

Utilização da Simulação de Processo para Prever o Comportamento do Sistema de Tratamento de Efluente Ácido em uma Indústria de Cloro Soda

J. Z. A. PAFFER¹, J. I. H. T. NETO², L. S. PEDROSA², R. BRITO¹ e A. B. ATHANASAKIS¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

² Braskem S. A., Departamento de Engenharia de Processos

E-mail para contato: juzeymer@yahoo.com.br

RESUMO – Um dos efluentes gerados na indústria de cloro e soda é uma corrente ácida (água saturada de cloro). Esta corrente deve passar por um sistema de tratamento antes de ser descartado, devido ao potencial de dano que este pode causar à flora e à fauna marinha, além de estar fora das especificações ambientais. O domínio do comportamento deste sistema de tratamento é importante na gestão ambiental e operacional da indústria de cloro soda. Uma forma muito utilizada para estudar o comportamento de sistemas, é a simulação de processos. Com esta é possível, através de distúrbios inseridos no sistema, conhecer a dinâmica do sistema, inclusive prescindindo de teste de campo, muitas vezes impossíveis de realização seja por questão de segurança ou econômica. A simulação deste sistema possibilita determinar as condições de controle, visando otimizar a operação, reduzindo o consumo de vapor e eliminando a concentração de cloro na água.

1. INTRODUÇÃO

A importância da indústria de cloro e soda no mundo é indiscutível. Estes produtos estão entre os dez químicos mais produzidos no mundo e estão ligados à maioria da produção de outros produtos químicos que são utilizados no dia a dia da sociedade (O'Brien et al., 2005).

As aplicações do cloro são diversas e variam desde a produção do gás lacrimogênio até o tratamento de água. Os principais segmentos do mercado mundial que consomem cloro são vinílicos (33%) e produtos orgânicos (19%). Já o mercado de soda está dividido principalmente entre produtos orgânicos (18%), papel e celulose (16%) e produtos inorgânicos (15%) (Junior, 2006).

Atualmente, o Brasil tem uma demanda de soda cáustica maior do que a oferta interna, o que faz com que 39,47% do consumo interno sejam atendidos por importações (Nogueira, 2011). Este cenário faz com que as indústrias brasileiras de cloro e soda busquem continuamente maior competitividade no mercado através de várias frentes, onde uma delas é a otimização de processos. Esta otimização busca a redução de custos, aumento da produção e da qualidade através de melhores condições de operação de processos.

Sabendo que as condições de processo da planta não são constantes, variáveis de controle

podem ser alteradas através de controladores automáticos e na atuação dos operadores. Com o objetivo de conhecer o comportamento dinâmico do processo, a simulação computacional é muito utilizada para auxiliar no projeto de controladores e estudar comportamentos do sistema (Stephanopoulos, 1938).

Uma ferramenta muito importante utilizada hoje para estudar comportamentos de sistemas é a simulação de processos. Com esta é possível determinar e avaliar tanto variáveis dificilmente medidas, como as internas do processo, como variáveis mensuráveis, possibilitando maior compreensão dos fenômenos físicos do sistema. Também é possível realizar distúrbios no sistema que dificilmente seriam realizadas no campo, tanto por fatores de segurança como econômicos (Maneguelo, 2007).

1.1. Processo Cloro Soda

De acordo com Hine (1985), o processo de produção industrial de cloro e soda de tecnologia de diafragma consiste basicamente em uma área de tratamento de salmoura, eletrólise, evaporação da soda e processamento de cloro e hidrogênio, no entanto na unidade da BRASKEM em Alagoas contém também o processo de mineração e produção de dicloroetano (DCE), conforme a Figura 1.

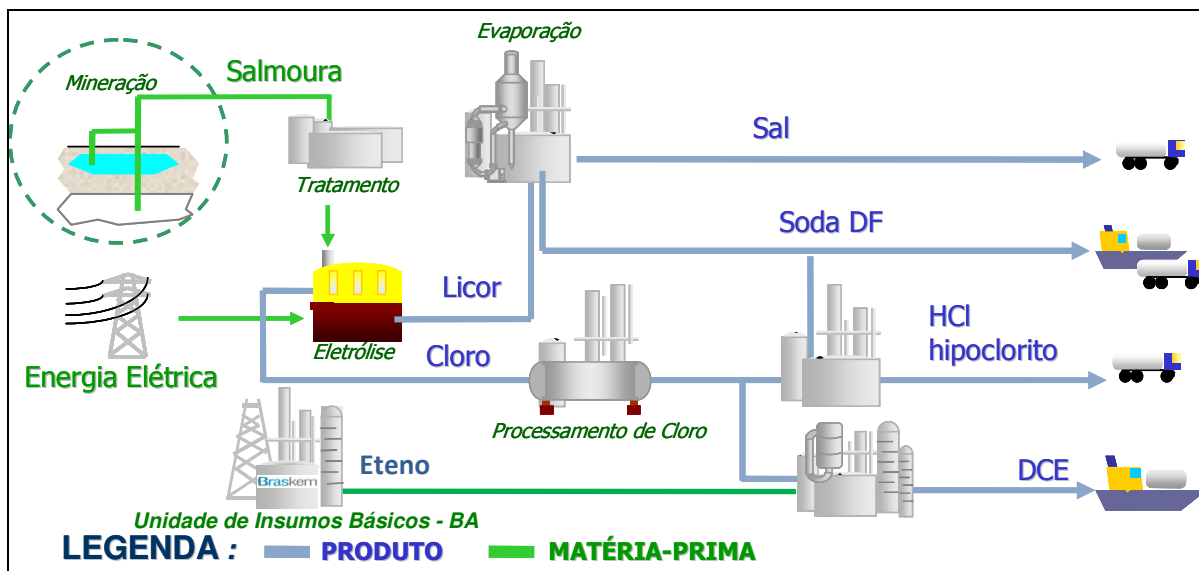
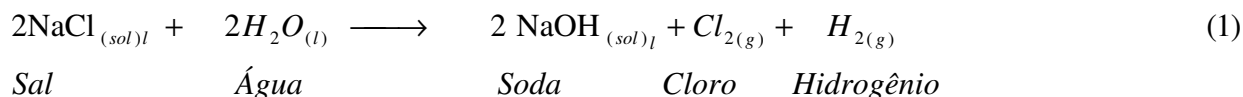


Figura 1: Desenho simplificado do processo de uma indústria cloro e soda de tecnologia diafragma da BRASKEM.

A solução aquosa de sal a uma concentração de 320 g/l de NaCl, também conhecida como salmoura, é obtida na mineração e encaminhada para o tratamento. Em seguida é filtrada, aquecida, ressaturada e enviada para a eletrólise.

Esta salmoura tratada é injetada na célula onde ocorre a eletrólise, segundo a Equação 1.



Após esta etapa o cloro segue para a área de processamento com o objetivo de retirar as impurezas, através do resfriamento e liquefação, para posterior envio para a área de produção de dicloroetano. Já o hidrogênio é distribuído para as caldeiras e para a área de produção de ácido clorídrico e aquecimento da salmoura. A solução aquosa composta por NaOH (12% em massa) e NaCl (17% em massa), também conhecida como licor de células, flui por gravidade para o tanque de licor e posterior envio para a evaporação até a concentração da soda em 50%.

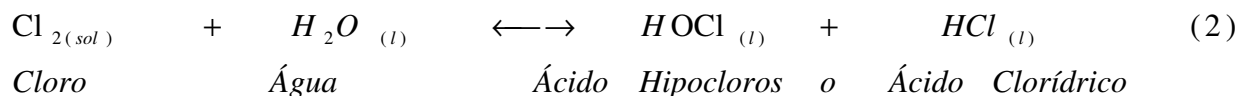
O processamento de cloro tem como objetivo retirar impurezas raro hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, água e sal para a sua possível utilização na produção de DCE. O sistema de processamento de cloro abrange as etapas de resfriamento, filtração, secagem, compressão, liquefação e estocagem/abatimento.

O processo de resfriamento de cloro visa eliminar 99% da água que foi arrastada na forma de vapor da eletrólise. Através de dois trocadores de calor, onde o primeiro utiliza água da torre como líquido refrigerante e o segundo utiliza água gelada. A temperatura limite que o cloro pode atingir no resfriamento é de 10°C, pois abaixo desta temperatura há a formação de cristais de cloro que dificultam a passagem do gás. No final do processo de resfriamento há um filtro de cloro úmido com o objetivo de reter o teor residual de cloreto de sódio que pode ser arrastado com o cloro gás.

A água condensada nos dois estágios de resfriamento é coletada num vaso de água clorada, onde em seguida uma parte é bombeada para a cloração da salmoura com a finalidade de eliminar a amônia, e outra para a torre de stripper que tem a finalidade de retirar o cloro da água (Costa, 2004).

1.2. Processo de Tratamento do Efluente Ácido

A finalidade da torre de stripper da área de cloro é tratar o efluente ácido, ou seja, eliminar o cloro contido na água retirada do sistema, nos estágios de resfriamento e filtragem tornando-a inofensiva ao meio ambiente. A água com cloro dissolvido segue o equilíbrio da Equação 2.



Com o objetivo de deslocar o equilíbrio da Equação 2 para a esquerda, é injetado HCl na torre de stripper de 22 à 25% de concentração. Desta forma, ao fornecer íons H^+ , há a decomposição da parte do cloro que reagiu com a água retornando à forma de Cl_2 .

Com a elevação da temperatura da água clorada próximo ao ponto de ebulição (99,4 °C), através de pré-aquecimento da água clorada e do contato direto com o vapor, o cloro desprende-se da água e sai pela parte superior da torre de stripper, onde é enviada para a entrada do resfriador

primário. Já a água praticamente livre de cloro sai pelo fundo da torre onde é enviada diretamente para a área de tratamento de efluentes.

O presente trabalho possui forte motivação de aspectos econômicos e ambientais por possibilitar a redução de custos e maior controle na qualidade do efluente ao otimizar o processo de stripping de água clorada. A estimativa de redução de custo operacional baseia-se na otimização do consumo de vapor. Com o processo de stripping de cloro ocorrendo de modo otimizado, é possível eliminar a concentração de cloro na corrente de água com o consumo mínimo de vapor. Desta forma, além da redução do consumo de vapor, reduz também o envio de vapor junto com a corrente de cloro para o sistema de resfriamento e um possível envio de cloro para o efluente.

2. METODOLOGIA

A mistura do sistema de objeto de estudo, água clorada, contém na sua solução ácido clorídrico e água, que se caracteriza como uma solução eletrolítica, uma vez que há a dissociação parcial destes componentes, conforme a Equação 3 (Aspen, 2011).



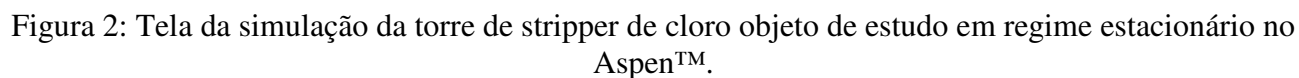
Com isto, devido a presença de eletrólitos, o simulador escolhido foi o AspenTM, uma vez que o Hysys não possui modelos termodinâmicos para estes casos. Entre os modelos termodinâmicos, o que é capaz de prever o comportamento de eletrólitos no Aspen é o Electrolyte NRTL (ElecNRTL) (LIN et al., 2009).

As etapas seguidas para a simulação em regime estacionário foram:

- Conhecer o objeto de estudo;
- Determinar o modelo termodinâmico a ser utilizado;
- Determinar as correntes de entrada e saída do sistema;
- Desenhar o sistema no AspenTM;
- Convergir a simulação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A simulação do sistema compreende a torre de stripper, a bomba de retirada da água declorada e o dessuperaquecimento do vapor antes da entrada na torre, conforme a Figura 2.



- HCl: HCl à 24% de concentração;
- CARGA: água clorada do sistema do vaso de água clorada;
- VAPORSAT: vapor saturado;
- VAPORSAQ: vapor superaquecido da área de utilidades;
- TOPO: cloro gás desprendido da água clorada e vapor de água;
- FUNDO: água praticamente livre de cloro, água declorada.

Área temática: Simulação, Otimização e Controle de Processos

Tabela 1 – Especificações das correntes de entrada da torre de stripper.

Corrente	Composição - fração molar			Temperatura (°C)	Pressão (kg/cm ²)	Vazão mássica (kg/hr)
	Cloro	Água	HCl			
HCL	-	0,76	0,24	30	2	779,5
CARGA	0,0047523	0,9952477	-	40	1,5	40191
VAPORSAQ	-	1	-	156,766	1,05	4521,376
VAPORSAT	$9,53 \times 10^{-9}$	0,9999231	$7,69 \times 10^{-5}$	111,433	0,5	4697,676

Com estas especificações, as correntes de HCl e CARGA (água clorada) entram pela parte superior da torre de stripper e a corrente VAPORSAT (vapor saturado) entra na parte inferior. Após alguns ajustes, conseguiu-se que a simulação convergisse, onde foi possível obter os resultados das correntes de saída, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Especificações das correntes de saída da torre de stripper.

Corrente	Composição - fração molar			Temperatura (°C)	Pressão (kg/cm ²)	Vazão mássica (kg/hr)
	Cloro	Água	HCl			
TOPO	0,1907235	0,8092748	$1,66 \times 10^{-6}$	94,293	0,0025	396,82
FUNDO	$2,54 \times 10^{-7}$	0,9979456	$2,05 \times 10^{-3}$	100,1	0,0025	45272

Com estes resultados é possível observar que a corrente de FUNDO sai da torre de stripper praticamente livre de cloro, o que já satisfaz a legislação ambiental. Já a corrente de TOPO sai da torre de stripper com uma concentração significativa de cloro que retornará para o processo na entrada do resfriador primário.

4. CONCLUSÕES

Com estes resultados, pode-se chegar a conclusão que a simulação em regime estacionário convergiu e que pode ser utilizada para simular diversas situações que ocorrem no dia a dia da planta, devido a pressão do sistema ser igual a pressão resultante da simulação. Esta ferramenta é muito útil para aumentar o conhecimento do sistema com a determinação de variáveis dificilmente medidas possibilitando maior compreensão dos fenômenos físicos do sistema.

Uma sugestão para trabalhos futuros é a simulação dinâmica deste processo onde é possível realizar distúrbios no sistema que dificilmente seriam realizadas no campo, tanto por fatores de segurança como econômicos.

6. REFERÊNCIAS

ASPEN™ V7.3. *Help*. Aspen Technology, 2011.

- COSTA, C. A. Monografias de processo da área de cloro. *BRASKEM S.A.* Maceió, 2004.
- HINE, F. Electrode Processes and Electrochemical Engineering. *Plenum Press*. New York, 1985.
- JUNIOR, R. N. J. Modelagem Matemática de um Processo Industrial de Produção de Cloro e Soda por Eletrólise de Salmoura Visando a sua Otimização. *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2006.
- LIN, Y.; KATE, A. T.; MOOIJER, M. et al. Comparison of activity coefficient models for electrolyte system. *AIChE Journal*, p n/a-n/a, 2009.
- MANEGUELO, A. P. Contribuições à análise e modelagem de operações transientes de colunas de destilação. *Universidade Federal de Santa Catarina*. Florianópolis, 2007.
- NOGUEIRA, A. H. Perfil da Indústria Brasileira de Cloro e Soda. *INDI, Instituto de Desenvolvimento Integrado de Minas Gerais*. Brasil, 2011.
- O'BRIEN, T. F.; BOMMARAJU, T. V.; HINE, F. Handbook of Chlor-Alkali Technology. Springer, New York, 2005.
- STEPHANOPOULOS, G. Chemical Process Control: An Introduction to Theory and Practice. *Prantice Hall*. Englewood Cliffs, New Jersey, 1983.