulfate. The most widely used route, known as the Kraft Process, uses sulfate to produce high-performance cellulose [1].

In this process, the wood is first chopped into chips, and these are then sent to a digester, where they are cooked at high temperature and pressure with white liquor. The output of the digester consists of unbleached pulp and weak black liquor. The unbleached pulp is sent to the fiber line in order to obtain a pulp with the desired specifications. The weak black liquor must be concentrated (which is done in evaporators) to as high a solids content as possible so that the resulting strong black liquor can be burned in the recovery boiler to maximize the heat recovery. The Kraft boiler also recovers all the inorganic compounds, in a form known as smelt. The efficiency at which the recovery boiler recovers the chemicals is a direct indication of its performance, known as reduction efficiency. The smelt will later be mixed with weak white liquor, and the resulting green liquor will be sent to the causticizing section, where the original white liquor is recovered and the lime sludge is sent to the lime kiln to restore the lime used in the causticizing process [2, 3]. A simplified diagram of the process is shown in Fig. 1. The recovery boiler, highlighted, is the subject of this study.

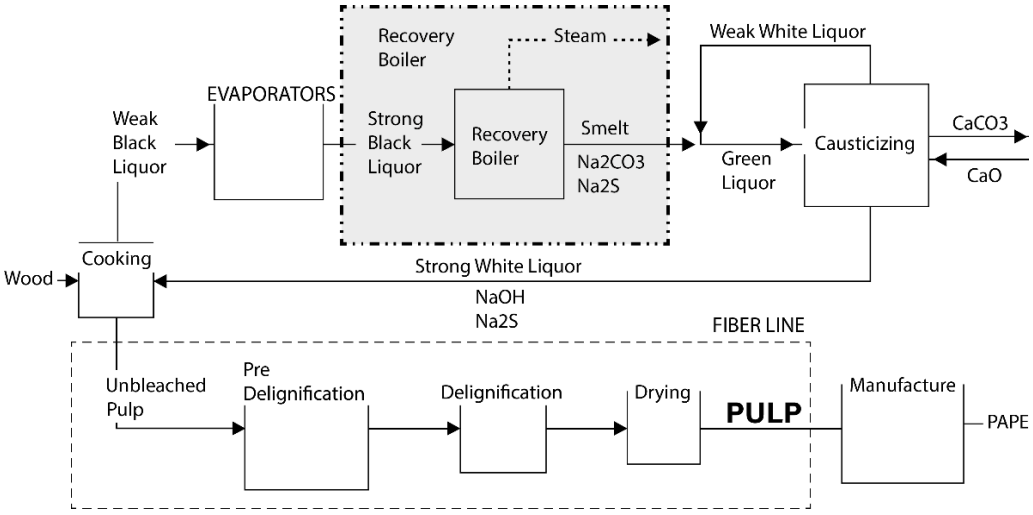



**Fig. 1**. Simplified block flow diagram of the Kraft process.

The black liquor retains over half of the energy contained in the wood fed into the digester. For this reason, black liquor has been used as an additional energy source since 1930 [1]. Burning the organic compounds in the black liquor generates energy in the form of high-pressure steam [4], which is used to produces electricity. It is estimated that the amount of energy produced by burning black liquor exceeded 71.4 billion kilowatt hours in 2017 [5].

The recovery boiler is an essential part of the Kraft process because it makes the industrial plant environmentally and economically viable. This process reduces the environmental impact that this liquor would have if it were directly disposed of in the environment. Moreover, this steam is obtained without the use of fossil fuels. For these reasons, the steam produced in the recovery boilers can be characterized as ‘green’ steam.

Both recovery and classical boilers are used to produce steam. However, the recovery boiler can also be understood as a chemical reactor, as inorganic compounds are recovered as smelt [6]. Most of the complications that appear in Kraft boilers are due to the high diversity of physical and chemical transformations that occur during the black liquor burning process, increasing the difficulty of mathematical modeling.

The modeling of recovery boilers has usually been performed using computational fluid dynamics (CFD). The Institute of Paper Chemistry published the first paper using CFD techniques to simulate a recovery boiler, employing Fluent software for the numerical calculations [7]. Since then, many papers have been published in this research area, making use of numerical algorithm improvements, a deeper understanding of mathematical modeling, the development of new procedures to optimize operation conditions, and improvements in the geometry of recovery boilers, in order to ensure efficient and stable operation of the equipment.

CFD approach is important to evaluate the process in a microscopic scale. Maakala et al. [8] modeled the superheater using CFD and validated it with experimental data. Leppänen et al. [9] also used CFD techniques to simulate the fine fume particles that result from the condensation of alkali compound vapors in the recovery boiler. Garcia Pérez et al. [10] developed a CFD model capable of predicting ash deposition and scale growth in recovery boilers. However, CFD techniques are applied in the design phase or structural changes.

Artificial intelligence can be used to model recovery boilers because a large amount of data is available, as showed by Sainlez et al. [11] whose predicted the rate of vapor flow in a recovery boiler by using artificial neural networks.

The macroscopic approach allows to optimize the operating conditions of the process. Using the Visual C++ environment, Ghaffari et al. [12] simulated the steady state of the lower part of the boiler. Cardoso et al. [13] simulated the combustion stage of the boiler using the WinGEMS commercial software. The authors aimed to evaluate the impact on the boiler when the dry solids content of the black liquor was increased. Silva et al. [6] used Gibbs free energy minimization to determine the composition of the smelt.

However, those authors did not evaluate the effect of different air flow rates on smelt formation and steam generation.

The consulted literature usually covers just a part of the problem: in some the focus is on smelt formation, in others on steam generation. However, both smelt and steam are products of great importance in recovery boilers, and the production of one may affect that of the other.

This work aims to develop a rigorous model of a recovery boiler using the Aspen Plus® software, in order to calculate, at the same time, the chemical composition of smelt at the bottom of the boiler and the green steam generation. This model can also be used to evaluate other operational conditions, including different air flow rates that increase the inorganic recovery, or the green steam generation, or both. All the results were validated with literature data and industrial data from a large Brazilian pulp and paper company.

## 2. Process description

The recovery boiler basically consists of two regions: the lower region (furnace) where the smelt is formed, and the upper region (superheaters, boiler bank, and economizer) responsible for generating the superheated steam. The "nose" marks the separation between these two sections. The process of burning black liquor begins when the black liquor is fed into the lower region through spray nozzles located on the furnace walls [6]. According to Grace [14] and Smook [15], burning black liquor involves several steps, each one occurring in a different section of the boiler, as shown in Fig. 2.

There is usually an injection of primary, secondary, and tertiary air (modern boilers also have quaternary air). The configuration for conducting air injection has a strong effect on the reduction efficiency and steam production. Each injection has a different function in the complex chemical process that takes place inside the equipment.

At the drying stage, black liquor is exposed to the flue gases from the bottom of the boiler and loses its residual moisture. The black liquor then degrades to form a mixture of TRS (total reduced sulfur) volatiles ($CH_3SH$, $CH_3SCH_3$, $CH_3S_2CH_3$, $H_2S$), $SO_2$, $CO_2$, CO, $CH_4$, $H_2O$ and a porous particulate material; this stage corresponds to pyrolysis and comprises irreversible chemical reactions.

In a region above the pyrolysis section, the gases react with the oxygen of the secondary and tertiary air in order to provide energy for green steam generation. In addition, the tertiary air ensures that polluting gases, such as CO and TRS, do not go

beyond this section. On the other hand, $H_2O$ and $CO_2$ flow rate to the upper region of the boiler, leaving the equipment as exhaust gases.

The porous particulate material is composed of inorganic salts, mainly $Na_2SO_4$, $Na_2S$, and $Na_2CO_3$, and fixed carbon. Combustion of the fixed carbon with the oxygen from the primary air provides energy for the endothermic reaction of sodium sulfate that will occur in the char bed, in particular, the reaction of carbon with $Na_2SO_4$ to form $Na_2S$. The lower region of the recovery boiler must have a reducing environment with no oxygen, in order to prevent the reaction between $Na_2S$ and oxygen of the primary air to form $Na_2SO_4$. The occurrence of this reaction reduces the reduction efficiency of the boiler. $Na_2S$ and $Na_2CO_3$ form the smelt and are recovered in the causticizing area to be used as white liquor.

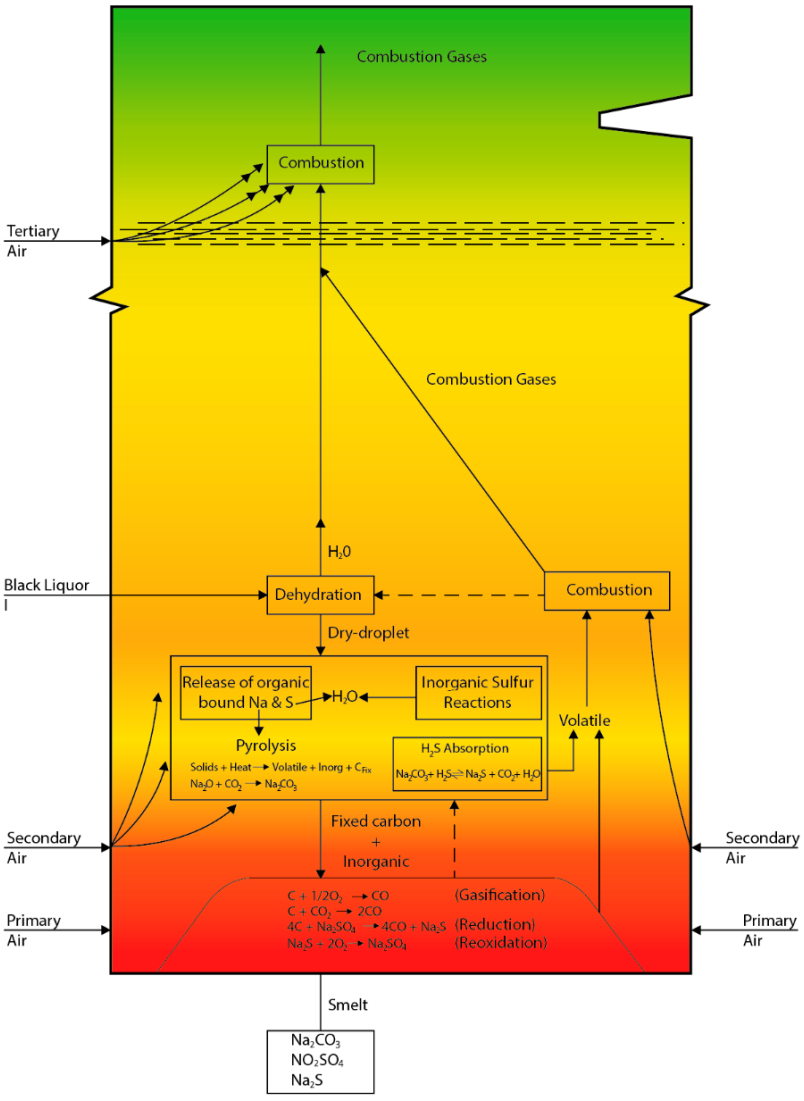



**Fig. 2.** Main reactions in a Kraft recovery boiler.

It will be noticed that each region of the boiler comprises a complex set of exothermic and endothermic chemical reactions that need specific operating conditions to favor the stable operation of the process.

## 3. Process Modeling

The recovery boiler modeling was performed using the Aspen Plus® software. This process-simulation program provides an estimate of the parameters of a process (pressure, temperature, and composition) under specific conditions, by solving mass and energy balance relations within the limitations of a phase equilibrium database. In addition, this software can handle unconventional materials such as coal or black liquor.

The model developed covers the lower (reactive zone) and upper (steam generation) regions of the equipment. To represent the recovery boiler, the strategy adopted was to break down a model of the whole equipment into smaller subunits, in order to enable its mathematical modeling. Each small model comprises a portion of the complex set of chemical reactions. Moreover, each zone is coupled to the others through the mass and energy balance.

Other authors have also used this strategy to represent a process that is not present in the Aspen Plus® library: Qin and Chang [16] simulated a coke oven used to produce coke from coal, Zhang et al. [17] represented a rotatory kiln, and Han et al. [18] developed a model of downdraft biomass gasification.

### *3.1. Assumptions*

The following assumptions were considered in modeling the Kraft recovery boiler:

- ✓ The model is zero dimensional: the output variables were evaluated in relation to the input variables without considering the details of the processes occurring inside the control volume;
- ✓ The above assumption usually requires consideration of the chemical and thermodynamic equilibria;
- ✓ The process is steady state;
- ✓ The char bed contains only $Na_2SO_4$, $Na_2CO_3$ and $Na_2S$;
- ✓ The ash is inert;
- ✓ The recovery boiler operates at 1 bar.

Recovery boilers are equipment that can be modeled in a similar way to gasifiers. One-dimensional models of gasifiers can be found in the literature [19, 20, 21]. The above considerations were based on the papers consulted, and do not markedly affect the correctness of the simulation results.

*3.2. Thermodynamic model*

The PR-BM equation of state was selected as the global property method to calculate the properties of different components during the entire process. This thermodynamic model uses the Peng-Robinson cubic equation of state with the Bost-Mathias alpha function for all the thermodynamic properties, which is suitable for hydrocarbons and light gases [22]. This model requires the same set of equations to be solved for both liquid and vapor phases. The PR-BM property method is commonly applied to biomass gasification and pyrolysis processes [17, 23, 24, 25].

Black liquor is modeled as an unconventional solid, and it is therefore necessary to calculate the properties that characterize this solid. In Aspen Plus®, these properties are enthalpy and density, calculated by the HCOALGEN and DCOALIGT models, respectively, in which proximate and ultimate analysis are required. The HCOALGEN and DCOALLIGT property models include different correlations to calculate the heat of combustion, heat of formation, and heat capacity of the solid. As the heat of combustion is known, its value was assumed and used in the model.

Values of the enthalpies (DHSFRM) and free energies (DGSFRM) of formation and the enthalpy of fusion (DHLSUSR) of $Na_2CO_3$, $Na_2O$, $Na_2S$ and $Na_2SO_4$ are not available in the simulator library. This information was found in Lide [26] and is shown in Table 1.

**Table 1**

Information on missing parameters.

| | $Na_2CO_3$ | $Na_2O$ | $Na_2S$ | $Na_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|
| DHSFRM (kJ/mol) | -1131.0 | -416.0 | -370.3 | -1384.6 |
| DGSFRM (kJ/mol) | -1047.5 | -377.1 | -354.8 | -1266.8 |
| DHLSUSR (kJ/mol) | 28.0 | - | 6.7 | 24.3 |

*3.3. Input data*

Prior to entry into the boiler, black liquor must be concentrated to increase the energy efficiency during combustion. Accordingly, the weak black liquor is concentrated until dry solids reach 70% of the total composition, the remaining 30% being moisture. It is assumed that the black liquor is initially at 130°C. The ultimate analysis, shown in Table 2, was obtained from the largest pulp and paper manufacturer in Latin America. The average operating conditions are obtained directly from the industrial data set (Table 3).

**Table 2**

Ultimate analysis of black liquor (dry basis).

| Component | wt% |
|---|---|
| C | 34.53 |
| H | 3.40 |
| Na | 14.25 |
| S | 2.73 |
| Cl | 1.54 |
| O | 28.08 |
| $Na_2CO_3$ | 9.44 |
| $Na_2SO_4$ | 6.03 |

**Table 3**

Normal conditions of operation.

| Variables | Value |
|---|---|
| Black liquor flow rate (kg/s) | 22.37 |
| Solids content (%) | 70.00 |
| High heat value, HHV (MJ/kg) | 13.34 |
| Primary air ($Nm^3/h$) | 44.16 |
| Secondary air ($Nm^3/h$) | 88.96 |
| Tertiary air ($Nm^3/h$) | 45.46 |

*3.4. Aspen Plus® model*

A kinetic free equilibrium steady state model has been developed for the recovery boiler. Owing to the complexity of black liquor combustion in recovery boilers, only the

major steps of this process are considered in the model. When the black liquor particles travel through a recovery boiler, drying, pyrolysis, combustion, and reduction reactions occur. Costa et al. [27] report that the chemical reactions take place simultaneously in the solid phase. The ultimate chemical species melt to form the smelt only after chemical equilibrium has been reached. Thus, the Gibbs free energy minimization method was employed to determine the distribution and composition of the multiphase mixture in the recovery boiler.

As Gibbs free energy minimization is a non-stoichiometric method, it can overcome the fact that the black liquor has no defined chemical formula. In Aspen Plus®, this method is represented by the RGibbs block. This module uses an algorithm based on the studies of Gautam and Seider [28] and White and Seider [29]. More details about this method are found in the Appendix.

Each section was implemented in a hierarchy block in the Aspen Plus® environment, as shown in Fig. 3. Mass and energy flows are coupled in order to represent the overall process. Details about each section are given under the following subsection headings.

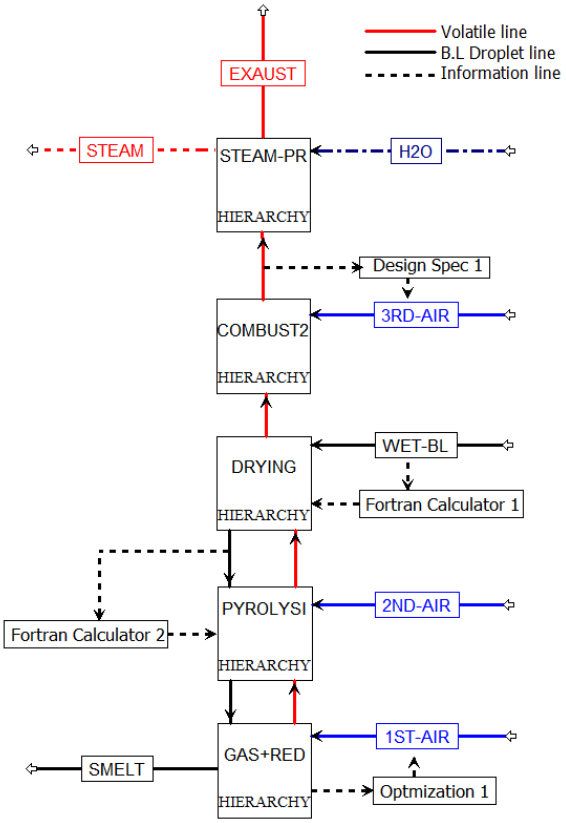



**Fig. 3.** Flowsheet of a recovery boiler in Aspen Plus®.

### *3.4.1. Drying section*

Fig. 4 shows the drying region. The black liquor (WET-BL) feeds the boiler, and gases from the lower sections (VOLAT-2) remove the remaining moisture from the black liquor droplets through the evaporation process.

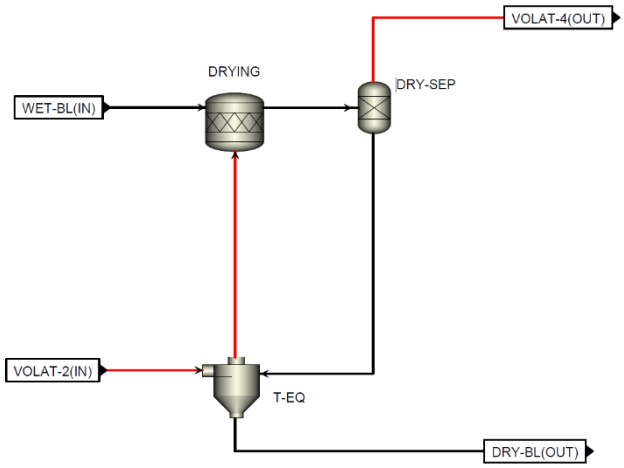



**Fig. 4.** Process flow diagram of the hierarchy of drying section.

The evaporation of moisture is represented by:

$$Wet\ Black\ Liquor \rightarrow 0.055\ H_2O \tag{1}$$

Because the black liquor is a nonconventional component, the simulator considers that its molar mass is equal to 1 g/mol. As the molar mass of water is 18.015 g/mol, it is possible to deduce the stoichiometry of the above reaction; that is, the above reaction indicates that 1 mole of wet black liquor reacts to form 0.055 mole of water.

Although black liquor drying is not considered a chemical reaction, the RStoic model (DRYING Block) is used to convert a portion of the wet black liquor to form water (Eq. 1 is used to simulate the extent to which drying occurs).

In order to calculate the drying rate, the Calculator tool of Aspen Plus® was used, and Eq. 2 was implemented (Fortran Calculator 1). In this work, it was considered that after the drying process, the black liquor is totally dry, i.e., there is no moisture remaining. Eq. 2 is the result of combining water balance and global mass balance.

$$Conv = \frac{H2O^{in} - H2O^{out}}{100 - H2O^{out}} \quad (2)$$

where:

$Conv$ is the drying efficiency;

$H2O^{in}$ is the percentage of water in wet black liquor;

$H2O^{out}$ is the percentage of water in dry black liquor.

The T-EQ block (SSplit) was used to guarantee thermal equilibrium between the dry black liquor, which goes to the pyrolysis section, and the volatiles, that come from the bottom of the boiler. The DRY-SEP block (Sep model) is used to separate the products of the drying process, the water vapor and the dry black liquor droplets.

### *3.4.2. Pyrolysis section*

The dry black liquor goes to the pyrolysis region (just below the drying stage), where the volatiles are released, as shown in Fig. 5.

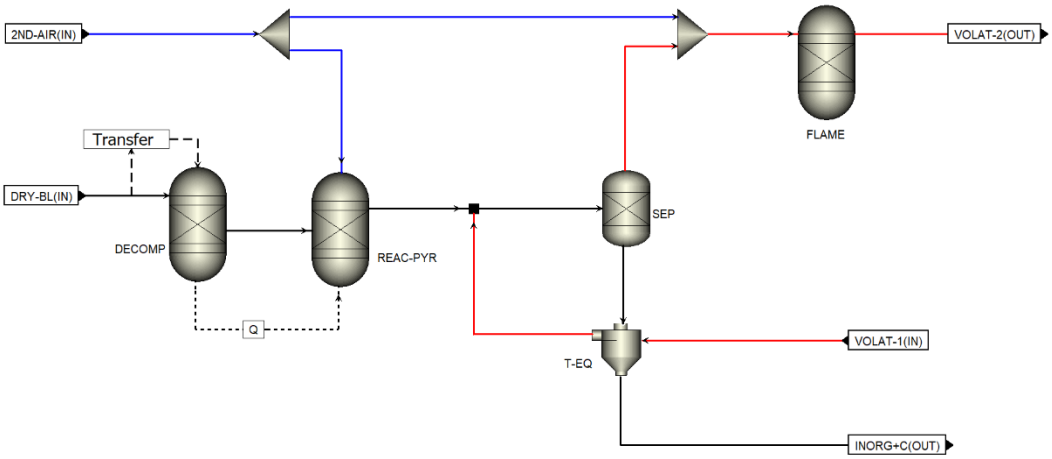



**Fig. 5.** Process flow diagram of the hierarchy of pyrolysis section.

To perform pyrolysis in Aspen Plus®, the DECOMP (RYield model) and REAC-PYR (RGibbs model) blocks are required. DECOMP performs a hypothetical decomposition of black liquor based on its ultimate analysis, as given in Eq. 3, resulting in a homogeneous mixture of the elemental substances $H_2O$, ash, C, $H_2$, $N_2$, $Cl_2$, S, and $O_2$.

$$Black\ liquor \rightarrow \alpha_1 C + \alpha_2 Ash + \alpha_3 S + \alpha_4 Cl_2 + \alpha_5 N_2 + \alpha_6 H_2 + \alpha_7 O_2 + \alpha_8 H_2 O \quad (3)$$

RYield (DECOMP) is used to model the black liquor decomposition based on the black liquor ultimate analysis. The Fortran Calculator 2 is used to find the component yield, according to Eq. 4. and 5. It is important to note that $Na_2CO_3$, $Na_2SO_4$ and Na are not decomposed, as it is not possible to insert those elements as an ultimate analysis into Aspen Plus®. These elements were therefore inserted as *CISOLID* in the black liquor feed. Thus, it was necessary to normalize the mass fractions of the other components present in Table 2 before inserting them into the simulator. Eq. 4 and Eq. 5 are multiplied by a normalization factor of 0.70, which refers to the difference between the total mass composition and the portion of the CISOLID components mentioned above. The sum of all components (Eq. 4 to Eq. 8) present in the black liquor feed must be equal to 1.

$$\alpha_{1,\dots,7} = \frac{ULT_i}{100} * 0.70 \quad (4)$$

$$\alpha_8 = \frac{PROX_i}{100} * 0.70 \quad (5)$$

$$Na_2CO_3 = 0.09 \quad (6)$$

$$Na_2SO_4 = 0.06 \quad (7)$$

$$Na = 0.14 \quad (8)$$

where:

$\alpha_{1,\dots,8}$: ash, carbon, $H_2$, $N_2$, S, $O_2$ and $Cl_2$;

ULT: ultimate analysis;

$PROX$: proximate analysis.

The block “Transfer” is used to copy the temperature of the DRY-BL stream and use this value as the reference temperature in the block DECOMP. Thus, the reference temperature used to calculate the energy required to decompose the black liquor will be the temperature of the black liquor droplets.

The constituent elements are sent to REAC-PYR, where pyrolysis occurs to release the volatiles ($CO_2$, CO, $H_2$, $CH_4$, $H_2O$, $H_2S$ and mercaptans). As discussed earlier, the distribution of the chemical species is found by minimizing the Gibbs free energy. The volatiles join the gases that come from the lower region of the boiler and they all

move together in an upward flow, while the inorganics move to the bottom of the boiler (the SEP block performs this separation). The required heat for this section is provided by the Q-DECOMP energy stream, which represents the enthalpy change when dry black liquor is decomposed into its constituent elements, resulting in a lower temperature of the volatiles at the block REAC-PYR.

The pyrolysis section is an oxidizing zone, following which the released volatile matter joins with secondary air and is combusted instantaneously, generating the combustion zone.

### *3.4.3. Gasification and reduction section*

Inorganics and the remaining fixed carbon flow to the bottom of the boiler, where heterogeneous combustion and reduction reactions occur, as shown in Fig. 6.

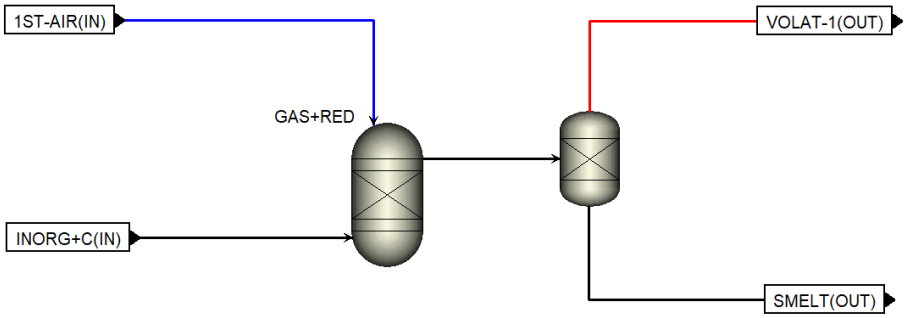



**Fig. 6.** Process flow diagram of the hierarchy of gasification and reduction section.

A portion of the carbon from the pyrolysis region is burned with primary air in the GAS+RED block (RGibbs model). The main reactions that occur in this section are listed below:

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \quad (9)$$

$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)} \quad (10)$$

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \quad (11)$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \quad (12)$$

The gasification provides the required energy for the endothermic reactions in the reduction zone. The goal is to react the remaining carbon with $Na_2SO_4$ to form $Na_2S$, but other reactions can occur in a lesser extent:

$$4C_{(s)} + Na_2SO_{4(s)} \rightarrow Na_2S_{(s)} + 4CO_{(g)} \quad (13)$$

$$2C_{(s)} + Na_2CO_{3(s)} \rightarrow 2Na_{(g)} + 3CO_{(g)} \quad (14)$$

$$Na_2S_{(s)} + 2O_{2(g)} \rightarrow Na_2SO_{4(s)} \quad (15)$$

The result of this stage is the formation of volatiles and smelt in a region known as the char bed. As described, this zone must have a reducing environment with no oxygen, in order to maximize the reduction efficiency. The smelt composition and reduction efficiency are measured variables and can be estimated with the model developed. Mathematically, the reduction efficiency is given by Eq. 16:

$$Reduction\ Efficiency(\%) = \frac{Na_2S\ (mol\%)}{Na_2S\ (mol\%) + Na_2SO_4(mol\%)} \quad (16)$$

The optimization tool of Aspen Plus® (Optimization 1) was used to determine the primary air required to minimize the difference between the reduction efficiency simulated and that measured (Eq. 17). In this sense, the primary air becomes an output of the model. This variable can be used to validate the model.

$$Min\ f = \left|\frac{Na_2S}{Na_2S + Na_2SO_4}\right| - ER \quad (17)$$

where *ER* is the measured efficiency reduction (industrial data).

For the optimization routines, the Bound Optimization by Quadratic Approximation (BOBYQA) method was used.

### *3.4.4. Combustion section*

The volatiles resulting from the lower region of the boiler flow to the pyrolysis zone to be burned with the secondary air. Because the combustion can be incomplete, an additional combustion is needed to burn the remaining carbon monoxide and sulfur gases (Fig. 7). In this case, a tertiary air input is used. Another task of the tertiary air is to form

an air curtain to prevent the passage of particulates to the next region of the boiler, and to represent this stage, the RGibbs model was used. The combustion zone also supplies heat to the steam generation region.

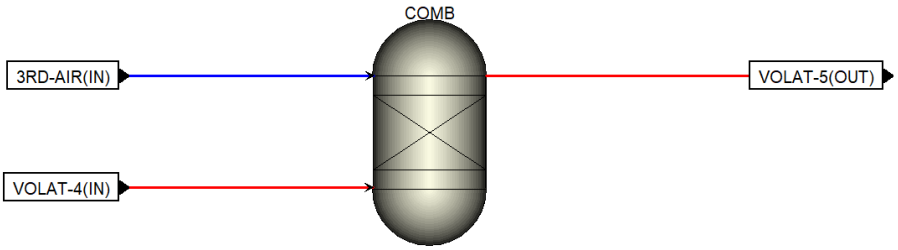



**Fig. 7.** Process flow diagram of the hierarchy of combustion section.

In this zone, the design specification tool from Aspen Plus® (Design Spec 1) was used to manipulate the tertiary air flow (Eq. 18) to burn the remaining carbon monoxide and reach the target established in Eq. 19 (industrial data). Like the primary air, the tertiary air becomes an output variable.

$$40{,}000\,Nm^3/h \leq Tertiary\ Air\ Flow \leq 50{,}000\,Nm^3/h \quad (18)$$

$$CO\ Mass\ Fraction\ (X_{CO}) = 1{,}236\,ppm \quad (19)$$

### *3.4.5. Steam generation*

Steam generation is based on heat exchange between the combustion gases and the water-steam system. During their upward flow, the gases exchange heat with the walls of the lower furnace, where water pipes are located. This heat transfer is represented by the WALL block. The gases then go to the higher furnace, where the superheater, responsible for superheating the saturated steam that leaves the walls, is located. Finally, the gases go to the economizer, where water is preheated, and ultimately to the exhaust. In a simplified form, these steps can be represented by the set of heat exchangers (HeateX) shown in Fig. 8. The heat exchange areas were used to set up the specifications in the Aspen Plus® environment. Thus, the temperatures obtained for this region are a result of the model.

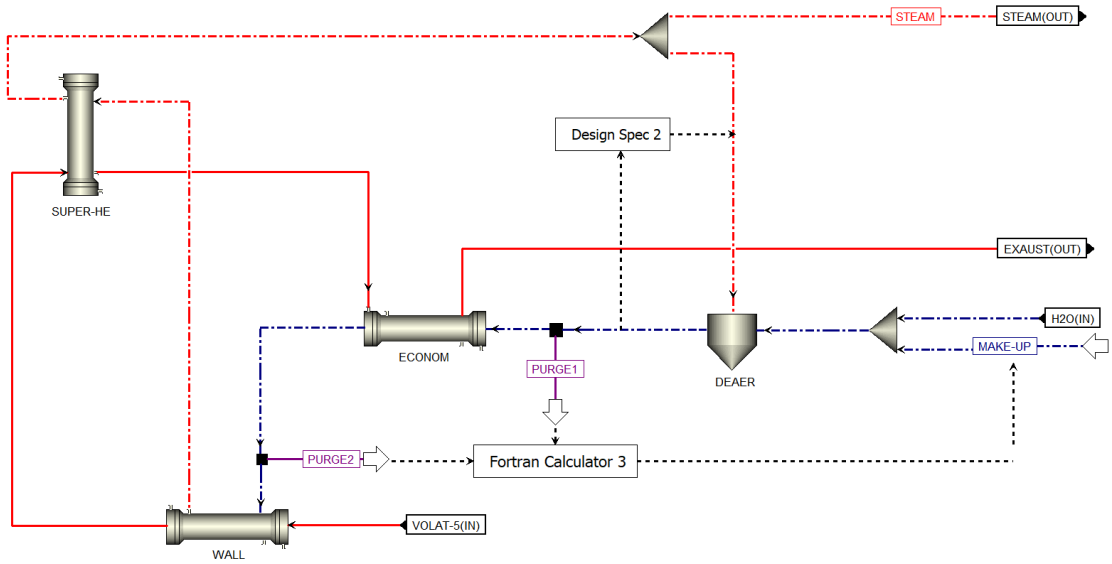



**Fig. 8.** Process flow diagram of the hierarchy of the higher furnace: steam generation.

Part of the superheated steam produced is used to preheat the water in the deaerator, before it is fed into the boiler. The steam flow required to reach the feedwater temperature is calculated using Design Spec 2, manipulating the split fraction (Eq. 20) of the block SPLT, which separates the steam that will be used in the plant from the steam for preheating the feedwater (Eq. 21).

$$0.05 \leq split\ fraction \leq 0.3 \tag{20}$$

$$T_{FeedWater} = 118°C \tag{21}$$

The process of steam generation has two material losses: the vent at the deaerator (PURGE1) and blowdown (PURGE2). Fortran Calculator 3 was implemented to calculate the water make-up (Eq. 22) to compensate for the water losses of the system.

$$Makeup = Purge1 + Purge2 \tag{22}$$

## 4. Results and discussion

This model was tested with data from Brazil's largest pulp and paper industry. Because the data provided were only for average operating conditions, results for other conditions could not be evaluated. To overcome this restriction and to guarantee the accuracy of the model and increase confidence in it, data from the literature were also tested [6].

*4.1. Model validation*

Because there are no flow rate and temperature measurements inside the boiler, it is not possible to validate these variables individually in each hierarchy of the process. In this case, the parameters used to validate the model are the production and composition of the smelt, and the reduction efficiency, air flow rates, and green steam generation.

Table 4 shows a validation of the model, in which the results obtained for the production and molar composition of the physically active layer of the char bed are compared with industrial data. The error in the reduction efficiency is too small because the result of the objective function (Eq. 17) was $1.4\times10^{-7}$.

**Table 4**

Model validation with industrial data: Smelt variables and reduction efficiency.

| | Measured | Simulation | Error (%) |
|---|---|---|---|
| Production (kg/s) | 6.80 | 6.92 | 1.7 |
| $Na_2CO_3$ (mol %) | 0.77 | 0.76 | 1.0 |
| $Na_2S$ (mol %) | 0.21 | 0.22 | 3.5 |
| $Na_2SO_4$ (mol %) | 0.02 | 0.02 | 3.1 |
| Reduction Efficiency (%) | 91.34 | 91.34 | 0.0 |

The primary and tertiary air flows are calculated in the model, so that they can be used as validation variables. The secondary air flow was used as an input to the model. The tertiary air flow rate is responsible for attaining the carbon monoxide mass fraction in the exhaust established in Eq. 19. Table 5 shows the results for the air flow rates.

**Table 5**

Model validation with industrial data: air flows.

| Variable | Temperature (°C) | Measured ($Nm^3/h$) | Simulation ($Nm^3/h$) | Error (%) |
|---|---|---|---|---|
| Primary Air | 150 | 45,460 | 45,140 | 0.7 |
| Secondary Air | 157 | 88,960 | 88,960 | - |
| Tertiary Air | 38 | 44,163 | 47,220 | 6.9 |

Because the secondary air flow rate is fixed, and the primary air flow rate is manipulated to achieve the desired reduction efficiency, these false air inlet flows, which

are not measured at the plant, end up affecting the calculated tertiary air flow, resulting in a slightly higher error, as shown in Table 5.

With the production and composition of the smelt and the reduction efficiency being validated with the plant data, it was possible to verify the steam production obtained in the higher furnace section: 175 tne/h of green steam at 50 bar (420°C).Table 6 shows the results for steam production.

**Table 6**

Model validation with industrial data: green steam production.

| Variable | Measured | Simulation | Error (%) |
|---|---|---|---|
| Flow rate (tne/h) | 175 | 175 | 0 |
| Temperature (°C) | 420 | 429 | 2.14 |
| Exhaustion temperature (°C) | 190 | 196 | 3.06 |

Data from the work of Silva [6] were used to test the model. The goal of his work was to predict the steady state behavior of smelt composition in a recovery boiler by Gibbs free energy minimization. Silva's study has different operational conditions from those tested earlier, but the equipment configuration is similar to that used in the present work. It is important to emphasize that the smelt composition results of Silva's work were normalized to the species $Na_2CO_3$, $Na_2S$ and $Na_2SO_4$. Table 7 shows the results obtained for smelt composition and reduction efficiency.

The focus of Silva's study was the reactive zone, so only primary and secondary air flows were provided. The present model used the secondary air flow as input and the primary air flow was calculated by Eq. 18 and Table 8 shows the results.

As can been seen, in both cases (industrial and literature data) the errors in the model were small. The validation results show that the model is capable of estimating all of the variables considered most important in recovery boilers: air flow rates, smelt composition and green steam generation, at the same time. In contrast, the work reported in the literature can predict only one of these variables at a time.

**Table 7**

Model validation with literature data: smelt composition (molar fraction) and reduction efficiency.

| Variable | Silva (2008) | This work | Error (%) |
|---|---|---|---|
| $Na_2CO_3$ (mol %) | 0.66 | 0.65 | 1.90 |
| $Na_2S$ (mol %) | 0.31 | 0.32 | 3.77 |
| $Na_2SO_4$ (mol %) | 0.03 | 0.03 | 3.00 |
| Reduction Efficiency (%) | 92.00% | 92.15% | 0.16 |

**Table 8**

Model validation with literature data: air flow rate.

| Variable | Silva (2008) | This work | Error (%) |
|---|---|---|---|
| Primary Air (tne/h) | 162.02 | 154.16 | 4.85 |
| Secondary Air (tne/h) | 164.65 | 164.65 | - |

*4.2. Sensitivity analysis of reduction efficiency*

Reduction efficiency is one of the variables that indicate whether the boiler is operating properly; in other words, if it is recovering the inorganic compounds present in the white liquor. For this reason, industrial plants seek operating conditions that can maximize this efficiency. The developed model allows to evaluate the effect that air feed has on the reduction efficiency. It is known that the main steps in the black liquor combustion process are directly influenced by the primary and secondary air. A sensitivity analysis of these variables was therefore performed, as shown in Fig. 8.

In Fig. 8 each curve has a fixed secondary air flow. As the primary air flow changes, there is a new operating condition with its corresponding reduction efficiency. All the cases studied have the same tendency for variation in air supply. However, it can be noted that the reduction efficiency is strongly affected by the primary air flow rate in an inversely proportional manner. It is vital that the amount of primary air supplied is such as to ensure a reducing atmosphere, because most of the oxygen must be consumed by carbon; however, enough carbon must remain to react with $Na_2SO_4$, ensuring a high reduction efficiency for $Na_2S$ formation. The secondary air flow rate may influence the amount of carbon destined to the bottom of the boiler, because of the possibility of carbon

being converted to gaseous oxides before reaching the active layer of the char bed. However, the main function of the secondary air is to perform the combustion of released volatiles during the pyrolysis step, and it has no relevant impact on reduction efficiency, as shown in Fig. 8.

Another issue that can be seen in Fig. 8 is the fact that, for a fixed primary air flow of 45,000 Nm³/h, all the cases presented in this paper can reach a reduction efficiency greater than 92%. This is the result expected in industrial plant operation.

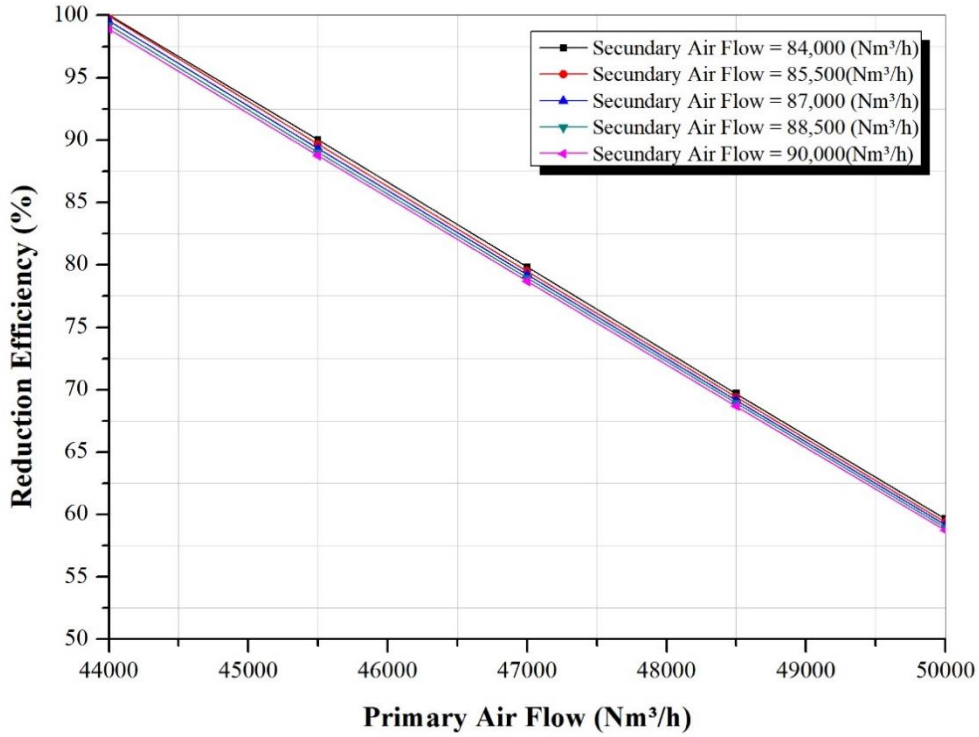



**Fig. 8.** Analysis of sensitivity to air flows: reduction efficiency performance.

*4.3. Sensitivity analysis in steam production*

This topic concerns the possibility of increasing the green steam production while the LHV (lower heating value) of the black liquor is kept fixed. To investigate this, a sensitivity analysis was performed on the primary, secondary, and tertiary air flow rates and the water feed. Some constraints were imposed in the analysis, and these limited the viable results of the model. The constraints are:

- ✓ Constant feed, with dry solids content of 70%;
- ✓ Maximum CO emission of 1236 ppm;
- ✓ Reduction efficiency of at least 91.34%;
- ✓ Steam production at 420°C.

The lower and upper limits of the uncertainty intervals of each manipulated variable were defined according to Eq. 23 to 26:

$$175 < f_{steam}(tonne/h) < 180 \quad (23)$$

$$40{,}000 < f_{air}^{primary}\ (Nm^3/h) < 50{,}000 \quad (24)$$

$$80{,}000 < f_{air}^{secondary}\ (Nm^3/h) < 90{,}000 \quad (25)$$

$$42{,}000 < f_{air}^{tertiary}\ (Nm^3/h) < 52{,}000 \quad (26)$$

Fig. 9 shows part of the results obtained after performance of the sensitivity analysis; the entire matrix has thousands of scenarios. Owing to the large number of variables manipulated, 10 points were adopted for each interval presented above. Each case represents a recovery boiler operating condition. The number of columns in this matrix of results depends on how much information is required.

| Row/Case | FAIR1 (Nm³/h) | FAIR2 (Nm³/h) | FAIR3 (Nm³/h) | Feedwater (Tonne/h) | Reduction Efficiency(%) | TVAP (°C) | TEXAUST (°C) | XCO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 42500 | 80000 | 51000 | 176,67 | 97,32 | 418,60 | 192,54 | 3110,36 |
| 2 | 45000 | 80000 | 46938,82 | 175,56 | 94,60 | 384,81 | 185,99 | 6933,28 |
| | | | | ... | | | | |
| 1050 | 50000 | 80000 | 46444,44 | 178,33 | 60,41 | 379,94 | 188,48 | 7827,12 |
| | | | | ... | | | | |
| 1500 | 50000 | 90000 | 52000 | 180 | 58,75 | 411,03 | 202,99 | 729,53 |

**Fig. 9.** Matrix of results obtained by sensitivity analysis.

The carbon monoxide mass fraction measured in the exhaust gases indicates that there is still fuel available inside the low furnace. Hence, it is possible to increase the temperature of the flue gases by increasing the air supply in the boiler and thereby increasing the energy supplied for steam generation.

Owing to the restrictions imposed, many cases were not considered. However, an increase in the temperature of the steam produced with a fixed feedwater flow rate of 175 tne/h was noted. This result indicates that there is an opportunity to increase the water flow rate and, consequently, the green steam production (by approximately 1 tne/h).

Increased steam production in the chemical recovery boiler means reduced steam production in the conventional natural gas fired boilers. In other words, the increased thermal efficiency of the recovery boiler reduces overall fossil fuel consumption.

Knowing that an average of 80 $Nm^3/h$ of natural gas is required to produce 1 tne/h

of superheated steam, it is possible to calculate the reduction in the consumption of natural gas in the conventional boilers, taking the operating time as 8,448 hours and the average lower calorific value of natural gas as 8,600 kcal/Nm³. Table 9 shows the savings in thermal energy and natural gas.

**Table 9**

Thermal savings with reduction in natural gas.

| Reduction in natural gas ($Nm^3$/year) | Savings (MWh/year) |
|---|---|
| 675,840 | 6,74 |

## 5. Concluding Remarks

A Kraft recovery boiler has been simulated, using the commercial Aspen Plus® software for the first time. Details of the development of the model were discussed, and minimization of the Gibbs free energy proved to be an efficient way to predict the distribution of chemical species throughout the furnace, even though burning black liquor is a difficult and complex system of chemical reactions occurring concurrently.

The model developed was able to predict the reduction efficiency and green steam generation in chemical recovery boilers simultaneously, something that has not been done before. The phenomenological model was validated with data from the largest pulp and paper mill in Latin America, under the operational conditions specified in the work of Silva [6]. Real data from this process are difficult to find in the literature, which makes the data presented in this work valuable.

A reduction efficiency of 91.34% resulted in a steam production of 175 tne/h at 420°C. Sensitivity analysis of the primary, secondary, and tertiary air flow rates showed that is possible to increase the green steam generation by 1 tne/h under the conditions established. This increase in green steam production has a significant environmental impact, as it results in a reduction in the amount of natural gas consumed in conventional boilers, as well as a reduction in carbon monoxide emissions into the atmosphere.

**Acknowledgements**

The authors thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for financial support for this work.

**Appendix**

The global minimum of Gibbs free energy represents the equilibrium condition of a certain chemical system at constant temperature and pressure. Brinkley [30], Huff et al. [31] and White et al. [32] were the first researchers to deal numerically with chemical-equilibrium equations for a general chemical system.

The paper by White et al. [32], based on Gibbs free energy minimization, was based on a consolidated idea known as the Rand algorithm. These authors used the method of steepest descent and linear programming to solve the optimization problem. NASA researchers [33] developed a method similar to the Rand algorithm, and scientists worldwide have subsequently incorporated many improvements into the original method.

As Gibbs free energy minimization is usually a non-convex optimization problem, many techniques have been tested to achieve its solution. Gautam and Seider [28] used Wolfe´s Quadratic Programming Algorithm, and White and Seider [29] extended the original Rand algorithm to allow extending its specifications to reactions that cannot be taken to equilibrium. The general approach is described below.

The Gibbs free energy of a reacting system is:

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i \tag{A1}$$

where $n$ is the number of moles and μ the chemical potential of species *i*.

In the case of ideal gas behavior and atmospheric pressure, the chemical potential is given by:

$$\mu_i = \Delta G_{f,i}^0 + RTln\left(\frac{n_i}{n_{total}}\right) \tag{A2}$$

Substituting $\mu_i$ into the Gibbs free energy expression:

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i \Delta G_{f,i}^0 + \sum_{i=1}^{N} n_i RTln\left(\frac{n_i}{n_{total}}\right) \tag{A3}$$

In this way, the decision variable is $n_i$, which should be optimized in a such way that the Gibbs free energy is a minimum, subject to the restriction of mass balance for each element:

$$\sum_{i=1}^{N} n_i a_{ij} = A_j \tag{A4}$$

where:

$a_{ij}$ is the number of atoms of the j[th] element in one mole of each i[th] species;

$A_j$ is the total number of atoms of the j[th] element in the reaction system.

In the algorithm of Gautam and Seider [28] and White and Seider [29], a Lagrange multiplier is introduced, and hence the Gibbs free energy can be minimized using the following expression:

$$L = \Delta G_{f,i}^{0} + n_i RT ln\left(\frac{n_i}{n_{total}}\right) + \sum_{j=1}^{k} \lambda_j a_{ij} \tag{A5}$$

where:

L is the Lagrange function;

$\lambda_j$ are the Lagrange multipliers.

The condition for minimum of this function at a particular point is that all the partial derivatives of L with respect to $n_i$ and $\lambda_j$ vanish at this point ($\nabla L = 0$). The number of unknowns is defined by the number of possible products in the model and the number of Lagrange multipliers. The equations to be solved are obtained from Eq. (5) and the mass constraint equations. The above approach has been used to calculate the properties at thermodynamic equilibrium in cases where the chemical formula is not well known [25,34], which is the case for black liquor.

**References**

[1] De Blasio C, De Gisi S, Molino A, Simonetti M, Santarelli M, Björklund-Sänkiaho M. Concerning operational aspects in supercritical water gasification of kraft black liquor. Renew Energy 2019.

https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.004.

[2] Ramesh S, Chaurasia AS, Mahalingam H, Rao NJ. Kinetics of Devolatilization of Black Liquor Droplets in Chemical Recovery Boilers - Pyrolysis of Dry Black Liquor Solids. Int J Chem Eng Appl 2013.
https://doi.org/10.7763/ijcea.2013.v4.248.

[3] Gaudreault C, Malmberg B, Upt B, Miner R. Life cycle greenhouse gases and non-renewable energy benefits of kraft black liquor recovery. Biomass and Bioenergy 2012.
https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.027.

[4] Ferreira DJO, Cardoso M, Park SW. Gas flow analysis in a Kraft recovery boiler. Fuel Process Technol 2010.
https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.02.015.

[5] EIA. Electric Power Monthly with Data for June 2017. 2017.

[6] Silva WL, Ribeiro JCT, Da Costa EF, Da Costa AOS. Reduction efficiency prediction of cenibra's recovery boiler by direct minimization of Gibbs free energy. Brazilian J Chem Eng 2008.
https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000300017.

[7] Jones, AK. A model of Kraft recovery furnace. Doctor's Thesis. The institute of Paper Chemistry.1989.

[8] Maakala V, Järvinen M, Vuorinen V. Computational fluid dynamics modeling and experimental validation of heat transfer and fluid flow in the recovery boiler superheater region. Appl Therm Eng 2018.
https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.084.

[9] Leppänen A, Tran H, Taipale R, Välimäki E, Oksanen A. Numerical modeling of fine particle and deposit formation in a recovery boiler. Fuel 2014.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.046.

[10] García Pérez M, Vakkilainen E, Hyppänen T. Fouling growth modeling of kraft recovery boiler fume ash deposits with dynamic meshes and a mechanistic sticking approach. Fuel 2016.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.045.

[11] Sainlez M, Heyen G. Recurrent neural network prediction of steam production in a Kraft recovery boiler. 2011.
https://doi.org/10.1016/B978-0-444-54298-4.50135-5.

[12] Ghaffari S, Romagnoli JA. Steady state and dynamic behaviour of Kraft recovery boiler. Comput Aided Chem Eng 2003. https://doi.org/10.1016/S1570-7946(03)80251-1.

[13] Cardoso M, Avelar Costa GA, Oliveira ED, Ravagnani SP. Simulation of eucalyptus kraft black liquor combustion in industrial recovery boilers. Lat Am Appl Res 2012.

[14] Grace TM. Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes. 1992.

[15] Smook, GA. Handbook for Pulp and Paper Technologists. 1989.

[16] Qin S, Chang S. Modeling, thermodynamic and techno-economic analysis of coke production process with waste heat recovery. Energy 2017. https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.105.

[17] Zhang Y, Cao SX, Shao S, Chen Y, Liu SL, Zhang SS. Aspen Plus-based simulation of a cement calciner and optimization analysis of air pollutants emission. Clean Technol Environ Policy 2011. https://doi.org/10.1007/s10098-010-0328-y.

[18] Han J, Liang Y, Hu J, Qin L, Street J, Lu Y, et al. Modeling downdraft biomass gasification process by restricting chemical reaction equilibrium with Aspen Plus. Energy Convers Manag 2017. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.030.

[19] Formica M, Frigo S, Gabbrielli R. Development of a new steady state zero-dimensional simulation model for woody biomass gasification in a full-scale plant. Energy Convers Manag 2016. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.009.

[20] Hu Y, Wang J, Tan CK, Sun C, Liu H. Coupling detailed radiation model with process simulation in Aspen Plus: A case study on fluidized bed combustor. Appl Energy 2018. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.030.

[21] Souza-Santos ML. Modelling and simulation of fluidized-bed boilers and gasifiers for carbonaceous solids. Doctor's Thesis. University of Sheffield. 1987.

[22] Plus A, Properties A, Suite AE, Technology A, Park TC, Systems O. Aspen Physical Property System. Engineering 2001.

[23] Gagliano A, Nocera F, Bruno M, Cardillo G. Development of an Equilibrium-based Model of Gasification of Biomass by Aspen Plus. Energy Procedia, 2017 https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.264.

[24] Kabir MJ, Chowdhury AA, Rasul MG. Pyrolysis of municipal green waste: A modelling, simulation and experimental analysis. Energies 2015. https://doi.org/10.3390/en8087522.

[25] Shahbaz M, Yusup S, Inayat A, Ammar M, Patrick DO, Pratama A, et al. Syngas Production from Steam Gasification of Palm Kernel Shell with Subsequent CO2 Capture Using CaO Sorbent: An Aspen Plus Modeling. Energy and Fuels 2017. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02670.

[26] Lide DR. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004. Handb Chem Phys 2003.

[27] Costa AOS, Biscaia EC, Lima EL. Mathematical description of the kraft recovery boiler furnace. Comput. Chem. Eng., 2004. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2004.02.008.

[28] Gautam R, Seider WD. Computation of phase and chemical equilibrium: Part III. Electrolytic solutions. AIChE J 1979. https://doi.org/10.1002/aic.690250612.

[29] White CW, Seider WD. Computation of phase and chemical equilibrium, part IV: Approach to chemical equilibrium. AIChE J 1981. https://doi.org/10.1002/aic.690270316.

[30] Brinkley SR. Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents. J Chem Phys 1947. https://doi.org/10.1063/1.1746420.

[31] Huff VN, Gordon S, Morrell VE. General method and thermodynamic tables for computation of equilibrium composition and temperature of chemical reactions. Technical Report NACA-TR. 1951.

[32] White WB, Johnson SM, Dantzig GB. Chemical equilibrium in complex mixtures. J Chem Phys 1958. https://doi.org/10.1063/1.1744264.

[33] Gordon S, McBride BJ. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions rocket performance incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detations. Comput Progr Calc Complex Chem Equilib Compos Rocket Perform Incid Reflected Shock ChapmanJouguet Detations 1971.

[34] Doherty W, Reynolds A, Kennedy D. Computer simulation of a biomass gasification-solid oxide fuel cell power system using Aspen Plus. Energy 2010. https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.04.051.