

MATHEUS ANTUNES GUIMARÃES

**NOVO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE
RECIRCULAÇÃO DE CINZAS NAS CALDEIRAS DE
RECUPERAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

Guimarães, Matheus Antunes, 1976-

G963n
2013

Novo método para determinação da quantidade de
recirculação de cinzas nas caldeiras de recuperação / Matheus
Antunes Guimarães. – Viçosa, MG, 2013.
v, 46 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Marcelo Cardoso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Resíduos industriais - Reaproveitamento. 2. Caldeiras.
I. Universidade Federal de Viçosa. Engenharia Florestal.
Programa de Pós-Graduação Mestrado Profissional em
Tecnologia de Celulose e Papel. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.986

MATHEUS ANTUNES GUIMARÃES

**NOVO MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE
RECIRCULAÇÃO DE CINZAS NAS CALDEIRAS DE
RECUPERAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 06 de novembro de 2013.

Jorge Luiz Colodette

Daniel Moreira Saturnino

Marcelo Cardoso
(Orientador)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DE LITERATURA	8
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	16
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
CONCLUSÕES.....	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Distribuição mássica típica das principais correntes no processo de polpação.	1
Figura 1.2 – Diagrama esquemático simplificado da polpação kraft ..	2
Figura 1.3 – Diagrama esquemático dos principais componentes da caldeira de recuperação	5
Fonte: Treinamento interno para operação Fibria	5
Figura 2.1: Diagrama esquemático dos processos ocorridos na parte baixa da fornalha.	11
Figura 2.2: Principais reações de sódio e enxofre ocorridas na caldeira em condições de fornalha mais fria e relação molar S/Na = 1,5.	12
Figura 2.3: Principais reações de sódio e enxofre ocorridas na caldeira em condições de fornalha mais quente e relação molar S/Na = 0,8.	13
Figura 3.1.1 – Diagrama simplificado das correntes	17
Figura 3.1.2: Diagrama simplificado do método de medição via purga do precipitador	18
Figura 3.1.3: Relação entre a redução do poder calorífico do licor e quantidade de cinzas adicionadas	19
Figura 3.1.4: Diagrama simplificado do método de medição por meio da medição de vazão e concentração na evaporação.....	21
Figura 4.1.1: Analisador TOC utilizado no estudo	24
Figura 4.2.1: Comparação entre a quantidade de cinzas determinada pelo método de TOC e quantidade inicialmente adicionada ao licor negro.	25
Figura 4.2.3: Diagrama esquemático dos pontos de coleta de amostras	26
Figura 4.2.4 – Média do total específico de sólidos secos queimados em cada uma das fábricas.....	28
Figura 4.2.5 Média de quantidade de sólidos queimados e produzidos versus recirculação de cinzas nas caldeiras.....	29

RESUMO

GUIMARÃES, Matheus Antunes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Outubro de 2013. **Novo método para determinação da quantidade de recirculação de cinzas nas caldeiras de recuperação.** Orientador: Marcelo Cardoso. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Cláudio Mudado Silva.

Na operação de caldeiras de recuperação kraft, as cinzas coletadas a partir do processo de combustão do licor negro são adicionadas ao licor negro virgem em um tanque de mistura, que é então enviado para queima nas caldeiras. Esse ciclo das cinzas varia de caldeira para caldeira e também ao longo do tempo, podendo ter grande impacto nas características e quantidade do licor negro, impactando no desempenho térmico de todo o processo. Um novo método foi desenvolvido visando determinar de forma rápida e precisa a quantidade de recirculação de cinzas nas caldeiras de recuperação. Ele é baseado na diferença entre o teor de carbono orgânico (TOC) do licor negro virgem e do licor após a adição das cinzas. O método desenvolvido foi avaliado em três unidades industriais da Fibria no Brasil. Os resultados mostraram que apesar da quantidade de licor negro virgem produzido nas três fábricas ser similar, a quantidade média de cinzas recirculadas nas caldeiras variou de 5,6% em uma das fábricas até um máximo de 12,7% em outra. Uma análise qualitativa indicou que diferenças no nível de sulfidez do licor e na vazão e velocidade dos gases no interior da fornalha são fatores que poderiam justificar das diferenças observadas.

ABSTRACT

GUIMARÃES, Matheus Antunes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2013. **A novel method for determining the internal recycled dust load in kraft recovery boilers.** Adviser: Marcelo Cardoso. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Cláudio Mudado Silva.

In kraft recovery boiler operation, fly ash or dust generated from black liquor combustion is mixed with the virgin black liquor in a mix tank and returned to the boiler with the as-fired black liquor. This internal recycled dust stream varies widely from boiler to boiler and from time to time, and can have a great impact on the as-fired black liquor flow and properties, and ultimately on the boiler thermal performance. A new method has been developed which can be used to quickly and accurately determine the amount of internal recycled dust in recovery boilers. It is based on the difference between the total organic carbon content (or heating value) of the virgin black liquor and that of the as-fired black liquor. Tests using the method were performed on recovery boilers at three of Fibria's mills in Brazil. The results show that while the specific virgin black liquor solids produced at these mills were about the same, the internal recycled dust load varied widely from as low as 5,6 wt% of as-fired black liquor solids fired in the boiler at one mill to as high as 12,7 wt% at another mill. A qualitative analysis showed that the sulphidity of the liquor and the velocity and flow of the gases inside the furnace might in part justify the observed differences.

1 - INTRODUÇÃO

A caldeira de recuperação é o equipamento individual mais caro da fábrica de celulose. Sua complexidade em termos de construção, operação e manutenção, além do seu custo faz com que a caldeira defina, na maioria dos casos, o limite de capacidade de produção de celulose da fábrica. O licor de alimentação da caldeira é constituído por uma mistura de compostos orgânicos oriundos da madeira e inorgânicos que tem duas origens distintas, sendo a primeira os químicos utilizados no cozimento e a segunda, as cinzas recirculadas da própria caldeira de recuperação conforme exemplificado na figura 1.1.

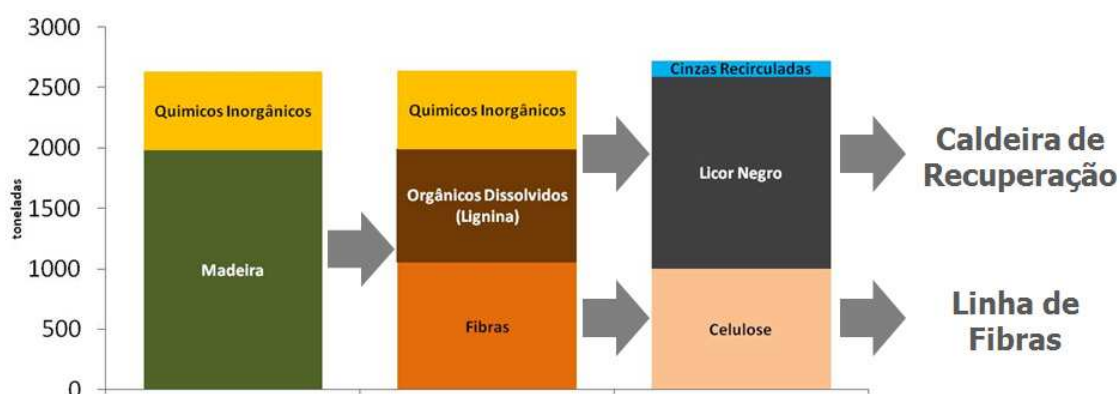


Figura 1.1: Distribuição mássica típica das principais correntes no processo de polpação.

Fonte: balanço interno Fibria

O cozimento consiste na transformação (desintegração) da madeira em polpa de celulose, em presença de produtos químicos, com aplicação de pressão e temperatura. O objetivo da polpação é separar as fibras da sua organização compacta através da dissolução dos componentes da madeira que as mantêm unidas, sendo o principal deles a lignina. Durante o cozimento Kraft, que ocorre em um equipamento denominado digestor, os cavacos são submetidos à ação química do licor branco (soda cáustica mais sulfeto de sódio) e do vapor d'água no digestor a fim de quebrar a estrutura polimérica da lignina existente entre as fibras a fim de dissolvê-la. Ao final do processo tem-se uma polpa contendo as fibras individualizadas e um licor que é formado pelo material dissolvido da madeira e os químicos utilizados nesse processo. A polpa de celulose é enviada para estágios posteriores de purificação enquanto o licor segue para o processo de evaporação, de onde após concentrado segue para a caldeira de recuperação.

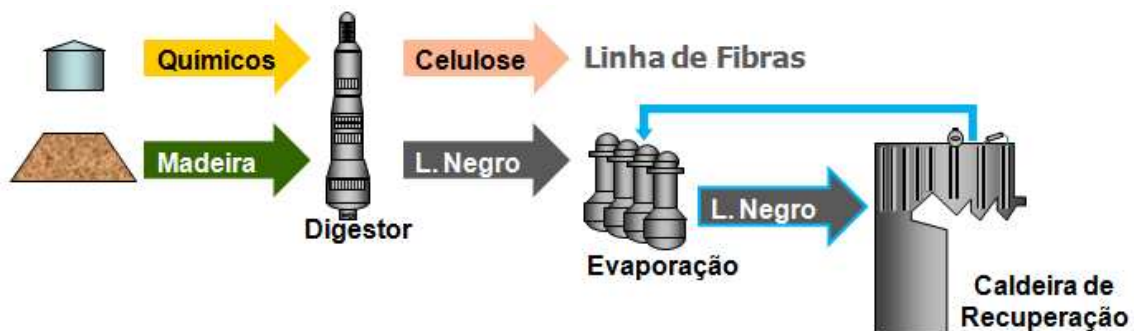


Figura 1.2 – Diagrama esquemático simplificado da polpação kraft

As caldeiras de recuperação têm por função básica a geração de vapor a partir da queima do licor de negro e a recuperação dos químicos utilizados no processo de cozimento. São caldeiras aquatubulares de fabricação especial, desenvolvidas para a recuperação de produtos químicos, queimando para isso o licor rico em matéria orgânica proveniente do processo de cozimento da madeira em um ambiente redutor (pobre em oxigênio). A fornalha destas caldeiras é desenvolvida de forma a facilitar a remoção e o resfriamento do fundido que é composto basicamente de Na_2CO_3 e de Na_2S , além de pequenas quantidades de Na_2SO_4 , carvão e outros sais inorgânicos.

O licor contendo cerca de 20% de água é pulverizado no interior da fornalha por bicos que o transformam em gotículas. Essas gotículas devem ser grandes o suficiente para prevenir seu arraste para as regiões superiores da caldeira, e pequenas o suficiente para que estejam secas antes de atingirem a camada de fundido.

O licor negro queima em estágios sobrepostos, de maneira similar a outros combustíveis sólidos e líquidos. Os quatro principais estágios são a secagem, a devolatilização (pirólise), a queima do carbono, e a coalescência e reações do fundido. A parte orgânica do licor consiste de produtos degradados de lignina, polissacarídeos e alguns extrativos. Quando a temperatura das gotículas se aproxima de 200° C esses produtos começam a sofrer degradação térmica, liberando CO₂, CO, H₂O, H₂S, NO, NH₃, hidrocarbonetos leves, mercaptanas e outros compostos organossulfurados. Esse processo é chamado devolatilização. O sólido restante contém material orgânico não volátil, principalmente carbono, juntamente com a maioria do material inorgânico.

Ao final da etapa de devolatilização cerca de 50% do carbono presente inicialmente no licor se transforma em compostos voláteis. O sólido orgânico restante na partícula passa então a terceira etapa, juntamente com o material inorgânico, onde irá reagir com oxigênio, CO₂ e vapor d'água e se transformará principalmente em CO (monóxido de carbono). No processo o sulfato reage com o carbono, o CO e hidrogênio e é reduzido a sulfeto.

Caldeiras de Recuperação possuem duas diferentes seções principais: a seção da fornalha e a seção de transferência de calor. Toda mistura e combustão do combustível e do ar é realizada na seção da fornalha, onde por volta de 40% da transferência de calor dos gases de combustão podem ser realizadas. A transferência de calor para a água da caldeira para gerar vapor de alta pressão é então finalizada na seção transferência de calor convectiva. (ADAMS, 1997 e VAKKILAINEN, 2000)

Seção da fornalha: é a seção da caldeira onde são admitidos os sistemas de ar primário, secundário e terciário, em diferentes níveis, bem como o licor negro a ser queimado. Suas paredes são construídas com tubulações alinhadas verticalmente e interligadas em suas extremidades, sendo que na extremidade superior ligam-se aos coletores de vapor (que por sua vez se ligam ao balão de vapor) e na extremidade inferior ao coletor de água (que se ligam aos downcomers). As paredes da fornalha possuem aberturas (através dos desvios de tubulações) para portas de visita, sistemas de alimentação de ar (primário, secundário e terciário), para os bicos de aspersão de licor e para os queimadores de carga e partida. (ADAMS, 1997 e VAKKILAINEN, 2000)

O limite entre a seção da fornalha e a seção de transferência de calor não existe fisicamente, mas pode-se considerar na altura do “nariz” da fornalha (bullnose), cujos objetivos principais são desviar os gases de saída, induzindo-os a passar pelo sistema de superaquecedores e também proteger os superaquecedores da radiação intensa proveniente da fornalha.

Seção de transferência de calor: nessa seção, situada acima da fornalha, estão os sistemas de superaquecedores, convectores (boiler bank) e de economizadores.

Os superaquecedores consistem em sistemas de tubulações pela qual passa vapor saturado proveniente do balão de vapor e, devido ao contato desta tubulação com os gases quentes de saída, terão sua temperatura e pressão elevados. Localizam-se a frente dos convectores e acima do nariz da fornalha, possuindo quantidade de feixes de tubulações e arranjo distintos, dependendo do fabricante e da tecnologia adotada.

Os convectores encontram-se após os superaquecedores e antes dos economizadores. São compostos por feixes de tubulações interligadas aos balões da caldeira (dependendo da tecnologia utilizada têm-se 1 ou 2 balões) que recebem a água aquecida nos economizadores e trocam calor com os gases de combustão vindos dos superaquecedores, através de um processo de circulação natural (convecção).

Os economizadores também são feixes de tubulações que têm como objetivo aquecer a água de alimentação da caldeira em contracorrente com os gases quentes que passaram pelos convectores, aproveitando ainda mais sua energia. Existem em número de dois ou três feixes, dependendo do fabricante e da tecnologia adotada.

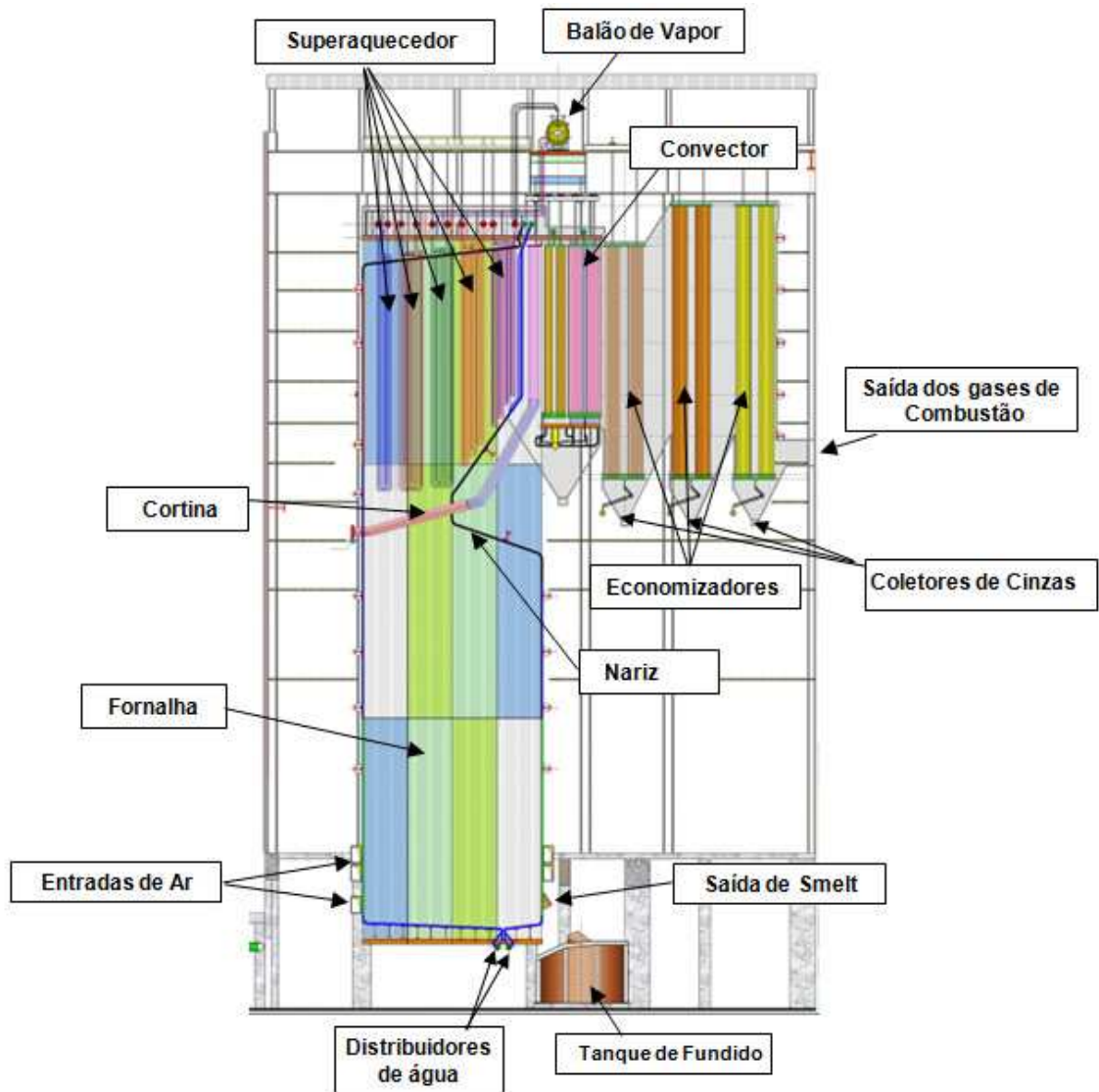


Figura 1.3 – Diagrama esquemático dos principais componentes da caldeira de recuperação
Fonte: Treinamento interno para operação Fibria

O licor preto forte, a uma concentração de aproximadamente 80% de sólidos secos, é bombeado do tanque de licor concentrado, sendo previamente

aquecido. São admitidos na fornalha a uma altura intermediária entre as posições de alimentação de ar secundário e terciário. Sua admissão na caldeira é feita através de aspersores de licor, que são posicionados de forma a fazer uma aspersão adequada para a queima. A admissão de licor é realizado igualmente através das quatro paredes da fornalha de forma que se tenha uma distribuição uniforme do licor aspergido.

O ar utilizado para a combustão do licor preto é fornecido em três diferentes níveis, como citado anteriormente. Divide-se em ar primário, secundário e terciário e são admitidos por um sistema de ventilação. Antes de entrar na caldeira, o ar passa por um sistema de aquecimento para elevar sua temperatura e então são admitidos nos dutos de distribuição ao redor das paredes.

O sistema de ar primário possui duto de distribuição nas quatro paredes da fornalha, localizando-se nas proximidades do fundo da fornalha. Proporciona a forma da camada de fundido e é responsável pela redução de sulfato a sulfeto. Corresponde a um total de 40-50% do volume total de ar que alimenta a caldeira e é alimentado a uma vazão inferior à estequiometricamente necessária à queima, de forma que se tenha uma região redutora. O sistema de ar secundário é semelhante ao primário, localizando-se acima deste, com a diferença que possui menos entradas para alimentação na fornalha. Responsável por sustentar a queima de licor, corresponde a um total de 50-60% do volume total de ar alimentado. O sistema de ar terciário difere do primário e secundário pelo fato de não ter alimentação realizada pelas quatro paredes, mas apenas por duas (norte e sul). Sua localização é acima dos aspersores de licor. Têm como objetivo proporcionar a oxidação dos compostos de combustão e corresponde a um volume de 10-20% do total de ar alimentado. (ADAMS, 1997)

Com a alimentação de ar e licor, a queima ocorre na fornalha e a energia radiante (em maior escala) aquece as tubulações da parede na qual circula a água. A parede da caldeira não atinge temperaturas elevadas pois a energia liberada na combustão aquece as tubulações da parede da fornalha, mas são

absorvidas pela água de circulação, mantendo assim um equilíbrio. O material orgânico é queimado na fornalha e o inorgânico é fundido, saindo pela extremidade inferior em forma de fundido.

Os gases gerados na queima do licor são retirados da fornalha, passam pela parte externa do sistema de troca térmica (superaquecedores, convectores e economizadores), seguem pelo precipitador eletrostático e são então enviados à atmosfera por uma chaminé. Essa indução dos gases é realizada por ventiladores de tiragem induzida, denominados ID-Fans (Induced Draft Fans), localizados normalmente após o precipitador eletrostático.

Ao serem retirados da caldeira, os gases passam pela seção de troca térmica, como mencionado acima. Esses gases carregam partículas sólidas que tendem a ficar incrustadas nas tubulações superiores, o que conseqüentemente diminuiria a eficiência na transferência de calor naquela região. (TRAN 1997) Com a finalidade de assegurar a limpeza do sistema e de manter a eficiência na troca de calor, a seção de troca térmica é equipada com sopradores de fuligens do tipo retráteis e rotativos, instalados em ambos os lados da caldeira e distribuídos ao longo da seção. Os sopradores são lanças horizontais móveis na qual se alimenta vapor dos superaquecedores para a limpeza do material incrustado. Toda a cinza removida é coletada no fundo da seção dos economizadores e convector por um transportador. Ao passar pela seção de troca térmica os gases passam pelos precipitadores eletrostáticos que visam minimizar o impacto de emissão de partículas ao meio ambiente e reduzir a perda de produtos químicos utilizáveis, e de alto custo. Nos precipitadores, através da ação de um campo elétrico, as partículas arrastadas pelos gases sofrem uma ionização e ficam retidas nas placas do precipitador, limpando os gases que são enviados à chaminé e daí para a atmosfera. Todas as partículas de sólidos recuperados nos precipitadores são coletadas em um transportador que, juntando-se ao transportador dos sopradores de fuligens, são enviadas ao tanque de mistura. No tanque de mistura as cinzas são adicionadas ao licor preto forte para então serem enviados à evaporação de onde seguirá novamente para queima na caldeira. (ADAMS, 1997).

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Polpação Química

A polpação química pode ser definida como a remoção de lignina visando permitir a separação das fibras com o mínimo dano possível. Idealmente, espera-se atingir isso sem a remoção de qualquer outro componente da parede da fibra. Entretanto, no processo comercial de polpação a realidade é outra, e removem-se grandes quantidades dos outros componentes, principalmente hemiceluloses e celulose juntamente com a lignina. Esses compostos são dissolvidos durante o processo e a solução aquosa resultante é denominada licor negro. O rendimento da polpação é calculado pela massa seca de polpa obtida dividida pela massa seca de madeira alimentada. (MCDONOUGH, 2002).

Apesar de conceitualmente simples, a medição direta do rendimento em plantas industriais é complicada, basicamente porque tanto a massa seca de madeira quanto a de polpa não são facilmente mensuráveis. Métodos de medição indireta estão disponíveis, utilizando e a instrumentação disponível e realizando-se cálculos de balanço durante condições estáveis de processo, no entanto os resultados podem ser pouco precisos devido à distúrbios no processo e à variações nas características da matéria prima (TIKKA, 2002)

2.2 Licor Negro

O licor negro kraft é um líquido de coloração escura resultante do processo de deslignificação da madeira durante seu cozimento com álcali. A composição química do licor negro é extremamente complexa por possuir os compostos inorgânicos residuais e reagidos no processo de cozimento, além dos compostos orgânicos oriundos da madeira dissolvidos durante a deslignificação. Os principais constituintes do licor negro são lignina e carboidrato dissolvidos em uma solução aquosa alcalina (FREDERICK, 1997).

Madeiras de coníferas diferem de folhosas por tipicamente apresentarem maior conteúdo de lignina e menor conteúdo de hemicelulose. Quimicamente, a lignina da madeira de conífera é predominantemente composta por unidades de guaiaquil, enquanto a de folhosas apresenta uma mistura de guaiaquil e de siringil. No caso das hemiceluloses, a madeira de conífera é rica em glucomananas e pobre em xilanas, sendo o comportamento oposto nas folhosas. Essas diferenças conferem propriedades distintas para o licor negro resultante de processos de polpação de madeiras de fibra longa e de fibras curtas.

A fração inorgânica do licor negro é difícil de ser definida. As principais espécies presentes são Na_2S , NaOH , Na_2CO_3 , NaCl e polissulfetos (Na_2S_x , $x = 2, 3, \dots$). (GAINS, 1993).

Devido ao uso de NaOH e Na_2S como principais químicos de cozimento, tipicamente o teor de sódio no licor negro é de 20%. Nas fábricas da Escandinávia o conteúdo de enxofre é relativamente alto, atingindo de 5 a 6% da composição do licor, enquanto nas fábricas norte americanas esse teor é de 3% basicamente pela operação com sulfidez mais baixa. Como consequência de fazerem parte do processo de polpação, o sódio e o enxofre são denominados elementos processuais no licor negro. A concentração de elementos não processuais (K, Cl, Ca, Si, P, Mg etc) varia de acordo com

características das matérias primas e dos fatores de acumulação de cada um deles no circuito de recuperação de cada fábrica. (MIKKANEN, 2000)

O licor negro é extraído do processo de cozimento em uma concentração típica de 15% sendo a fração restante água. Ele precisa ser concentrado por meio de um processo de evaporação antes que possa ser utilizado como combustível. (Rolf, 1993) A concentração final para queima varia de 55-80% (MIKKANEN, 2000)

O poder calorífico superior (PCS) do licor negro tem grande dependência com o teor de carbono presente e segundo Rolf, 1993 para o caso de licores oriundos de cozimento de madeiras de fibras longas, pode ser estimado pela fórmula,:

$$\text{PCS (MJ/kg)} = 7126 + 21174 \times C \text{ (Onde C é a concentração de carbono expressa em kg carbono/kg sólidos)}$$

2.3 A Caldeira de Recuperação

A caldeira de recuperação tem duas funções principais na produção de celulose, a primeira é de gerar vapor por meio da combustão dos constituintes orgânicos do licor negro. A segunda, mas não importante função é recuperar os químicos utilizados no processo de cozimento, principalmente o sódio e o enxofre. Essa função dupla coloca a caldeira de recuperação na categoria de um reator químico, o que faz com que seu projeto e operação sejam muito mais complexos do que o de caldeiras de biomassa que queimam combustíveis convencionais. (HUPA, 1997)

Os compostos orgânicos e inorgânicos do licor negro estão intimamente misturados. A combustão na fornalha converte a parte orgânica em compostos gasosos por meio de uma serie de etapas como secagem, devolatilização (pirólise), gaseificação e combustão. A queima do carbono ocorre em maior proporção no leito de fundido, no fundo da fornalha. À medida que o carbono é queimado, ou gaseificado, o material inorgânico é liberado e forma uma mistura de sais fundidos comumente denominados "smelt". Este é constituído

principalmente de Na_2CO_3 , Na_2S e pequena quantidade de Na_2SO_4 . (Hupa, 1997)

Na fornalha da caldeira de recuperação uma fração das espécies inorgânicas presente no licor negro é volatilizada. Esses elementos incluem entre outros o Na, K, S, Cl e C, que formam compostos condensáveis no gás de exaustão. De todos os compostos formados, o principal é o sulfato de sódio. Outros compostos tipicamente presentes são carbonatos e cloretos de sódio e de potássio.

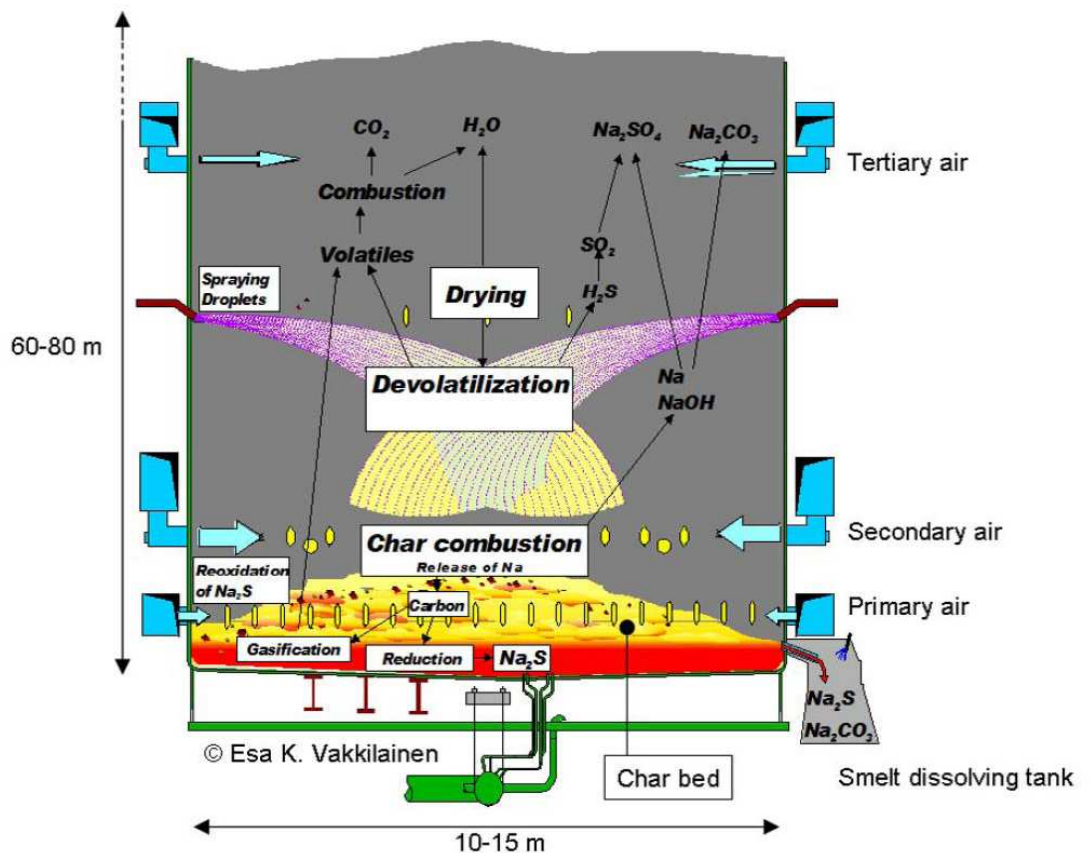


Figura 2.1: Diagrama esquemático dos processos ocorridos na parte baixa da fornalha.

Fonte: Vakkilainen, 2007

O material particulado presente nos gases de exaustão da caldeira de recuperação consiste de duas frações principais: A primeira é de carryover (10 a 1000 μm), geradas a partir das gotículas de licor preto arrastadas pelos gases de exaustão na região superior da fornalha. A segunda, de tamanhos muito menores (menos de 1 μm) geradas na camada de fundido ou durante o

estágio de pirólise do licor negro. A quantidade e a proporção de cada tipo de material variam de acordo com o ponto da caldeira. Os de maior tamanho são encontrados em maior quantidade na parte superior da fornalha e na região dos superaquecedores, enquanto as menores partículas tendem a dominar as regiões mais frias, acompanhando os gases de exaustão da caldeira. (BACKMAN, 1998 e JANKA, 2004)

Nas condições redutoras da parte baixa da fornalha da caldeira o enxofre está presente sob a forma de sulfeto de hidrogênio, e o sódio principalmente sob a forma de hidróxido ou sódio metálico. Com a ascensão dos gases, a combustão se completa e os compostos de sódio e enxofre se transformam e reagem entre si. Os gases de exaustão e o material particulados são produzidos nessas reações que ocorrem na parte superior da fornalha e se completam na região dos superaquecedores. (Hupa, 1997)

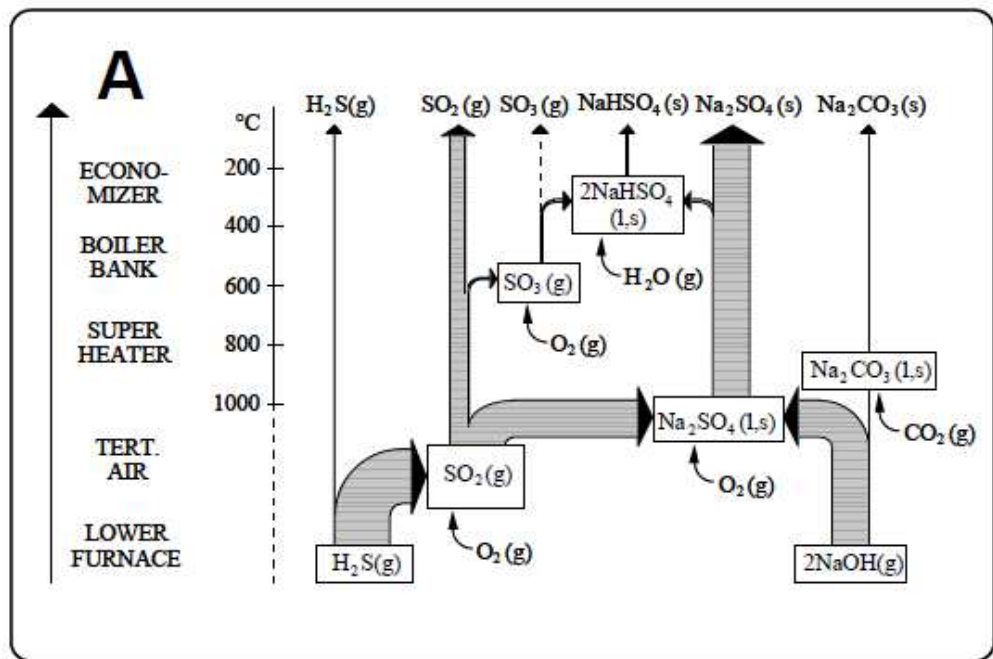


Figura 2.2: Principais reações de sódio e enxofre ocorridas na caldeira em condições de fornalha mais fria e relação molar S/Na = 1,5.

Fonte: Hupa, 1997

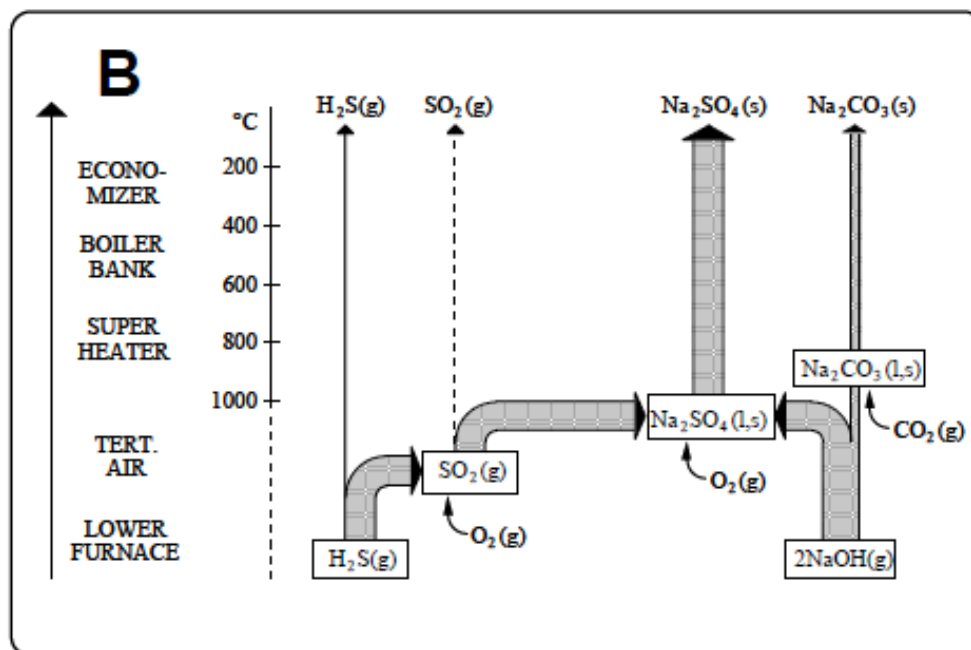


Figura 2.3: Principais reações de sódio e enxofre ocorridas na caldeira em condições de fornalha mais quente e relação molar S/Na = 0,8.

Fonte: Huppa, 1997

Nas caldeiras de recuperação Kraft, os gases produzidos no processo de combustão do licor negro trocam calor ao passarem por uma série de tubos nas áreas superiores da caldeira para produção de vapor. O resfriamento dos gases faz com que fumos de compostos alcalinos presentes se condensem. Esse material condensado, juntamente com o material particulado arrastado (*carryover*) forma a cinza, ou pó que será coletado por sistemas dedicados no interior da caldeira ou pelos precipitadores eletrostáticos. Uma pequena fração das cinzas acabam se depositando na superfície dos tubos, e são normalmente removidos pelo sistema de sopragem de fuligem, retornando assim para o fundo da fornalha ou para o sistema de coleta de cinzas. Apenas uma pequena quantidade das cinzas (<0,5%) são perdidas na forma de particulados emitidos pelas chaminés das caldeiras. (Tran 1986)

As cinzas coletadas são adicionadas ao licor negro virgem, para depois serem por meio deste reintroduzidas na caldeira. Como as cinzas são originalmente “produzidas” nas caldeiras e acabam sendo nela reintroduzida, é

comum a utilização do termo cinzas recirculadas ou recicladas (em inglês: Internal Recycled Dust - IRD).

A quantidade de cinzas recirculadas nas caldeiras tipicamente é de 3 a 10% do total de sólidos admitidos, podendo variar de acordo com as condições de operação da caldeira, tais como carga de sólidos, temperatura do leito, área superficial da fornalha, eficiência dos sopradores de fuligem, entre outras.(Wessel 1996).

Tavares et al conduziu um trabalho experimental sistemático sobre a formação do fumos em caldeiras de recuperação i) analisando as imagens térmicas da camada de fundido visando obter a distribuição do perfil de temperaturas do leito, ii) usando os perfis para calcular a quantidade de fumos formados termodinamicamente e igualando sua quantidade com a carga de cinzas recirculadas , e iii) calibrando a quantidade calculada com o resultado do balanço de massa feito de maneira independente durante 4 meses no tanque de mistura. O estudo mostrou que o aumento da temperatura do leito de fundido aumentava a quantidade de cinzas recirculadas, e que em um mesmo nível médio de temperatura, um leito com uma distribuição térmica ruim gerava o dobro de cinzas que uma condição de distribuição homogênea.

Em outro estudo, Tamminen et al desenvolveu um analisador *on-line* de cinzas e o utilizou para medir a quantidade e composição das cinzas presentes nos gases de exaustão de duas caldeiras de recuperação. O analisador operava coletando continuamente amostras de gases, que eram dissolvidos em um fluxo de água, cuja concentração de íons era analisada potenciométricamente. Foi descoberto que a plena carga o teor de recirculação de cinzas das duas caldeiras era de 6% e 7% respectivamente em base de total de sólidos alimentados. Os dados mostraram que a quantidade de cinzas aumentava com o aumento da carga de alimentação, e que a maioria dos fumos (90-95%) era oriunda da liberação de vapores inorgânicos ocorridos durante a queima do material em “vão”; somente 5 a 10% eram originados do leito de fundido.

Com o aumento de caldeiras adotando tecnologias de queima de licor com teores de sólidos mais elevados, houve um aumento na temperatura média do leito de fundido das mesmas. Isto inevitavelmente resulta em maior formação de fumos e conseqüentemente cinzas nos gases de exaustão. Atualmente, apesar da quantidade de cinzas recirculadas impactar na quantidade de sólidos, no poder calorífico e no comportamento do licor durante sua aspersão e por isso na operação da caldeira como um todo, não existe uma maneira simples e direta de se medir essa a quantidade, e por isso muitas delas devem estar operando com altas cargas de recirculação. (Tran 2009)

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Não existe atualmente um método desenvolvido, padronizado e documentado para medição da quantidade de cinzas recirculadas nas caldeiras. O que existe são algumas práticas operacionais que algumas fábricas adotam, ou já adotaram no passado para tentar estimar de forma pontual essa recirculação, ou equipamentos experimentais tais como os utilizados por Tamminen et al em seu estudo, que não estão disponíveis para serem utilizados na operação normal das fábricas de celulose. Devido à falta de documentação, o detalhamento do desenvolvimento do método e os registros de resultados alcançados pelas fábricas que tentaram fazer a medição na maioria dos casos não estão disponíveis. Abaixo serão descritos algumas práticas operacionais que podem ser usadas para estimativa da quantidade de cinzas recirculadas nas caldeiras.

3.1 – Métodos Disponíveis

3.1.1 - Balanço Sódio no Licor

Descrição do Método

Envolve a realização de um balanço de massa do elemento sódio no licor e nas cinzas das caldeiras. Em tese qualquer um dos componentes das

cinzas pode ser usado no balanço, mas por estar em maior quantidade e pelo seu método de análise ser mais fácil, o sódio é o mais indicado.

Coleta-se amostras das cinzas e de licor imediatamente antes e após seu ponto de adição no processo. Com as amostras coletadas analisa-se a concentração de sódio. Por meio de um balanço de massa no ponto de adição, determina-se a quantidade de cinzas admitidas.

A quantidade de particulados que deixam o precipitador em geral é muito baixa e pode ser desprezado para simplificação do cálculo.



Figura 3.1.1 – Diagrama simplificado das correntes

Forma de cálculo do percentual de cinzas

Na-c = Concentração mássica de sódio nas cinzas (%)

Na-l = Concentração de sódio no licor para queima (%)

Na-lv = Concentração de sódio no licor virgem (%)

X = Percentual de cinzas recirculadas (%)

$$X = ((Na-l) - (Na-lv)) / ((Na-c) - (Na-lv)) \quad (1)$$

Desvantagens associadas ao método,

- Não consegue estimar a quantidade de recirculação de cinzas de cada caldeira individualmente em casos onde existam mais de uma
- Não pode ser executada de forma on-line
- O resultado pode ser mascarado por flutuações pontuais na operação da caldeira ou precipitador eletrostático.

Vantagens associadas ao método,

- Não exige a instalação de equipamentos específicos para a medição
- As análises são simples podem ser facilmente incorporadas aos controles de rotina

3.1.2 – Purga Esporádica do Precipitador

Descrição do Método

Durante um período definido (10 a 15 minutos) é feito um desvio de todas as cinzas coletadas no precipitador eletrostático direcionando-as para um tanque contendo um volume conhecido de água. Após o término da purga, uma amostra de solução do tanque é analisada obtendo se sua composição e concentração.

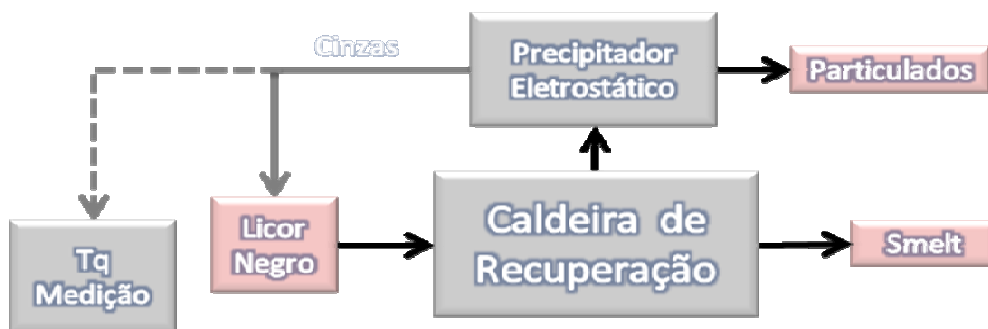


Figura 3.1.2: Diagrama simplificado do método de medição via purga do precipitador

Forma de cálculo do percentual de cinzas

Q_c = Vazão mássica de Cinzas (t/dia)

Q_s = Vazão de sólidos para a caldeira (t/d)

V = Volume de água no tanque (m³)

C = Concentração de cinzas na solução (t/m³)

T = Tempo de purga (min)

X = Percentual de cinzas recirculadas (%)

$$Q_c = (V \times C \times 24 \times 60) / (T) \quad (2)$$

$$X = Q_c / Q_s \quad (3)$$

Desvantagens associadas ao método,

- Exige a instalação de equipamentos específicos para a medição
- Exige manobras operacionais que podem causar distúrbios ao processo
- Não pode ser executada de forma on-line
- O resultado pode ser mascarado por flutuações pontuais na operação da caldeira ou precipitador eletrostático.

Vantagens associadas ao método,

- Consegue estimar a quantidade de recirculação de cinzas de cada caldeira individualmente em casos onde existam mais de uma.
- As análises são simples e não requerem equipamentos analíticos especiais

3.1.3 – Poder calorífico do licor

Descrição do Método

Coleta-se uma amostra de licor antes e depois do ponto de adição de cinzas e mede-se o poder calorífico dos mesmos. Baseado em uma curva de referência previamente elaborada de Poder Calorífico versus Cinzas adicionadas, estima-se o percentual de recirculação.

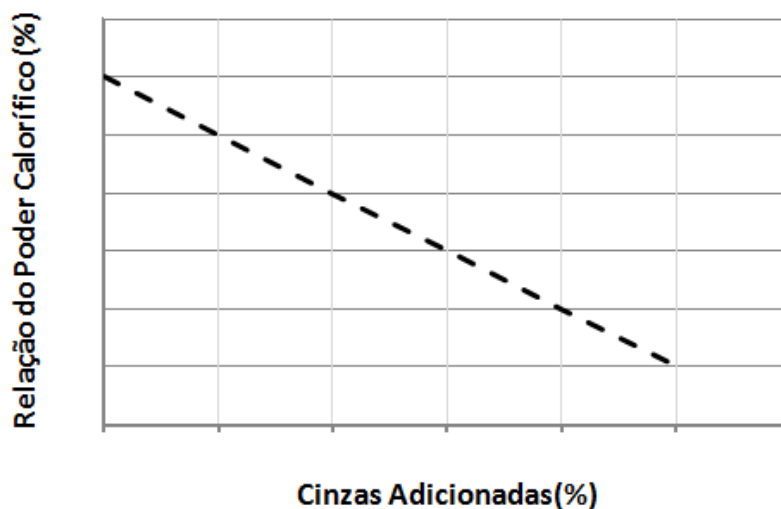


Figura 3.1.3: Relação entre a redução do poder calorífico do licor e quantidade de cinzas adicionadas

A elaboração da curva de referência é feita a partir de uma amostra de licor negro virgem (sem adição das cinzas), ao qual se adiciona em laboratório quantidades conhecidas de cinzas ou sulfato de sódio e mede-se qual a redução do poder calorífico em relação ao licor inicial.

Desvantagens associadas ao método,

- Não consegue estimar a quantidade de recirculação de cinzas de cada caldeira individualmente em casos onde existam mais de uma.
- Exige a elaboração e calibração regular de uma curva de referência, pois a composição das cinzas impacta no resultado do poder calorífico.
- Variações operacionais no cozimento, na caldeira ou na qualidade da madeira podem alterar o comportamento da curva de referência.
- Não pode ser executada de forma on-line.

Vantagens associadas ao método,

- Não exige a instalação de equipamentos específicos para a medição. (Assumindo uma bomba calorimétrica esteja disponível)
- As análises são simples
- Não exige manobras operacionais que possam causar distúrbios ao processo

3.1.4 – Medidores de vazão e concentração na evaporação

Descrição do Método

Consiste em medir a vazão e a concentração do licor negro imediatamente antes e após o ponto de adição das cinzas. Por meio de um simples balanço de massa estima-se a quantidade de cinzas adicionada.



Figura 3.1.4: Diagrama simplificado do método de medição por meio da medição de vazão e concentração na evaporação.

Desvantagens associadas ao método,

- Não consegue estimar a quantidade de recirculação de cinzas de cada caldeira individualmente em casos onde existam mais de uma.
- Exige altos investimentos na instalação de equipamentos específicos para a medição
- Exige manutenção periódica, resultando em aumento de custo
- Os erros inerentes aos instrumentos on-line de medição podem interferir de forma relevante nos resultados

Vantagens associadas ao método,

- Pode ser executado de forma on-line
- Não exige manobras operacionais que possam causar distúrbios ao processo

3.2 - Método Proposto

Dos métodos descritos anteriormente, o balanço de sódio licor possui um bom potencial por este não exigir instalações ou investimentos adicionais e permitir resultados mais rápidos. No entanto o fato de ser necessária a coleta e análise da composição das cinzas introduz certa dificuldade em sua operacionalização, bem como aumenta o risco de erros inerentes a esse tipo de amostragem, devido à dificuldade de coleta de amostras representativas das cinzas. Substituindo o sódio por um componente químico que está presente em grande quantidade somente nos licores e não nas cinzas, é

possível reduzir o erro, além de eliminar a necessidade de coletar e analisar a composição das cinzas.

Um componente que é tão abundante como o sódio no licor negro e nas cinzas é o Carbono (C). Nas cinzas, ele está presente principalmente na forma de carbonatos (Na_2CO_3 e K_2CO_3). No licor negro, por outro lado, apesar dele também estar presente na forma de carbonatos, a maior fração está ligada a compostos orgânicos, e seu teor pode ser determinado por meio de uma análise de TOC (total organic carbon) em analisadores comercialmente disponíveis. Sendo assim, tomando-se por base a equação (1), considerando que o TOC das cinzas é zero e substituindo a concentração de sódio pelo TOC dos licores teremos:

$$X = ((\text{TOC-lv}) - (\text{TOC-l})) / (\text{TOC-lv}) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

TOC-l = Concentração de carbono orgânico no licor para queima (%)

TOC-lv = Concentração de carbono orgânico no licor virgem (%)

X = Percentual de cinzas recirculadas (%)

Pela equação (4), podemos calcular a quantidade de cinzas inseridas no licor negro virgem por meio da análise de TOC de apenas duas amostras de licor negro, não sendo necessária a análise das cinzas propriamente dita. Isso além de facilitar a coleta das amostras, reduz a necessidade de análises em laboratório e minimiza os erros inerentes à coleta de amostras de cinzas, tornando o método proposto mais simples e robusto.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Validação do Método

4.1.1 – Testes de Reprodutibilidade

Visando avaliar a precisão do método proposto foram conduzidos experimentos com o objetivo de determinar a reprodutibilidade do método e do analisador de TOC utilizado nos estudos. O equipamento utilizado foi um Shimadzu, modelo TOC-V CPN disponível no laboratório da fábrica (Figura 4.1.1). As Análises foram conduzidas em amostras de licor negro coletados antes e após a adição das cinzas no processo de duas fábricas da Fibria. A amostra de licor negro sem cinzas (virgem) foi coletada no tanque de licor negro diluído da entrada da planta de evaporação, enquanto o licor com cinzas foi coletado no tanque de licor negro concentrado que alimenta os queimadores da caldeira. Cada uma das 4 amostras foram subdivididas em 10 sub-amostras, que foram secas por 12 horas a 105 °C e então analisados para determinação do seu teor de carbono orgânico (TOC).



Figura 4.1.1: Analisador TOC utilizado no estudo

A tabela 4.1.1 mostra o resumo dos resultados das análises das 10 sub-amostras. A reprodutibilidade para os ambos os licores da fábrica 1 e para o licor sem cinzas da fábrica 2 foram boas, com um coeficiente de variação entre 1 a 1,5%. Para a amostra de licor negro com cinzas da fábrica 2 a reprodutibilidade foi um pouco pior, com um coeficiente de variação de 4,3%. No ponto de coleta do licor com cinzas escolhido o teor de sólidos é de aproximadamente 80%, o que torna a homogeneização da amostra da amostra mais difícil, quando comparada ao licor sem cinzas.

Tabela 4.1.1: TOC em licores com e sem cinzas de duas fábricas kraft

	Fábrica 1		Fábrica 2	
	Sem Cinzas	Com Cinzas	Sem Cinzas	Com Cinzas
Média das 10 amostras (g/kg sólidos secos)	317	302	314	291
Desvio Padrão (g/kg sólidos secos)	3	5	4	13
Coef. Variação (%)	1,0%	1,5%	1,4%	4,3%

4.2.1 – Testes de Calibração

Foi realizado um experimento de calibração visando avaliar se o analisador de TOC era capaz de determinar o percentual de cinzas adicionado a uma amostra de licor negro. Duas amostras de licor negro virgem (sem adição de cinzas) foram coletadas em diferentes dias, bem como uma amostra das cinzas coletadas na descarga do precipitador eletrostático da caldeira. O teor de sólidos secos das amostras de licor foi medido e a cada uma delas foi subdividida em sub-amostras as quais foram adicionadas e misturadas

diferentes quantidades conhecidas de cinzas, variando de 0 a 40% da massa de sólidos secos. As misturas foram então secas a 105°C por 12 horas e analisadas para determinação de TOC. Os valores obtidos foram então utilizados para o cálculo da quantidade de cinzas adicionada utilizando a equação (4) e os resultados foram comparados à quantidades adicionadas já conhecidas. A figura 4.2.1 apresenta o resultado da comparação, onde é possível verificar que os pontos para ambas as amostras de licor se posicionam exatamente ou muito próximo a linha diagonal do gráfico, indicando exatidão dos resultados do método proposto na determinação da quantidade de cinzas adicionadas em toda a faixa de adição avaliada. Com esse resultado, podemos garantir que o método proposto pode ser utilizado para determinar a quantidade de cinzas que foi adicionado a ao licor virgem, e dessa forma estimar a quantidade de recirculação dessas cinzas nas caldeiras de recuperação kraft.

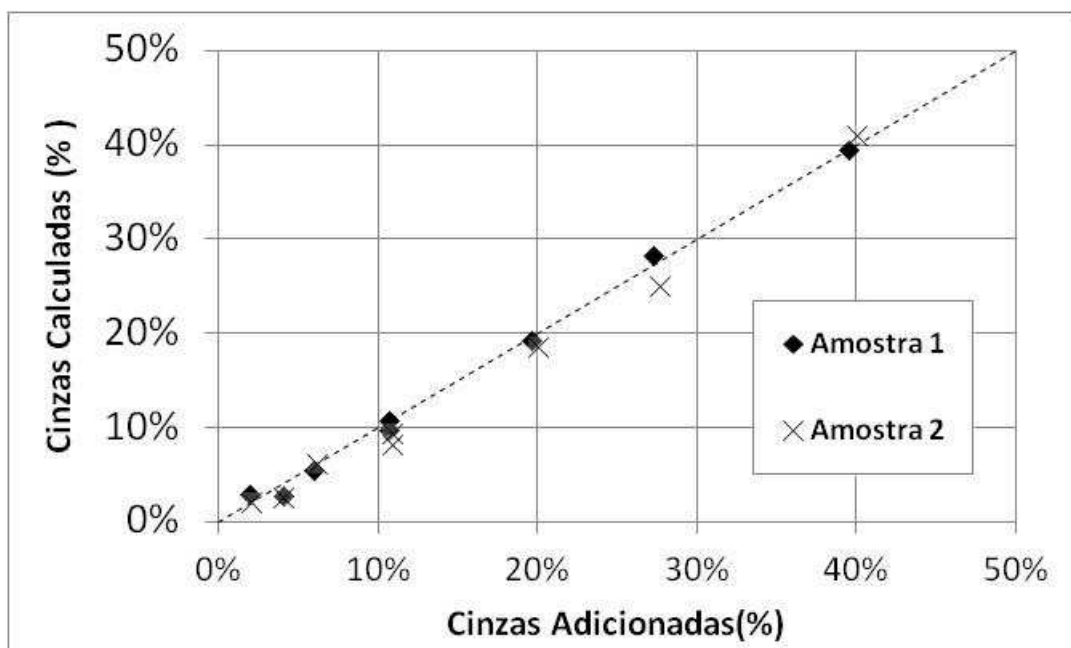


Figura 4.2.1: Comparação entre a quantidade de cinzas determinada pelo método de TOC e quantidade inicialmente adicionada ao licor negro.

4.2.2 – Resultados das medições de recirculação de cinzas em fábricas

O método desenvolvido foi utilizado para determinar a recirculação de cinzas das caldeiras de recuperação em três fábricas da Fibria no Brasil. Para a avaliação, foram coletadas em dias diferentes, cinco conjuntos de amostras dos licores e cinzas de cada uma das fábricas, doravante denominadas fabricas 1, 2 e 3.

Conforme pode ser visto esquematicamente na figura 4.2.3, as amostras foram coletados na saída do tanque de licor negro que alimenta a planta de evaporação (licor virgem) e no tanque de licor negro concentrado que alimenta as caldeiras (licor para queima). Esses pontos de coleta foram escolhidos devido ao grande volume de material estocado, que confere ao licor maior homogeneidade. Todas as amostras foram coletadas em condições de operação estáveis da planta e com produção das caldeiras em carga normal.

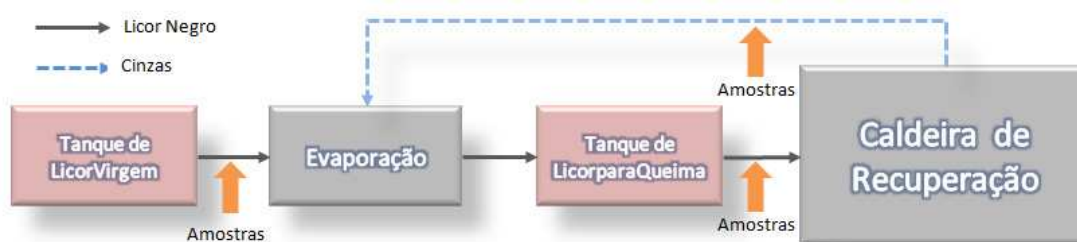


Figura 4.2.3: Diagrama esquemático dos pontos de coleta de amostras

Todas as amostras foram secas por 12 horas a 105°C e seu teor de TOC determinado seguindo o mesmo procedimento adotado nos teste de calibração e reprodutibilidade.

Como já era esperado, não foi detectado carbono orgânico nas amostras de cinzas coletadas nos precipitadores eletrostáticos das caldeiras. Este fato sugere que não há partículas de carvão não queimadas nos gases de exaustão, e atesta a boa condição de queima das caldeiras avaliadas. A tabela 4.2.2 resume os resultados das análises de TOC dos licores e os valores de recirculação de cinzas por meio da equação (4). O resultado da quantidade de

cinzas recirculadas apresentou grande diferença entre as fábricas onde a média observada foi de 12,7%, 9,1% e 5,6% calculados em base mássica referente ao total de sólidos secos da amostra para as fábricas 1, 2 e 3 respectivamente. A comparação dos resultados dentro de cada uma das fábricas também apresentou variações importantes, onde particularmente na fábrica 2 foram observados valores entre 15,2% e 4% de um dia para outro de amostragem.

Tabela 4.2.2 - Teores de TOC do licor negro e recirculação de cinzas calculadas para cada fábrica.

Fábrica 1				Fábrica 2				Fábrica 3			
Data de Coleta	TOC (g/kg)		Recirculação de Cinzas (%)	Data de Coleta	TOC (g/kg)		Recirculação de Cinzas (%)	Data de Coleta	TOC (g/kg)		Recirculação de Cinzas (%)
	Sem Cinzas	Com Cinzas			Sem Cinzas	Com Cinzas			Sem Cinzas	Com Cinzas	
Jul-26	311	275	11,5%	Jul-11	323	292	9,8%	Sep-28	335	310	7,3%
Aug-01	309	266	13,8%	Jul-12	340	289	15,2%	Sep-29	328	314	4,3%
Aug-23	322	282	12,2%	Jul-13	326	313	4,0%	Oct-26	336	320	4,7%
Sep-12	310	265	14,5%	Jul-14	326	299	8,4%	Oct-27	344	329	4,3%
Sep-14	309	274	11,2%	Jul-15	338	311	8,0%	Oct-28	341	316	7,1%
Média	312	273	12,7%	Média	331	300	9,1%	Média	337	318	5,6%
DP	5	7	1,4%	DP	8	11	4,0%	DP	6	7	1,5%
CV	1,7%	2,6%	11,5%	CV	2,4%	3,6%	44,0%	CV	1,8%	2,3%	27,6%

Os resultados demonstram que há diferenças relevantes entre as fábricas, o que deveria ser explicado de alguma forma por diferenças nas condições de operação ou nos equipamentos. Avaliando a quantidade média de sólidos queimados na caldeira da Fábrica 1 em base específica (toneladas de sólidos secos por tonelada celulose seca ao ar produzida – tss/tsa) é possível observar que o valor obtido de 1,59 tss/tsa é o maior quando comparado aos resultados de 1,55tss/tsa e 1,50 tss/tsa obtidos pela fábrica 2 e 3 respectivamente. Os resultados das três fábricas podem ser vistos na figura 4.2.4.

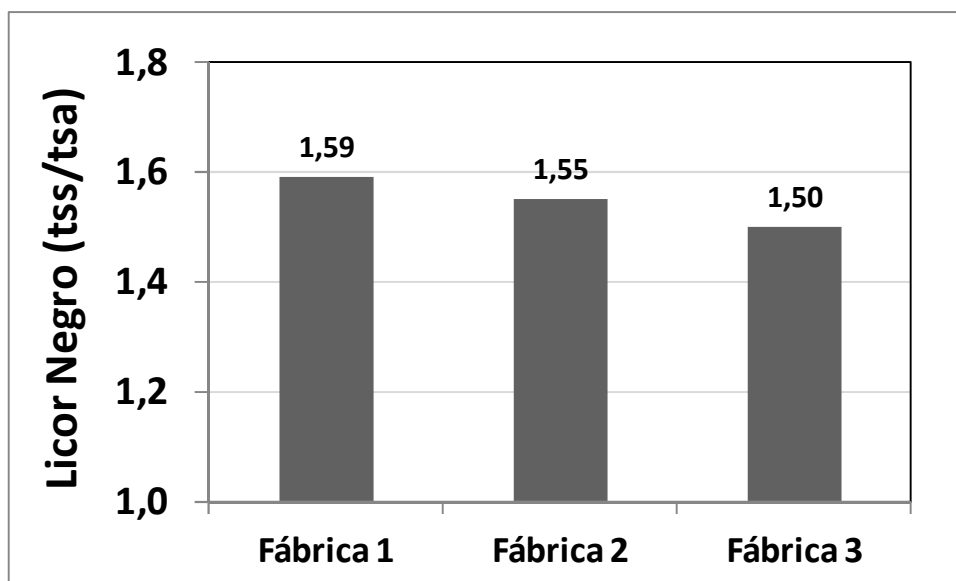


Figura 4.2.4 – Média do total específico de sólidos secos queimados em cada uma das fábricas

As quantidades de sólidos queimados nas três fábricas seguem o mesmo comportamento dos valores obtidos para a quantidade de cinzas recirculadas encontradas, onde a fábrica 1 apresenta o maior valor, seguido pelas fábricas 2 e 3. Com o resultado de sólidos queimados e total de recirculação de cinzas calculado, é possível estimar a quantidade de sólidos seca específica produzida em cada uma das fábricas, conforme equação (5).

$$M_v = M_q / (1 + X/100) \quad (5)$$

Onde:

M_v = Massa de sólidos do licor virgem (tss/tsa)

M_q = Massa de sólidos do licor para queima (tss/tsa)

X = Percentual de cinzas recirculadas (%)

É possível observar que diferentemente da quantidade de sólidos queimados, a quantidade de sólidos produzidos no processo de cozimento nas três unidades estimadas pela equação (5) é similar, com valores ao redor de 1,41 tss/tsa. Esse resultado é coerente com o fato de termos nas três unidades tecnologias similares de cozimento e madeiras de eucalipto de mesma espécie. Isso sugere então que a diferença entre a quantidade de sólidos específicos

queimados hoje nas três unidades avaliadas pode ser atribuída em grande parte à diferença observada na quantidade de cinzas recirculadas nas próprias caldeiras de recuperação.

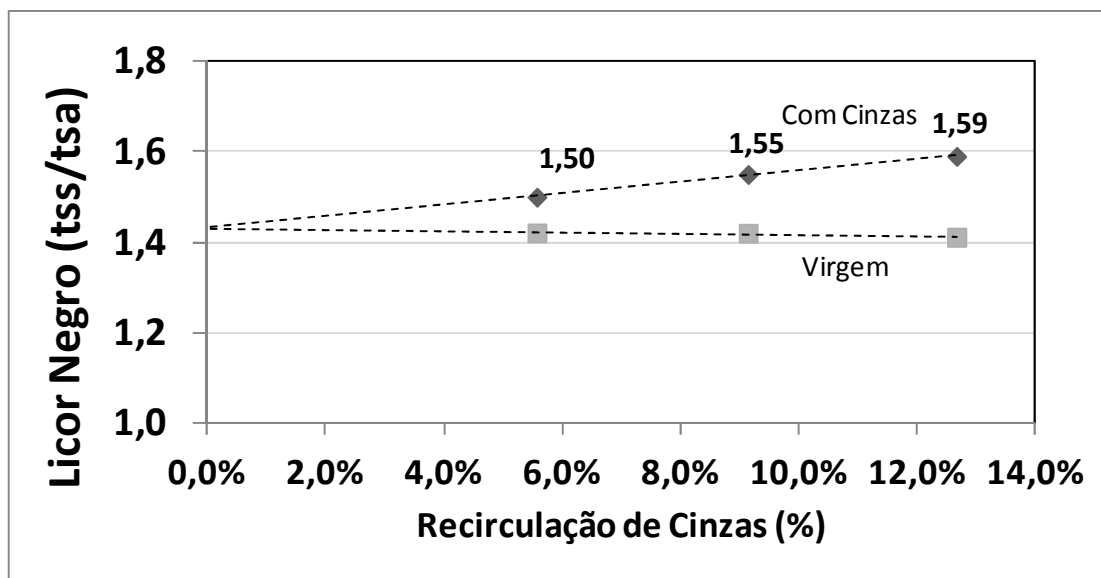


Figura 4.2.5 Média de quantidade de sólidos queimados e produzidos versus recirculação de cinzas nas caldeiras

Apesar da avaliação das causas que levaram a diferença dos níveis de recirculação de cinzas das fábricas avaliadas não ser objeto deste estudo, é possível por meio de uma avaliação qualitativa das condições operacionais e características de cada uma das fábricas buscar indícios que nos levem aos fatores mais relevantes e a situações que justifiquem os números obtidos.

Como já mencionado, tanto a madeira quanto a tecnologia de cozimento utilizadas são similares nas três fábricas, o que faz com que a características de teor de orgânicos e inorgânicos seja também similar. Todas as caldeiras recebem um licor com concentração por volta de 77% a 80% sólidos secos para queima, não havendo grandes variações nesses números ao longo do tempo. A primeira diferença relevante entre as três fábricas é a sulfidez de trabalho, que no caso da Fábrica 1 apresenta níveis mais altos seguido pela fábrica 2 e com a fábrica 3 apresentado os menores níveis do grupo. Conforme visto nas figuras 2.2 e 2.3 de Hupa et al, o aumento de sulfidez poderia levar a uma maior formação de sulfatos e óxidos de enxofre no interior da caldeira, que

podem por sua vez gerar maior quantidade de cinzas nas partes superiores da fornalha.

Analisando as condições gerais das caldeiras também podemos observar diferenças relevantes tanto em suas tecnologias quanto na condição de operação. A caldeira da fábrica 2 é a mais moderna do grupo, operando em condições muito próximas aos valores originais de projeto. No caso das fábricas 1 e 3 a situação é diferente, onde em ambos os casos já ocorreram projetos de expansão de capacidade de produção de celulose que levaram a modificações nas capacidades também das caldeiras. No caso da fábrica 1 a caldeira de recuperação é hoje o principal limitador de produção e por esse motivo trabalha de forma contínua em sua máxima capacidade. Neste aspecto a fábrica 3 é diferente pois devido a outros limitantes da produção, a caldeira não precisa operar em sua máxima carga. Conforme observado por Tamminen et al, de 90 a 95% das cinzas presentes nos gases de exaustão são provenientes do arraste de gotículas do licor negro aspergido dentro da fornalha. Com o aumento da carga de alimentação é de se esperar que a velocidade e vazão dos gases de exaustão também aumentem, levando a um maior potencial de arraste das gotículas de licor. Esse comportamento também corrobora com os resultados observados.

Em termos de temperatura de fornalha e da camada de fundido, a fábrica 2 é a que apresenta a condição mais quente e também é a que apresenta os maiores teores de carbonato nas cinzas coletadas nos precipitadores eletrostáticos. As demais fábricas trabalham com temperaturas menores, tendo também menores teores de carbonato nas cinzas. Essa observação está de acordo com o estudo conduzido por Hupa e indica que a temperatura da fornalha impacta a composição química das cinzas, mas não parece ter grande influência na quantidade arrastada.

Avaliando as condições gerais de campanha anual de produção das três fábricas é possível verificar que a fábrica 1 é a que apresenta maior tendência de formação de depósitos e entupimentos nos superaquecedores e convectores, não sendo incomum a necessidade de realização de mais de uma

parada para procedimentos de limpeza. Isso pode sugerir um maior volume de material particulado sendo arrastado juntamente com gases de exaustão, o que corrobora com a observação de maior quantidade de cinzas recirculadas nessa fábrica.

As observações qualitativas feitas nas condições e características das fábricas estão condizentes com os valores de recirculação de cinzas determinados pelo método desenvolvido. Para determinar quais são os fatores que mais influenciam na quantidade de cinzas recirculadas é necessária a realização de um estudo específico, no entanto as observações iniciais sugerem que o teor de sulfidez e a carga da caldeira tem importante papel.

CONCLUSÕES

Um novo método foi desenvolvido para determinação de forma rápida e precisa da quantidade de recirculação de cinzas nas caldeiras de recuperação Kraft. O método é baseado na diferença de teor de carbono orgânico (TOC) presente no licor negro antes e após a adição das cinzas recuperadas. Testes realizados essa metodologia em três fábricas da Fibria no Brasil demonstraram que:

- A quantidade de cinzas recirculadas nas caldeiras avaliadas variou de valores muito baixos ao redor de 4% da carga total de sólidos alimentados na caldeira até níveis de mais de 15%.
- Apesar da quantidade de sólidos produzidos no processo das três unidades serem similares ao redor de 1,4 tss/tsa, observou-se uma diferença relevante na quantidade de sólidos efetivamente queimados nas caldeiras da ordem de 1,59, 1,55 e 1,50 tss/tsa respectivamente para as fábricas 1, 2 e 3. Essa diferença pôde ser explicada pela diferença encontrada nos níveis de recirculação de cinzas de cada uma das unidades.
- Devido a sua simplicidade e precisão, o método proposto de determinação com a medição do TOC dos licores pode ser utilizados nas fábricas para medição e acompanhamento da quantidade de cinzas recirculadas nas caldeiras de recuperação Kraft.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BACKMAN,R; ENESTAM, S; ZEVENHOVEN R – Structure and behavior of inorganics in recovery boilers, a modeling approach - LIEKKI 2: combustion and gasification research programme 1993-1998 : final report, 1073-1085, 1998.

HUPA, M., - Recovery Boiler Chemical Principles, Kraft Recovery Boilers, Capitulo 2, Tappi Press, Atlanta, Georgia, USA, 1997

GAIRNS, S.A. – Fast Pyrolysis of Kraft Black Liquor . Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – McGill University, Montreal, Quebec, Canada, 1993

MCDONOUGH, Thomas J. – Kraft Pulp Yield Basics - 2002 Kraft Pulp Yield Anthology, 2002

MIKKANEN, P – Fly ash particle formations in Kraft recovery boilers – Technical Research Centre of Finland, ESPOO, Finland, 2000

RYHAM, R – Black Liquor, an Impossible Fuel – Tappi Engineering Conference, 1993

TAVARES, A., TRAN, H.N., e REID, T., “Effect of Char Bed Temperatures on Fume Generation in a Kraft Recovery Boiler”, Tappi Journal, 81 [9], 134-138, 1998.

TAVARES, A. AND TRAN, H.N., “Field Studies on Fume Chemistry and Deposition in Kraft Recovery Boilers”, TAPPI Journal, 80 [12], 1997.

TIKKA, Panu O. – Methods to Measure Pulp Yield in Industrial Cooking Systems - 2002 Kraft Pulp Yield Anthology, 2002

TRAN H.N., “How Does A Kraft Recovery Boiler Become Plugged?”, TAPPI Journal, 69 (11) 102-106, 1986

TRAN. H – Calculations of Internal Recycled Dust in Recovery Boilers, Chemical Recovery Consortium Meeting hand out, Toronto, Canada, 2009

VAKKILAINEN, E.K., Kraft Recovery Boilers – Principles and Practice, second printing, Helsinki University of technology, Energy Engineering and Environmental Protection, 2007.

WESSEL R.A. AND VERRILL, C.L., Validation of Combustion and Fume Formation Models for an Operating Kraft Recovery Boiler, Proceedings of 1996 Engineering Conference, Livro 2, p.775 - 792, TAPPI Press, 1996.

Janka, K., Wallén, J. and Backman, R., Prediction of dust content and properties in kraft recovery boilers: Comparison of theory and experimental results”, Pulp & Paper Canada, 105(1): T15, 2004.

Tamminen, T., Enroth, J., Landkammer, J., Tikkanen J., and Keskinen, J., "Recovery boiler dust analyzer", International Chemical Recovery Conference Proceedings, Vol.3 TAPPI Press, Atlanta, pp 1047-1052

Tamminen, T., Kiuru, J., Kiuru, R., Janka. K., and Hupa, M., "Dust and Flue Gas Chemistry During Rapid Changes in the Operation of Black Liquor Recovery Boilers: Part 1 – Dust Formation, " TAPPI Journal Vol. 1, No.5, p. 27-32, July, 2002.

Frederick, W.J. - Black Liquor Properties - Kraft Recovery Boilers – Capitulo 3, Tappi Press, Atlanta, Georgia, USA, 1997.

Adams T.N., - General Characteristics of kraft black liquor recovery Boilers, Kraft Recovery Boilers, Capitulo 1, Tappi Press, Atlanta, Georgia, USA, 1997

Vakkilainen E. – Recovery Boiler, Papermaking Science and Technology Chemical Pulping, Livro 6B , Capitulo 13, Tappi Press, Finlândia, 2000

Adams T.N., - Black Liquor Spray Nozzles, Kraft Recovery Boilers, Capitulo 4, Tappi Press, Atlanta, Georgia, USA, 1997

APENDICES

APÊNDICE A

Artigo apresentado na TAPPI PEERS 2013 e submetido para publicação na revista TAPPI Journal.

A NOVEL METHOD FOR DETERMINING THE INTERNAL RECYCLED DUST LOAD IN KRAFT RECOVERY BOILERS

Matheus Antunes Guimarães

Technology Centre
Fibria Celulose SA
Aracruz, ES, BRAZIL

Honghi Tran

The Pulp & Paper Centre, and
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry
University of Toronto
Toronto, ON, CANADA

Marcelo Cardoso

Department of Chemical Engineering/School of Engineering,
Federal University of Minas Gerais
Belo Horizonte, MG, BRAZIL

ABSTRACT

In kraft recovery boiler operation, fly ash or dust generated from black liquor combustion is mixed with the virgin black liquor in a mix tank and returned to the boiler with the as-fired black liquor. This internal recycled dust stream varies widely from boiler and boiler and from time to time, and thus, can have a great impact on the as-fired black liquor flow and properties, and ultimately on the boiler thermal performance. A new method has been developed which can be used to quickly and accurately determine the amount of internal recycled dust in recovery boilers. It is based on the change in Total Organic Carbon (TOC) content of the black liquor after it has been mixed with the internal recycled dust. Tests were performed using the method on recovery boilers at three Fibria's kraft pulp mills. The results show that while the specific virgin black liquor solids produced at these mills were about the same, the internal recycled dust load varied widely from as low as 5,6 wt% of as-fired black liquor solids fired in the boiler at one mill to as high as 12,7 wt% at another mill.

BACKGROUND

In kraft recovery boilers, the flue gas from black liquor combustion gives off heat as it passes through a series of heat transfer tube surfaces in the upper boiler. The cooling causes the vapours of alkali compounds in the flue gas to condense and form fume (Figure 1). This, together with a small amount of physically entrained carryover, forms a stream of "fly ash" or dust, which is collected by ash hoppers and electrostatic precipitators [1]. A small portion of the dust stream ends up forming deposits on the tube surfaces, which are occasionally knocked off by sootblowers and fall down to the char bed or to ash hoppers. Only a small amount (<0.5%) of the dust is lost with the stack gas as particulate emissions.

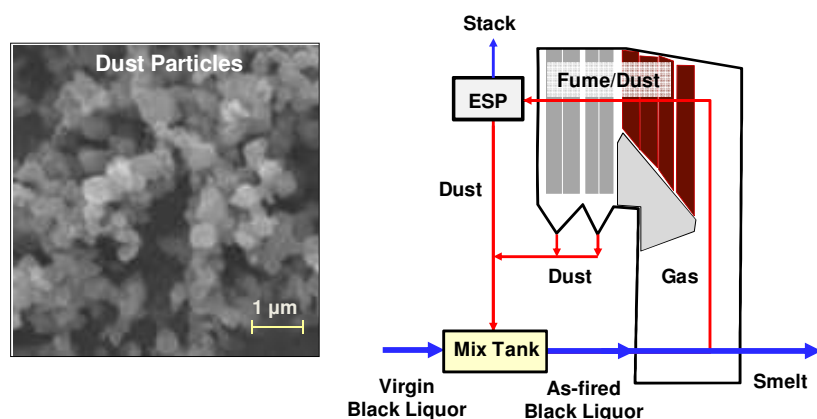


Figure 1. Dust Particles and Internal Recycled Dust Stream

The collected dust is mixed with the strong (virgin) black liquor typically in the mix tank and returned to the boiler with the as-fired black liquor. Since this dust stream originates from the as-fired black liquor, and eventually returns to it, it is conventionally known as internal recycled dust. The internal recycled dust typically accounts for about 5 wt% of the total black liquor solids, fired in the boiler, but may vary from 1 to 10 wt% depending on many factors

including liquor firing load, bed temperature, boiler floor surface area, and whether or not a sootblower in the generating bank or in the economizer is activated [2-7].

Tavares et al [4] conducted a systematic field study on fume formation in a recovery boiler by analyzing char bed temperature distribution profiles and correlating them to the internal recycled dust load. The study showed that increasing char bed temperatures increased the internal recycled dust load, and that at the same average bed temperature, a bed with a poor temperature distribution generated twice as much internal recycled dust as a bed with a good temperature distribution. In another field study, Tammien et al [6,7] used an on-line recovery boiler dust analyzer to measure the amount and composition of dust in the flue gas in two recovery boilers. The dust analyzer operated by continuously collecting the flue gas dust sample, dissolving it in water, and analyzing the flowing water potentiometrically for ion concentrations. They found that at full liquor firing loads, the average dust loads in these two recovery boilers were 6 wt% and 7 wt% as-fired black liquor dry solids respectively. Their data showed that the amount of dust increased with an increase in liquor firing load and in furnace floor surface area, and that the majority of the fume, 90- 95% was formed from in-flight burning of black liquor droplets; only 5 to 10% came from the char bed.

As more and more kraft pulp mills have adopted high solids firing practices in recent years, many recovery boilers operate at a high bed temperature. This inevitably results in an increase in fume formation [8], and hence in internal recycled dust load. While wide variations in internal recycled dust load can have a great impact on the as-fired black liquor mass flow, composition, heating value, steam production and ultimately on the boiler thermal performance, there is currently no reliable means of measuring this dust stream.

There are several indirect methods that have been used to estimate the amount of internal recycled dust, but they are often inaccurate and/or difficult to use. In this paper, we first review the principles and the advantages/disadvantages of some of these commonly used methods, and then discuss the results of a systematic study conducted on three recovery boilers at three different kraft pulp mills within Fibria. The study was part of a larger effort aiming at developing a simple method that could be used to reliably determine the internal recycled dust load in recovery boilers, and using the method to investigate how the internal recycled dust may be affected by boiler operating conditions.

COMMON METHODS FOR ESTIMATING INTERNAL RECYCLED DUST

Mass Balance Method

As-fired black liquor is the virgin black liquor that has been mixed with dust collected from electrostatic precipitators and ash hoppers. Therefore, the amount of internal recycled dust (IRD) is essentially the mass difference between the virgin black liquor and the as-fired black liquor. IRD is customarily expressed as the percentage, on a mass basis, of the as-fired black liquor dry solids, i.e.

$$IRD = \frac{M_{As-fired} - M_{Virgin}}{M_{As-fired}} \times 100 \quad (1)$$

where $M_{As-fired}$ and M_{Virgin} are respectively the mass flow rates of as-fired and virgin black liquor dry solids. Most kraft pulp mills monitor the volume flow rates and solids content of the as-fired black liquor on line, and use these values to calculate the mass flow rate, $M_{As-fired}$, assuming a black liquor density value. Although the liquor density changes with solids content [9], some mills use only one fixed value for a wide range of their solids contents. This inherently results in an error in the $M_{As-fired}$ calculation, particularly during the time when there is a wide variation in liquor solids content and internal recycled dust load. A more proper way to calculate as-fired black liquor mass flow rates must take into account to the change in liquor density with solids content.

Note that since most mills do not continuously measure the volume flow rate and/or solids content of virgin black liquor, M_{Virgin} is usually not available. As a result, although Equation 1 is simple, it cannot be used readily.

Heating Value Method

Precipitator dust contains very little unburned carbon, < 0.05 wt%, even when it appears to be dark gray. When mixed with virgin black liquor to produce as-fired black liquor, the dust only increases the mass of the virgin black liquor and not its heating value. Some mills take advantage of this logic to indirectly determine the amount of the internal recycle dust, using Equation 2:

$$IRD = \frac{HHV_{\text{virgin}} - HHV_{\text{as-fired}}}{HHV_{\text{virgin}}} \times 100 \quad (2)$$

where IRD is the amount of internal recycle dust in wt% as-fired black liquor dry solids; and HHV_{virgin} and $HHV_{\text{as-fired}}$ are the higher heating values of virgin liquor and as-fired black liquor, respectively. Equation 2 can be derived in the same way as Equation 9, which will be discussed later in this paper. While this method is simple, it is often not reliable due primarily to the inaccuracy of most calorimetric analyzers, particularly when wet samples are used. Also, freshly collected black liquor samples typically contain more reduced sulfur compounds, and thus, have a higher heating value than older liquor samples which have been oxidized.

Dust Dissolution Method

Several mills measure the amount of internal recycled dust on a daily basis by directing the precipitator dust screw feeder to a small, dedicated tank that is filled with a fix amount of water for a fixed period of time, and analyzing the concentration and composition of the dissolved dust in the tank solution. The analysis results are then used to back-calculate the amount of internal recycled dust. The principle is similar to that of the on-line recovery boiler dust analyzer used by Tammien et al [5,6] discussed earlier, except that it operates on a much larger scale. While the method is relatively accurate as it deals directly with the dust stream, it has not been widely adopted since the procedure is complicated and the equipment involved is costly and requires frequent maintenance.

THEORETICAL CONSIDERATION

The amount of the internal recycled dust can be determined by performing a material balance around the recovery boiler. Consider a system involving three streams, in which stream 1 mixes with stream 2 to form stream 3 as shown in Figure 2.

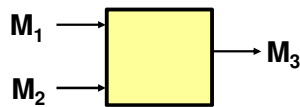


Figure 2. System with 3 streams

M_1 , M_2 , and M_3 are respectively the mass flows of stream 1, stream 2, and stream 3.

$$M_1 + M_2 = M_3 \quad (3)$$

If “a” and “b” are two particular species in stream 1, stream 2, and stream 3, then

$$M_1 C_{a1} + M_2 C_{a2} = M_3 C_{a3} \quad (4)$$

$$M_1 C_{b1} + M_2 C_{b2} = M_3 C_{b3} \quad (5)$$

where C_{a1} , C_{a2} , and C_{a3} are concentrations, in wt%, of “a” in streams 1, 2, and 3, respectively. C_{b1} , C_{b2} , and C_{b3} are concentrations, in wt%, of “b” in streams 1, 2, and 3, respectively. Rearranging the equations yields,

$$\frac{M_2}{M_3} = \frac{C_{a3} - C_{a1}}{C_{a2} - C_{a1}} \quad (6)$$

We now consider a case around a recovery boiler as shown in Figure 3, where $M_{\text{Virgin BL}}$, M_{Dust} , $M_{\text{As-fired BL}}$, M_{Smelt} and M_{Stack} respectively represent the mass flows of virgin black liquor, precipitator dust, as-fired black liquor, smelt, and stack gas.

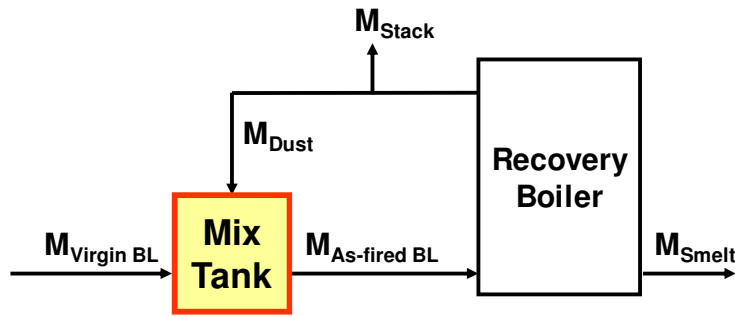


Figure 3. Flows around a Recovery Boiler

Applying Equation 1 and Equations 3 to 6 to the mix tank, the amount of internal recycled dust (IRD), expressed as % as-fired black liquor, can be calculated as:

$$IRD = \frac{C_{a \text{ As-fired BL}} - C_{a \text{ Virgin BL}}}{C_{a \text{ Dust}} - C_{a \text{ Virgin BL}}} \times 100 \quad (7)$$

where $C_{a \text{ As-fired BL}}$, $C_{a \text{ Virgin BL}}$, $C_{a \text{ Dust}}$ are respectively concentrations in wt% of species “a” in as-fired black liquor, virgin black liquor and precipitator dust.

Equation 7 suggests that there is no need to have the mass flow rates of various streams for the calculation of IRD. In theory, only the concentrations of one species or element (e.g. C, H, O, Na, K, S, or Cl) in as-fired black liquor, virgin black liquor and precipitator dust are needed.

Although this equation allows the use of any one component present in the as-fired black liquor, virgin black liquor and precipitator dust to calculate the internal recycled dust, the choice of such component, sampling locations and sampling time can all have an impact on the accuracy of the calculated results. Both virgin and as-fired black liquors should be collected at the liquor storage tank outlet where they have supposedly been well mixed.

Collecting a representative dust sample is not an easy task as it may seem to be. This is because dust and black liquor are often not well mixed and the dust composition can vary widely with boiler operation. For instance, boilers fired with high-solids liquors tends to produce not only more dust, but also dust that contains more carbonate, chloride, potassium and less sulphate, and hence, more Na than boilers fired with low-solids liquors. Consequently, if Na is used as the element of interest in Equation 7, the change in dust composition can lead to an error in the calculation of the internal recycled dust load.

It is also important to note that the amount and composition of dust collected after a precipitator discharge cycle may be different from that collected during the discharge circle. They may also vary greatly depending on whether a sootblower in the generating bank and/or the economizer region is activated during the time of sampling. These variations can have a great effect on the as-fired black liquor composition, and hence, the accuracy of the internal recycled dust calculation.

THE PROPOSED METHOD

By choosing a component that is present in a large amount only in the virgin and as-fired black liquors and not in the dust can help minimize the system error and eliminate the need for dust analysis. In this case, since $C_{a \text{ Dust}} = 0$, Equation 7 can be simplified as follows:

$$IRD = \frac{C_{a \text{ Virgin BL}} - C_{a \text{ As-fired BL}}}{C_{a \text{ Virgin BL}}} \times 100 \quad (8)$$

One component that is abundant in both black liquor and dust streams is C (carbon). In dust, C is present mostly as carbonate, i.e. Na_2CO_3 and K_2CO_3 . In black liquor, however, it is bound mostly with organic compounds, which can be easily determined using a commercial TOC (total organic carbon) analyzer. Thus, by choosing TOC as the component of interest, Equation 8 becomes:

$$IRD = \frac{TOC_{Virgin\ BL} - TOC_{As-Fired\ BL}}{TOC_{Virgin\ BL}} \times 100 \quad (9)$$

where TOC_{virgin} and $TOC_{as-fired}$ are the total organic carbon contents of virgin and as-fired black liquors, respectively. Knowing the TOC contents in these liquors, the amount of internal recycle dust can be readily calculated.

METHOD VALIDATION

Reproducibility Tests

In order to evaluate the validity and accuracy of the proposed method, experiments were conducted to determine the reproducibility of the TOC analyzer (Shimadzu, Model TOC-V CPN) used in this study (Figure 4). The analysis was performed on two sets of virgin and as-fired black liquor samples collected from two different kraft pulp mills within Fibria (Mill 1 and Mill 2). The virgin black liquor was collected from the weak black liquor tank to the evaporation plant, while the as-fired liquor was collected from the liquor feed tank to the boiler. Each liquor sample was divided into 10 sub-samples which were dried at 105°C for 12 hours. The sub-samples were then analyzed for their TOC contents.



Figure 4. *The TOC analyzer used in this study*

Table 1 summarizes the TOC analysis results for these 10 sub-samples. The reproducibility was good for both Mill 1 liquors and for Mill 2 virgin liquor, with a small error (or variation coefficient) of ± 1 to 1.5%. For Mill 2 as-fired black liquor, however, the reproducibility seems to be poorer, with an error of $\pm 4.3\%$.

Table 1. TOC Contents in Virgin and As-fired Black Liquors from Two Kraft Pulp Mills

	Mill 1 Liquor		Mill 2 Liquor	
	Virgin	As-fired	Virgin	As-fired
Average*, g /kg BLDS	317	302	314	291
Standard Deviation, g/kg BLDS	3.1	4.6	4.3	12.5
Variation Coefficient, %	1.0	1.5	1.4	4.3

Calibration Tests

Calibration tests were performed to determine if the TOC analyzer available at Mill 1 could be used to determine the amount of precipitator dust in the as-fired black liquor. Two Mill 1 virgin black liquor samples (with 17 to 25% solids) collected on different days were used. Each sample was spiked with various amounts, 0 to 40 wt%, of Mill 1 precipitator dust to produce well-mixed liquor-dust mixtures. The mixtures were dried at 105°C for 12 hours and analyzed for TOC. The TOC values obtained for the virgin liquors and the mixtures were then used to calculate the amounts of dust added to the samples using Equation 9.

Figure 5 compares the amount of dust (in wt% BLDS) in the mixtures determined by the proposed TOC method and the amount of dust actually added to the virgin liquor samples. The agreement was good for both liquor samples suggesting that the proposed method was accurate and the equipment was reliable.

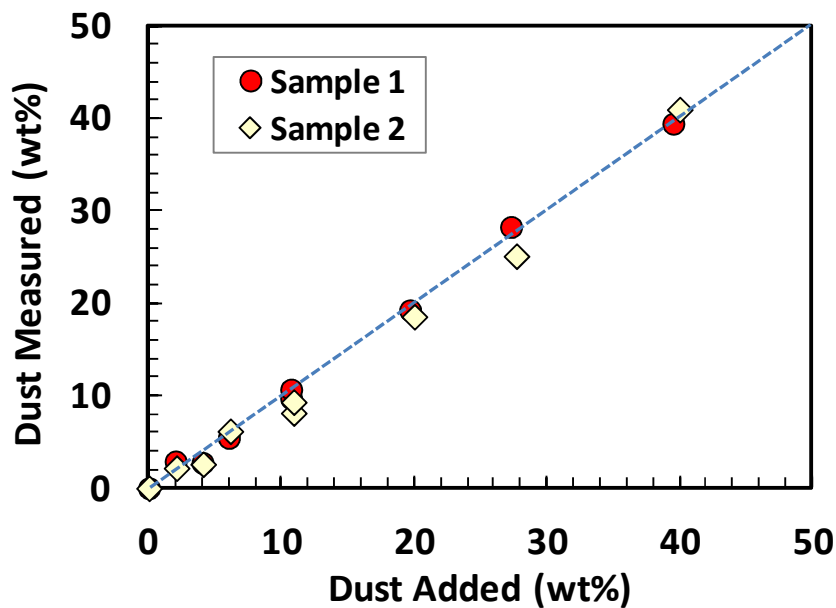


Figure 5. Comparison between the amount of dust measured by the proposed TOC method and the amount of dust initially added to the virgin black liquor samples.

INTERNAL RECYCLED DUST MEASUREMENTS

The TOC method was used for determine the amount of internal recycled dust in recovery boilers at three different Fibria pulp mills (Mills 1, 2 and 3). For each mill, five sets of samples (virgin black liquor, as-fired black liquor and precipitator dust) were collected, and each set was collected on a different day.

Figure 6 schematically shows the sampling locations. The virgin black liquor samples were collected at the weak black liquor tank outlet, the as-fired black liquor samples were from the concentrated black liquor tank and the dust samples were collected from the conveyor below the electrostatic precipitator. The samples were collected during the time when the mills were at their normal pulp production rates, and when the boiler operations were stable.

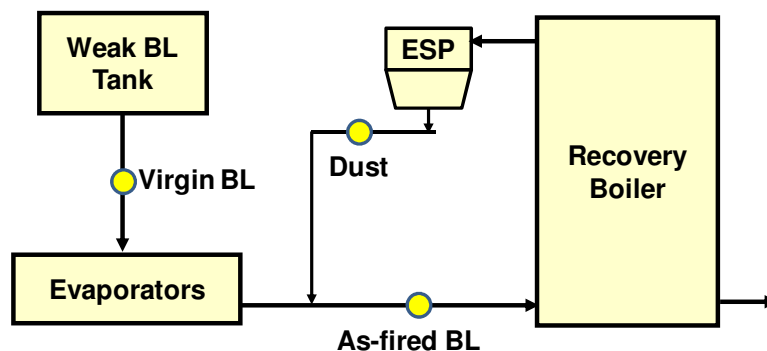


Figure 6. Sampling Locations

As in the reproducibility tests, the samples were dried at 105°C for 12 hours before their TOC contents were determined. The amount of internal recycled dust (IRD) in each case was calculated using Equation 9.

No organic carbon was found in all dust samples. This, along with the relatively “pure” white appearance of the samples, suggests that the recovery boilers at these mills were running well with little/no unburned char entrained in the flue gas. This is important, since the presence of a large amount of unburned char (organic carbon) in the dust could increase the TOC content of the as-fired black liquor, and thereby lowering the calculated internal recycled dust value.

Table 2 summarizes the results of TOC analysis and the calculated internal recycled dust load for these mills. The dust load varied widely from mill to mill, averaging 12.7 wt% of as-fired black liquor dry solids (BLDS) for Mill 1, 9.1 wt% for Mill 2 and 5.6 wt% for Mill 3. Within each mill, the amount also varied significantly from day to day, particularly Mill 2, where the value decreased from 15.2 wt% to 4.0 wt% BLDS in one day (July 13) and then increased back to 8 wt% the next day (July 14). Although it would have been beneficial to know what caused the high variation in internal recycle dust load at these mills, no attempt was made to investigate it, since it was not the main focus of this study.

Table 2. TOC content in black liquors and calculated internal recycled dust load

Mill 1				Mill 2				Mill 3			
Sampling Date	TOC in Black Liquor		IRD	Sampling Date	TOC in Black Liquor		IRD	Sampling Date	TOC in Black Liquor		IRD
	Virgin	As-Fired			Virgin	As-Fired			Virgin	As-Fired	
	g/kg BLDS	g/kg BLDS	wt% BLDS		g/kg BLDS	g/kg BLDS	Wt% BLDS		g/kg BLDS	g/kg BLDS	Wt% BLDS
Jul 26	311	275	11.5	Jul-11	323	292	9.8	Sep-28	335	310	7.3
Aug 01	309	266	13.8	Jul-12	340	289	15.2	Sep-29	328	314	4.3
Aug 23	322	282	12.2	Jul-13	326	313	4.0	Oct-26	336	320	4.7
Sep 12	310	265	14.5	Jul-14	326	299	8.4	Oct-27	344	329	4.3
Sep 14	309	274	11.2	Jul-15	338	311	8.0	Oct-28	341	316	7.1
Average	312	273	12.7	Average	331	300	9.1	Average	337	318	5.6

The results clearly show that the recovery boiler at Mill 1 operated with the highest internal recycled dust load, followed by the recovery boiler at Mill 2 and then that at Mill 3. Mill operating data also showed that during the corresponding sampling period, Mill 1 produced more specific as-fired black liquor solids (tonnes of solids per tonne of air dry pulp) than Mill 2 and Mill 3 (Figure 7).

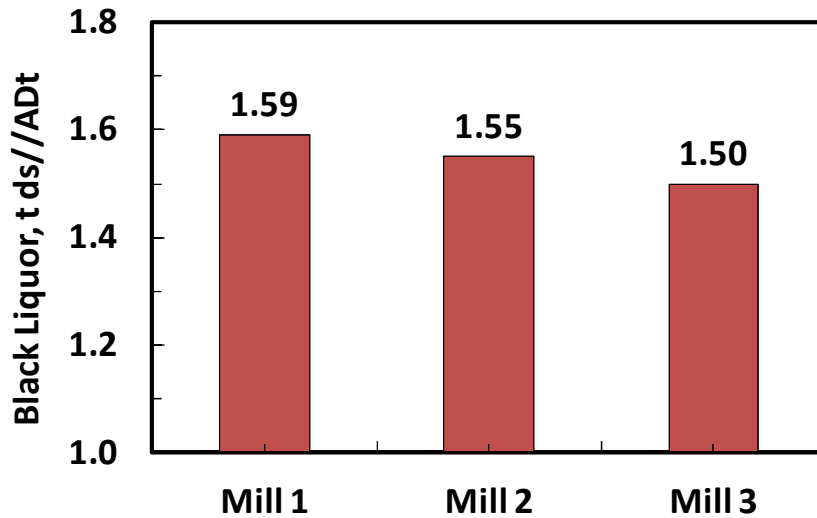


Figure 7. Average Specific As-fired Black Dry Solids Produced Each Mill.

Figure 8 plots the average specific black liquor solids against the internal recycled dust load. There is a good correlation between the average specific as-fired black liquor solids at these mills and the average internal recycled dust load in their recovery boilers.

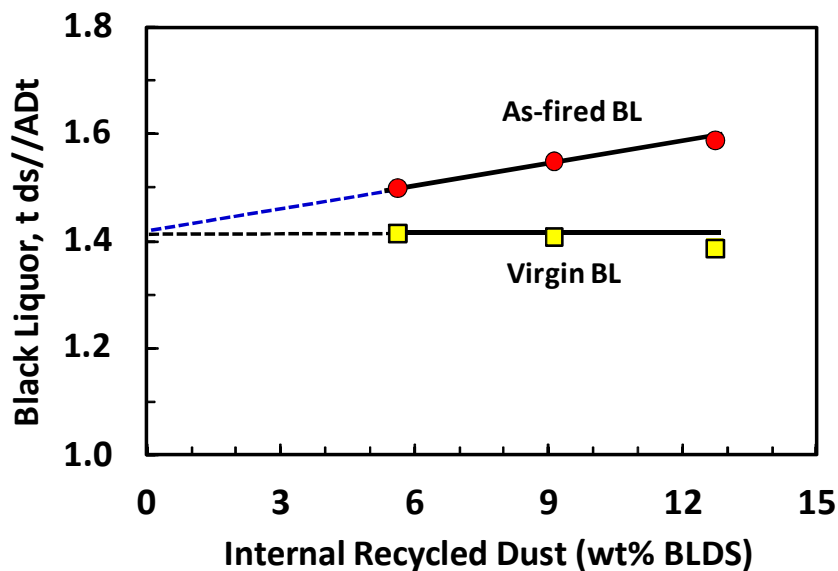


Figure 8. Average Specific Black Dry Solids versus Recovery Boiler Internal Recycled Dust Load at Mill 1, Mill 2 and Mill 3.

Since these mills employed the same pulping technology, used the same type of wood species (eucalyptus) and used the same amount of chemicals (EA-to-wood ratio) to produce bleached eucalyptus pulp, the specific virgin black liquor solids produced at each mill is expected to be similar. Figure 8 shows the specific virgin black liquor solids produced at each mill, calculated based on the specific as-fired black liquor solids and the internal recycled dust load, using Equation 1. Unlike the specific as-fired black liquor solids, the specific virgin black liquor solids were the same for all three mills, 1.41 t BLDS/ADt pulp. Extrapolating the data toward 0 wt% internal recycled dust load shows that without the presence of internal recycled dust, the virgin and as-fired black liquor solids would have been identical. The results support the validity of the proposed TOC method.

The TOC method has now been in place. Our plan will be to use it to investigate how the internal recycled dust load may be affected by black liquor properties and by boiler operating conditions, and in turn, how it may affect the boiler thermal efficiency.

CONCLUSIONS

A novel method has been developed which can be used to rapidly and accurately determine the amount of internal recycled dust in recovery boilers. The method is based on the change in Total Organic Carbon (TOC) content of the virgin black liquor after it has been mixed with precipitator dust to produce as-fired black liquor. Tests were performed on recovery boilers at three different kraft pulp mills of Fibria. The results show that:

- The internal recycled dust load varied widely from as low as 4.0 wt% of the total as-fired black liquor solids (BLDS) fired in the boiler at one mill to as high as 15.2 wt% BLDS at another mill.
- While the specific virgin black liquor solids produced at these three mills was about the same, 1.41 t/ADt pulp, the specific as-fired black liquor solids burned in recovery boilers were different, 1.50, 1.55, and 1.59 tds/ADt pulp, respectively. The difference was a direct result of the difference in the amount of internal recycled dust in the boilers.
- Due to its simplicity, the proposed TOC method can be used easily and accurately to estimate the internal recycled dust in recovery boilers.

REFERENCES

1. Tran H.N., "How Does A Kraft Recovery Boiler Become Plugged?", TAPPI Journal, 69 (11) 102-106 (1986).
2. Wessel R.A. and Verrill, C.L., "Validation of Combustion and Fume Formation Models for an Operating Kraft Recovery Boiler", Proceedings of 1996 Engineering Conference, Book 2, p.775 - 792, TAPPI Press (1996).
3. Janka, K., Wallén, J. and Backman, R., "Prediction of dust content and properties in kraft recovery boilers: Comparison of theory and experimental results", Pulp & Paper Canada, 105(1): T15(2004).
4. Tavares, A. and Tran, H.N., "Field Studies on Fume Chemistry and Deposition in Kraft Recovery Boilers", TAPPI Journal, 80 [12] (1997).
5. Tavares, A., Tran, H.N., and Reid, T., "Effect of Char Bed Temperatures on Fume Generation in a Kraft Recovery Boiler", TAPPI Journal, 81 [9], 134-138 (1998).
6. Tamminen, T., Enroth, J., Landkammer, J., Tikkanen J., and Keskinen, J., "Recovery boiler dust analyzer", International Chemical Recovery Conference Proceedings, Vol.3 TAPPI Press, Atlanta, pp 1047-1052
7. Tamminen, T., Kiuru, J., Kiuru, R., Janka, K., and Hupa, M., "Dust and Flue Gas Chemistry During Rapid Changes in the Operation of Black Liquor Recovery Boilers: Part 1 – Dust Formation", TAPPI Journal Vol. 1, No.5, p. 27-32, July (2002).
8. Frederick, W.J. "Kraft Recovery Boilers – Chapter 3: Black Liquor Properties", edited by Adams T.N., TAPPI Press (1997).