

AValiação DO EFEITO DA CRISTALIZAÇÃO NA ETAPA DE EVAPORAÇÃO DE MÚLTIPLO EFEITO EMPREGADO NA CONCENTRAÇÃO DE SODA

S. V. SARAIVA¹, F. O. CARVALHO¹, J. S. SANTOS¹, L. C. BARRETO¹ e P. R. M. COSTA¹

¹ Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química
E-mail para contato: samuk_saraiva@hotmail.com

RESUMO – Existe uma crescente busca por otimização de processos químicos na indústria. Essa busca objetiva um aumento na produção e uma maior economia de energia, que torne o processo mais rentável. Nesse contexto estão às operações unitárias, mais precisamente as que envolvem trocas térmicas e gasto elevado de energia, como a evaporação. Desta forma uma modelagem do processo em questão que permita o conhecimento de todas suas peculiaridades é de suma importância para uma otimização nas condições operacionais de forma a melhor viabilizar a operação do mesmo. E dentre essas peculiaridades podemos destacar a cristalização que ocorre no corpo do equipamento. Neste trabalho, foi realizada a modelagem matemática do evaporador múltiplo efeito através das equações fenomenológica do processo, a fim de avaliar o efeito da cristalização do sal na dinâmica do processo. A mesma apresentou os aspectos dessa dinâmica e evidenciou o efeito da cristalização neste processo.

1. INTRODUÇÃO

A evaporação é uma operação unitária que é empregada na concentração de um soluto não volátil em um solvente volátil. A evaporação se dar pelo contato indireto entre o vapor superaquecido, geralmente proveniente de caldeiras, e a solução que se deseja concentrar. Esta operação é muito aplicada na indústria química, bioquímica e de alimentos, no qual podemos destacar exemplos de sua aplicação: Indústria sucro-alcooleira, onde a operação se emprega na cristalização do açúcar; pasta de papel e cloro soda com presença da cristalização de sal que será enfoque deste trabalho.

Para o estudo quantitativo desta operação unitária alguns autores utilizam a modelagem matemática do processo (Gautami 2011 & Mutaz 2014), levando em consideração as variações das propriedades físico químicas dos processos. Uma vez que algumas propriedades físico-químicas e termodinâmicas necessárias na modelagem e simulação são de difícil determinação á depender da solução a ser concentrada, utiliza-se com frequência correlação empírica dessas propriedades para serem implementadas e, por conseguinte, aperfeiçoar o resultado da simulação. Deve se salientar que estes procedimentos podem comprometer qualquer estudo dessa natureza uma vez que pode ser impossível determina tais correlações para uma determinada solução. Além desta propriedades é importante para a modelagem levar em consideração algumas variáveis de projeto do equipamento.

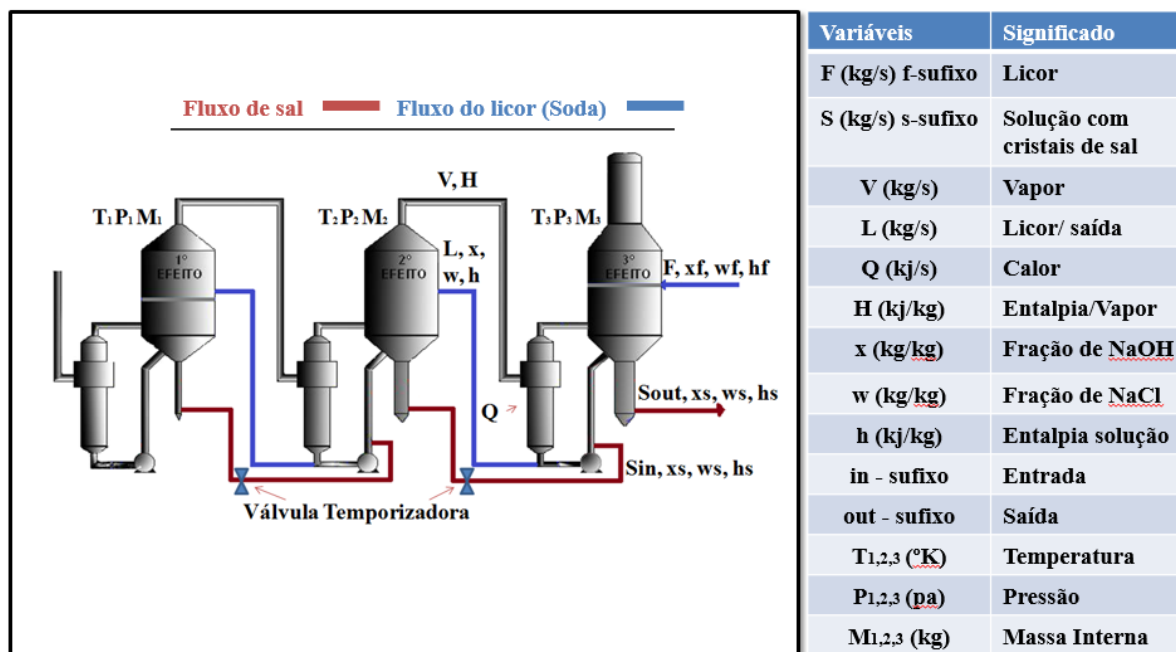
Neste trabalho deu-se enfoque a modelagem matemática e estudo da dinâmica de um sistema evaporativo de múltiplo efeito para a concentração de soda caustica, com a presença da cristalização de sal, numa indústria típica de cloro soda, levando em consideração aspectos operacionais.

1.1. Análise do processo estudado

Para concentrar a solução de cloreto de sódio e hidróxido de sódio (NaCl e NaOH), ou licor, proveniente do processo de eletrolise numa indústria de cloro-soda, a solução flui para evaporadores múltiplos efeitos de circulação forçada. Esse tipo de arranjo permite uma melhor economia de vapor, ou seja, energia, onde o vapor gerado em um efeito é utilizado como fluido de aquecimento no próximo e assim por diante. Para que esse arranjo funcione perfeitamente, deve existir um gradiente de pressão tornando assim a temperatura diferente em todos os evaporadores.

No arranjo mostrado na Figura 1, pode se perceber que existe ainda um fluxo de solução com sal (NaCl) concentrado que flui em contracorrente a solução de licor, ou seja, do 1º ao 3º efeito. Esse sal precipitado no 1º efeito fluirá devido à diferença de pressão entre as “pernas de decantação” para o segundo efeito onde se combinara com o sal precipitado de 2º efeito para ir ao 3º. Essa recirculação do sal ocorre através de uma válvula temporizadora que é acionada através de uma análise heurística do operador no volume de sal presente no equipamento (Nunes 2006) e para efeito da modelagem matemática é considerado neste trabalho uma porcentagem fixa do volume total do evaporador.

Figura 1 – Esquematização do processo com as variáveis a serem estudadas



A Modelagem matemática de evaporadores de soda cáustica como proposto, a qual possui uma forte não linearidade devido à inter-relação entre as variáveis do processo

(pressão, concentração, temperatura) e das características termofísicas do licor, são pouco encontradas na literatura.

2. METODOLOGIA

O modelo matemático fenomenológico desenvolvido apresentado para a simulação levou em consideração algumas hipóteses simplificadoras (Nunes 2006):

- O líquido presente nos evaporadores estar perfeitamente misturado;
- Perda de calor com o ambiente desprezível;
- O licor se encontra na temperatura de saturação em cada evaporador;
- Fluxo constante de contracorrente de sal, sendo o gradiente de pressão entre os efeitos a força propulsora desse fluxo.

2.1. Modelagem matemática

O modelo fenomenológico abordado nesse trabalho é baseado no modelo proposto por (Gautame 2011, Carvalho 2009), levando em consideração alguns aspectos adicionais do processo como a corrente de sal para torna o modelo mais aderente ao processo real.

Na Figura 1 é apresentado esquematicamente o funcionamento do evaporador estudado, bem como as variáveis de interesse. Seguindo o raciocínio desse esquema se desenvolvem as equações do modelo.

A equação do balanço de massa geral do sistema é a Equação 1, que combinada com os balanços por componente obtém-se a equação diferencial da concentração Equação 2.

$$\frac{dm}{dt} = F - L - V - sal_{in} + sal_{out} \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = \left[F \cdot x_{in} - L \cdot x + sal_{in} \cdot xs_{in} - sal_{out} \cdot xs_{out} - x \cdot \frac{dm}{dt} \right] / m \quad (2)$$

$$\frac{dw}{dt} = \left[F \cdot w_{in} - L \cdot w + sal_{in} \cdot ws_{in} - sal_{out} \cdot ws_{out} - J_{crist} - w \cdot \frac{dm}{dt} \right] / m \quad (3)$$

Observando que J_{crist} representa a taxa de cristalização definida na Equação 7. A Equação 4 é obtida através da manipulação algébrica do balanço energético do sistema em questão. A Equação 5 é obtida a partir do princípio de que o nível é perfeitamente controlável, ou seja, não há variação no volume.

$$V = \frac{[F \cdot h_{in} - L \cdot h + sal_{in} \cdot hs_{in} - sal_{out} \cdot hs_{out} + Q - m \cdot \frac{dx}{dt} \left(\frac{dh}{dT} \frac{dT}{dx} + \frac{dh}{dx} \right) - h \cdot \frac{dm}{dt}]}{H} \quad (4)$$

$$L = \frac{[\rho(F - V - sal_{in} + sal_{out}) - m \cdot \frac{dx}{dt} \left(\frac{d\rho}{dT} \frac{dT}{dx} + \frac{d\rho}{dx} \right)]}{\rho} \quad (5)$$

Além das equações gerais de balanço de massa e energia, foi necessário implementar as correlações empíricas das propriedades termofísicas do licor, além de propriedades ligadas ao vapor de água e ao fluxo energético no evaporador (Nunes 2006). Essa etapa é crucial para que a modelagem se torne satisfatória, visto que os comportamentos de sistemas físicos e

químicos reais estão intrinsecamente ligados à relação e interdependência de suas variáveis.

As principais correlações de propriedades utilizadas nesse trabalho com suas respectivas referências são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Correlações das propriedades termodinâmicas abordadas

Propriedade	Função	Referência
EPE– Elevação do ponto de ebulição	$f(x,P)$	Westphalen <i>et al</i> (1996)
U- Coeficiente de troca térmica global	$f(x,T)$	Westphalen <i>et al</i> (1996)
H– Entalpia de Vapor/ ρ– Densidade da solução	$f(x,T,P)$	Perry (1999)
h – Entalpia da solução ternaria	$f(x,w,T)$	Nunes (2006)

Em relação ao fenômeno da cristalização nos evaporadores que ocorre no processo, têm-se dois fenômenos cinéticos que ocorrem na formação dos cristais, que são a cinética de nucleação e a cinética de crescimento.

A cinética de nucleação, surgimento de núcleos cristalinos de tamanhos diminutos, ocorre quando a solução está supersaturada. Myerson (2001) apresenta um estudo detalhado sobre esse fenômeno e destaca algumas correlações que estabelece a influencia de variáveis do sistema com a cinética. Zimmermann *et al* (2015) estuda a nucleação do NaCl para uma solução aquosa e tem como resultados valores aproximado da nucleação.

A cinética de crescimento dos cristais (Equação 6) está relacionado a inúmeros fatores da solução supersaturada, fatores ligados a hidrodinâmica do sistema e variáveis termodinâmicas. Randolph e Larson (1988) estudam a influência desses fatores de uma forma analítica e qualitativa. Devido a dificuldade de uma formulação matemática que contemple todos os fatores que influenciam a velocidade de crescimento é comum o uso de modelos empíricos para representar a cinética de crescimento. Para o caso específico desse trabalho, utilizou-se como referência Mullin (1975) que apresentou em seu livro a correlações para a cinética de crescimento do cristal de NaCl, numa solução binária de cloreto de sódio e água.

Com os valores de cinética de crescimento e nucleação foi realizado o balanço populacional dos cristais, onde G , D , B , f representam a taxa de crescimento do cristal, morte do cristal, nucleação e densidade media de cristal por unidade de suspensão respectivamente.

$$\frac{\partial f(t,L)}{\partial t} - G \frac{\partial f(t,L)}{\partial L} + D_G \frac{\partial^2 f(t,L)}{\partial L^2} = B(L) - D(L) \text{ sendo } G = k_g \cdot e^{\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]} \cdot S^g \quad (6)$$

Sendo a resolução da equação 6 não trivial, é razoável apresentá-la através de um conjunto j de equações diferenciais ordinárias, por meio dos elementos da distribuição definidos (Randolph & Larson, 1988).

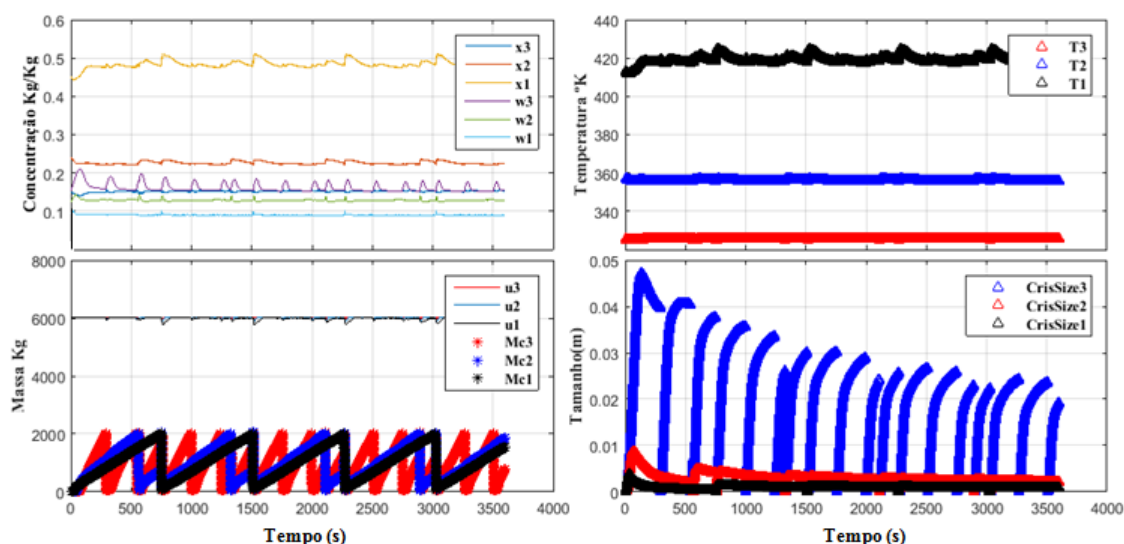
Logo a variação da massa de cristal é dada pela equação 7, onde k_v representa o fator de forma volumétrica, definido para os cristais de NaCl como $k_v=1$ (Myerson 2001).

$$\mu_j = \int_0^\infty L^j f(L, t) dL \rightarrow \frac{dM_c}{dt} = \rho_c k_v \frac{du_3}{dt} = J_{crist} \quad (7)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a resolução do processo de evaporação de tríplice efeito no regime dinâmico, foi utilizado o método de Runge-Kutta de quarta ordem para simular os sistemas de EDO's acopladas representadas pelas equações 1, 2, 3 e 7. A figura 2 mostra os resultados da simulação dinâmica.

Figura 2– Resultado da simulação dinâmica dos valores de concentração NaOH, NaCl nos evaporadores 1, 2 e 3 (x – NaOH, w – NaCl). Valores de Temperatura em cada evaporador. Valores de massa de solução ternária e massa de cristal em cada evaporador (u – Massa, Mc – Massa de cristal). Valores do tamanho dos cristais formados em cada evaporador (CrisSize – Tamanho médio do cristal).



É possível destacar que os resultados da modelagem dinâmica estão em consonância com o perfil de comportamento típico do referido processo, onde se pode perceber que a adição da válvula temporizadora para a recirculação de sal traz distúrbio periódicos nas variáveis do sistema, o que o impede de atingir um processo estacionário. Esses distúrbios podem ser analisados na figura 2, onde os perfis das variáveis apresentam certa sazonalidade que está diretamente ligado ao tempo de descarga, momento em que a válvula temporizadora está aberta para a descarga dos sais decantados no evaporador, e o tempo de decantação, onde a válvula permanece fechada para que ocorra a cristalização e sedimentação dos cristais. Esse controle da válvula temporizadora é bem peculiar do processo em questão, onde geralmente dar-se por uma análise heurística do operador na planta.

Observa-se da mesma forma que ocorrerá um crescimento no tamanho dos cristais de NaCl, de acordo com o modelo matemático de crescimento e nucleação utilizado por esse trabalho. Esse crescimento pode ser prejudicial ao sistema, pois acarretará em danos mecânicos relacionados à recirculação do sal. É preferível que os cristais formados nos evaporadores tenham uma granulometria adequada para não comprometer nenhuma etapa do

processo. Sendo assim, torna-se viável o estudo de uma otimização para avaliar em quais condições operacionais deve-se acondicionar nos evaporadores de forma a diminuir o crescimento dos cristais sem perde a funcionalidade do sistema, e se possível, avaliar se a adição de algum utensílio poderia ser mais viável.

5. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos pode-se considerar que a modelagem matemática empregada para a simulação de evaporadores tríplice efeito de soda mostrou-se adequada, levando em consideração as hipóteses simplificadoras. Tais hipóteses não comprometeram a factibilidade do processo. E foi possível analisar o efeito da cristalização no processo.

6. REFERÊNCIAS

- CARVALHO, P. I. N.; COSTA, A. O. S.; COSTA, E. F. J. Modelagem matemática de evaporadores de múltiplo efeito empregados no aumento do teor de sólidos do leite. *VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 2009.
- GAUTAMI, G. *Modeling and Simulation of Multiple Effect Evaporator System*. Department of Chemical Engineering National Institute of Technology Rourkela Orissa, India, 2011.
- MYERSON, A. S. *Handbook of industrial crystallization*. 2th ed. ISBN: 0750670126, 2001.
- MULLIN, J. W. Industrial crystallizations. *Symposium in industrial crystallization*, 5th, Ústínad Labem, Czechoslovak Republic, 1975.
- MUTAZ, I. S.; WAZZER I. Development of a steady-state mathematical model for MEE-TVC desalination plants. *Desalination*, v. 351, p 9-18, 2014.
- NUNES, C. A. M. *Modelagem e avaliação de evaporadores de tríplice efeito para concentração de soda cáustica em estado estacionário*. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campina Grande – Paraíba, 2006.
- PERRY, H. R.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineering Handbook*. 7 ed. 1999.
- RANDOLPH, A. D., LARSON, M. A. *Theory of particulate processes*. 2th ed. ISBN 0-12-579652-8, 1988.
- WESTPHALEN, D. L.; WOLF MACIEL, M. R. Special data structures in evaporators modeling, *Anais 12th do International Congress of Chemical and process Engineering*, CHISA 96, Praga, República Checa, 1996.
- ZIMMERMANN, N. E. R., VORSELAARS, B., QUIGLEY, D., PETERS, B. Nucleation of NaCl from aqueous solution: critical sizes, ion-attachment kinetics, and rates. *Journal of the American chemical society (JACS)*, 2015.