

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Modelagem do Processo Bayer utilizando o software
comercial Aspen Plus.**

Autor : Armando Antônio de Oliveira Torres

Orientador(a): Prof^ª. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de Engenharia
Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

**Campinas, São Paulo
Julho de 2001**

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL**

UNIDADE Be
Nº CHAMADA T/UNICAMP
T636m
V _____ EX _____
TOMBO BCI 49627
PROC 16-837/02
C _____ DX _____
PREÇO R\$11,00
DATA 14/06/02
Nº CPD _____

CM00169421-7

IBID 245756 FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

T636m Torres, Armando Antônio de Oliveira
Modelagem do processo Bayer utilizando o software
comercial Aspen Plus / Armando Antônio de Oliveira
Torres. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

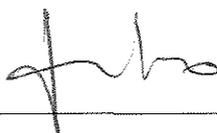
Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Alumina – Simulação (Computadores). 2. Processos
químicos. 3. Processos de fabricação. I. Maciel, Maria
Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

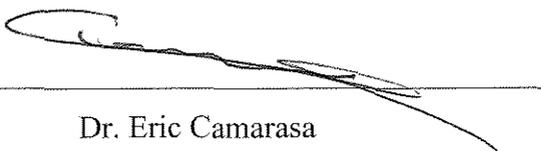
Dissertação de Mestrado defendida por Armando Antônio de Oliveira Torres e aprovada em 31 de julho de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.(a) Dr.(a) Maria Regina Wolf Maciel



Prof. Dr. José Maurício Pinto



Dr. Eric Camarasa

805927008

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Armando Antônio de Oliveira Torres e aprovada em 31 de julho de 2001.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style, positioned above a horizontal line. The signature appears to read 'Armando Antonio de Oliveira Torres'.

Prof.(a) Dr.(a) Maria Regina Wolf Maciel

Dedicatória

Dedico este trabalho, à minha querida esposa e aos meus filhos por entenderem, suportarem e, principalmente, apoiarem a elaboração deste trabalho, pois nos momentos mais difíceis, nunca pediram a desistência e sim **me cobraram a perseverança.**

Agradecimentos :

Agradeço à minha orientadora Maria Regina Wolf Maciel, pelos ensinamentos, apoio, orientação e, principalmente, por ter sido uma facilitadora na conclusão deste trabalho.

Agradeço à empresa Alcoa Alumínio S.A., seus Gerentes, Superintendentes, Supervisores, Engenheiros, Operadores e Analistas, pela importante contribuição para a execução deste projeto.

Agradeço aos professores e profissionais da UNICAMP pela oportunidade de ter sido um aluno desta Instituição.

Agradeço a especial ajuda do Engenheiro Antônio Carlos de Melo Neto, pelo apoio nos testes de campo da Refinaria e no desenvolvimento do método de tradução dos dados da planta para o modelo.

Agradeço aos profissionais Nestor Batista de Andrade, Enrico Dell'Oro e Carlos I. Ferreira, pelo apoio durante o mestrado, por terem sido chefes que acreditaram no meu desenvolvimento profissional;

Agradeço aos meus pais e a minha avó Lázara A. de Oliveira(em memória), pela minha formação como Engenheiro Químico.

Epígrafe

“O que diferencia um homem é a sua vontade de lutar, sua vontade de vencer, sua capacidade de superar as metas estabelecidas por si mesmo, dentro da mais profunda honestidade para consigo e para com o mundo”.

Armando Antonio de Oliveira Torres

RESUMO

O Processo Bayer é definido como uma tecnologia para a produção de óxido de alumínio (Al_2O_3), principal matéria prima para a produção de Alumínio. Este processo transforma o minério de bauxita em alumina Al_2O_3 , utilizando soda cáustica e vapor gerado por caldeiras.

Os sub processos que compõem o processo Bayer são a Moagem, Digestão, Filtração, Troca Térmica, Precipitação, Calcinação e Evaporação.

Utilizando os dados da Refinaria de Poços de Caldas e trabalhando no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, foi desenvolvido um método que utiliza os modelos existentes no software Aspen Plus para compor o “Modelo do Processo Bayer”.

O principal objetivo deste trabalho foi inter-relacionar os modelos do Aspen Plus para representar a Refinaria de Poços de Caldas, simulando o balanço de massa e energia do processo Bayer.

A simulação foi conduzida utilizando o módulo do simulador para sistemas eletrolíticos, considerando o estado dos componentes em seu modo verdadeiro, para melhor representar a não idealidade da solução.

O licor do processo Bayer é uma solução eletrolítica, em que a água é o solvente e os demais componentes da mistura, NaOH, NaAlO₂, Na₂CO₃ estão completamente dissociados em íons como Na⁺, AlO₂⁻, CO₃⁻², e OH⁻.

As operações unitárias utilizadas do software para construir o “Modelo do Processo Bayer” foram o reator estequiométrico, tanques de “flash”, lavadores simples, decantadores de contra corrente, misturadores, aquecedores e condensadores.

O processo Bayer é controlado através do monitoramento das concentrações alcalina (TA), cáustica (TC) na unidade de equivalente g Na₂CO₃ por litro de licor, como também a concentração de alumina em g Al₂O₃ por litro de licor. Foi necessário desenvolver uma metodologia que transformasse estas concentrações para expressões na base em massa para os compostos NaOH, NaAlO₂, Na₂CO₃ e água.

A equação de densidade do Aspen Plus apresentou um desvio de 15% quando tentou-se obter os volumes e massas da solução. Foi necessária a utilização de uma outra equação de densidade (Equação de Russel) para desenvolver o método de transformação das concentrações de solução em massa. Comparando-se este método com dados analíticos, encontrou-se desvios da ordem de 1%, demonstrando grande precisão do método .

A entrada de dados para as simulações foram provenientes de amostras e análises químicas do licor e medidas de fluxo, temperatura e pressão do processo produtivo. Com os resultados da simulação do “Modelo do Processo Bayer”, as massas dos íons Na^+ , AlO_2^- , CO_3^{-2} , e OH^- são obtidas, as quais são transformadas em concentrações nas bases TA, TC e Al_2O_3 , para que seja possível a comparação entre os resultados do modelo e os dados analíticos de cada sub processo. Os desvios entre os resultados dos modelos de cada sub processo e as concentrações de planta estiveram entre 0 e 3%.

Foram utilizados fatores de ajuste para representar o sub processo da digestão e a evaporação natural dos tanques de processo para aumentar a precisão do modelo.

O “Modelo do Processo Bayer” apresentou baixos desvios da realidade quando foram comparadas com as concentrações da solução cáustica da planta e as geradas pelo modelo. Foi observado o grande potencial de utilização nas seguintes atividades:

Planejamento operacional e estimativa do custo de produção da alumina de acordo com o consumo de soda, bauxita e energia.

Controle de volume da planta.

Predizer as concentrações cáusticas do licor;

Diferenças e perdas de energia em aquecedores;

Identificação de anormalidades no processo.

ABSTRACT

The Bayer Process is the “Know How” to produce aluminum oxide (Al_2O_3), main raw material to produce Aluminum. This process transforms Bauxite ore in a white sand alumina (Al_2O_3), using Caustic Soda and Steam from the Boilers.

The sub processes that represent a Bayer Refinery are Grinding, Digestion, Filtration, Heat Exchange, Precipitation, Calcination and Evaporation.

Using the Poços de Caldas Refinery data, and working at the Separation Process Development Laboratory at Campinas State University, a method to link the models in Aspen Plus software, to build up the Bayer process was developed.

The main objective of this work was to interrelate the models from the Aspen Plus to represent the Poços de Caldas Refinery, to simulate the Energy and Mass Balances from the Bayer Process.

Simulation for Electrolyte Systems were performed, with true components and to represent the non-ideality of the liquid solution, the NRTL thermodynamic model was used to get the activity coefficients in order to calculate the vapor-liquid phase equilibria. The Bayer liquor is an electrolyte solution, in which water is the solvent and the components from the mixture, NaOH, NaAlO₂, Na₂CO₃ are completely dissociated in ions as Na⁺, AlO₂⁻, CO₃⁻² and OH⁻.

The unit operations used from the software to build up the Bayer process are: Stoichiometric Reactor, Flash Tank, Single Wash, Counter Current Decanter, Mixers, Heaters and Condensers. The Bayer process is controlled by following the alkaline, caustic and alumina concentrations in equivalent unit (g Na₂CO₃ per liquor liter). A methodology to transform this concentration expression in mass of NaOH, NaAlO₂, Na₂CO₃ and water was necessary to be developed.

The density equation from the Aspen Plus gave 15% of error when it was tried to calculate the volumes or the masses. Another equation (Russell equation) was, then, used to develop the method to transform the

concentration number in mass. Comparing with analytical data, the error were about 1%, giving a good accuracy to the translated method.

Samples and chemical analyses, flows, temperature and pressure measurements are the inputs for the model from the plant. The outputs from the “Bayer Model” in Na^+ , AlO_2^- , CO_3^- and OH mass, were transformed in TA, TC and Al_2O_3 concentrations (Alkaline, Caustic and Alumina concentration) to compare with the results of the analytical plant that were collected in the outlets from each sub process. Each sub processes was runned and the outputs plant concentrations were compared with the results from Aspen giving deviations between 0 and 3%.

Fitting factors in the reactor to represent the digestors were used. The natural evaporation that occurs in the tanks was necessary to be considered in the model to increase its accuracy.

The Bayer Model developed can be used to:

- Control the plant volume.
- Predict liquor concentration and find ilegal dilution in the process.
- Carry out an operating plan and to estimate the alumina cash cost according to the consumption of Soda, Bauxite and Energy

- Proceed with mass and energy balances and lost in the heaters.

So, using the models from Aspen Plus for Electrolyte System, it is possible to build up a “Bayer Process Model” to represent a Plant with deviation between 0 to 3%. With this accuracy, the model can predict the energy and mass balances and the solution concentrations from the plant liquor.

The density equation from Russell is necessary to be used to get the accuracy commented to translate the liquor concentration (TA, TC and Al_2O_3) to the NaOH, NaAlO_2 , Na_2CO_3 and Water.

ÍNDICE

	Páginas
I. OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE E INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Objetivos do trabalho de tese.....	1
I.2. O Processo Bayer.....	3
I.3. O licor.....	10
I.4. Conclusão.....	12
II. DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE UTILIZAÇÃO DOS MODELOS DO ASPEN PLUS VERSÃO 9.1 PARA COMPOR O “Modelo do Processo Bayer”	14
II.1. Teoria aplicada para eletrólitos.....	15
II.2. Cálculo de coeficientes de atividade pelo modelo NRTL.....	18
II.2.1. Cálculo dos parâmetros da equação NRTL para as condições do licor da planta.....	19
II.3. Modelo para o cálculo de volume molar.....	20
II.4. Cálculo da entalpia para eletrólito usando o modelo de NRTL.....	22
II.5. Operações unitárias utilizadas no “Modelo do Processo Bayer”.....	27

II.5.1. Aquecedores e condensadores.....	28
II.5.2. Tanques de “flash”.....	31
II.5.3. Reator estequiométrico.....	39
II.5.4. Lavador simples.....	43
II.5.5. Lavador/decantador de contra corrente.....	48
II.5.6. Conclusão.....	49
III. ESTABELECIMENTO E VALIDAÇÃO DO MODELO.....	51
III.1. Tradução dos dados de planta para o modelo.....	54
III.2. Tradução dos resultados do “Aspen” para os dados de planta.....	59
III.3. Simulação da digestão.....	64
III.3.1. Objetivo do processo.....	64
III.3.2. Método auxiliar para a simulação.....	67
III.3.3. Simulação.....	70
III.4. Simulação da filtração.....	73
III.4.1. Objetivo do processo.....	73
III.4.2. Método auxiliar para a simulação.....	75
III.4.3. Simulação.....	84
III.5. Simulação da troca térmica.....	89
III.5.1. Objetivo.....	89
III.5.2. Simulação.....	90

III.6. Simulação da precipitação.....	93
III.6.1. Objetivo do processo.....	93
III.6.1.1. Modelo da alimentação da precipitação.....	95
III.6.1.2. Modelo da precipitação.....	98
III.6.2. Simulação do modelo da alimentação da precipitação.....	100
III.6.3. Simulação da precipitação.....	103
III.7. Simulação da evaporação.....	105
III.7.1. Objetivo do processo.....	105
III.7.2. Simulação.....	108
 IV. OPORTUNIDADES DE APLICAÇÃO DO “MODELO DO PROCESSO BAYER” EM PLANTA.....	 112
IV.1. Planejamento operacional.....	112
IV.2. Controle de volume da planta.....	122
IV.3. Ajuste da concentração cáustica do licor de planta.....	126
IV.4. Diferenças/perdas de energia nos aquecedores.....	128
IV.4.1. Análise da troca térmica da digestão.....	130
IV.4.2. Análise do processo de troca térmica.....	131
IV.4.3. Análise da troca térmica da evaporação.....	132
IV.5. Identificação de anormalidades no processo.....	135

V. CONCLUSÃO E POSSIBILIDADES DE TRABALHO FUTURO	
.....	140
VII. BIBLIOGRAFIA.....	145
APÊNDICE A	149
A.1. REVISÃO DA LITERATURA.....	149
A.2. CÁLCULO DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE PELO	
MODELO NRTL.....	151

NOMENCLATURA

AL - Massa de água de lavagem do resíduo, (t/h)

B - Segundo coeficiente virial, (cm^3/mol)

C - Concentração de sólidos, (g/l)

Cp - Capacidade calorífica, (cal/mol-K)

CISSOLID - Modo de alinhamento da simulação do ASPEN que processa sólidos e fração líquida, em que a fração sólida não interfere quimicamente na fração líquida.

d - Densidade, (g/ml)

E - Eficiência de mistura para lavador de sólidos, (%).

G - Parâmetro que está em função do fator de não aleatoriedade e o parâmetro de energia das espécies para o cálculo do coeficiente de atividade seguindo o modelo NRTL

G_m^E - Energia livre de Gibbs excedente, (kcal/mol)

H - Entalpia molar, (kcal/mol)

LMECC - Lavador de múltiplo estágio de contra corrente

m - Massa, (kg)

M - Massa molecular, (kg/mol)

M1, M2, M3, M4 - Representam a composição química de uma

corrente na entrada de dados nos fluxogramas que representam o modelo, (kg/h)

NRTL	- Non - Random Two - Liquid
P	- Pressão, (bar)
P^{sat}	- Pressão de saturação, (bar)
P_c	- Pressão crítica, (bar)
R	- Constante universal dos gases, (bar.m ³ /K.mol)
R^2	- Fator que representa o grau de correlação entre variáveis
S_{25}^0	- Entropia absoluta a 25 ⁰ C, (cal/mol-K)
SC	- Massa de solução cáustica no resíduo, (kg/h)
SR	- Massa de sólidos no resíduo, (kg/h)
TA	- Total alcalino da solução de processo, (g Na ₂ CO ₃ /l)
TC	- Total cáustico da solução de processo, (g Na ₂ CO ₃ /l)
T	- Temperatura, (⁰ C)
T_c	- Temperatura crítica, (⁰ C)
T_r	- Temperatura reduzida, (T/ T_c)
T^{ref}	- Temperatura de referência, (⁰ C)
v	- Coeficiente estequiométrico
V	- Volume, (m ³)
V_c	- Volume crítico, (cm ³ /mol)

- V_m - Volume molar da solução, (cm^3/mol)
- X - Fração molar ou mássico, (explicado no texto)
- Z - Carga do íon, (adimensional).
- $Z_i^{*,RA}$ - Parâmetro de Racket, (adimensional)
- W - Fator acêntrico, (adimensional)

SUBSCRITO

- a - Anion
- B - Solvente molecular
- c - Cátion
- i - Representa componente i
- in - Especifica uma corrente que alimenta um processo ou
equipamento
- j - Representa componente j
- k - Representa componente k
- L - Corrente que possui somente líquido em sua composição
- Out - Especifica uma corrente que sai de um processo ou equipamento
- R - Reativo (utilizado para óxido de silício que reage com
sodacáustica)
- S - Corrente que possui sólidos em sua composição

- Sol - Solução
- T - Temperatura
- w - Água
- 25 - Componente à 25⁰C

SUPERESCRITO

- * - Denota referência de estado assimétrico para cálculo dos coeficientes de atividade
- E - Excesso
- eq - Refere-se à massa de uma composição expressa em equivalente grama de Na₂CO₃.
- Ig - Gases ideais
- Lc - Denota método de cálculo do coeficiente de atividade para interações locais
- M - Molar
- sat - Saturação
- total-eq - Representa a massa total expressa em equivalente grama Na₂CO₃
- ∞,aq - Fase aquosa em diluição infinita

LETRAS GREGAS

- γ – Coeficiente de atividade
- α – Fator de não aleatoriedade, (adimensional)
- τ – Parâmetro de energia. É função da energia de interação entre espécies, temperatura e constante dos gases, (adimensional)
- ϕ – Coeficiente de fugacidade
- $\alpha(t)$ – parâmetro para o cálculo da capacidade calorífica pelo método de Criss – Cobe, (cal/mol K)
- $\beta(t)$ – parâmetro para o cálculo da capacidade calorífica pelo método de Criss – Cobe, (adimensional)

CAPÍTULO I

I. OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE E

INTRODUÇÃO

I.1. Objetivos do trabalho de tese

Este trabalho de tese tem como objetivos:

- Compor o “Modelo do Processo Bayer” através da conexão dos modelos existentes no software comercial Aspen Plus para representar os balanços de massa e energia da Refinaria de Alumina de Poços de Caldas, da Empresa Alcoa Alumínio S.A.
- Validar o “Modelo do Processo Bayer”, comparando-se os resultados do simulador com os dados da planta.
- Identificar oportunidades de melhora do processo produtivo, em que seja viável a aplicação do modelo construído.

Neste trabalho de tese foram desenvolvidas a Modelagem do Processo Bayer e uma Metodologia de Adequação de um simulador comercial para adaptação ao modelo.

Avaliou-se a aplicação do simulador comercial “Aspen Plus, release 9.1”, (1996) no processo de fabricação de alumina baseado no projeto da Refinaria de Poços de Caldas, da Empresa Alcoa Alumínio S.A.

O objetivo foi utilizar os modelos das operações unitárias do simulador ASPEN para elaboração e validação do modelo do processo Bayer de fabricação da alumina a partir da bauxita e verificar o potencial de utilização do mesmo.

Foi utilizado o simulador comercial Aspen Plus do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp e da Fábrica de Alumínio de Poços de Caldas, no modo de eletrólitos. As informações de processo foram provenientes da medição de campo e de análises químicas do Laboratório da Refinaria. Foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia capaz de traduzir as concentrações da solução cáustica de processo, utilizando as vazões volumétricas e temperatura de solução, para transformar os dados em vazões mássicas dos compostos que formam a solução de processo que o simulador pudesse processar.

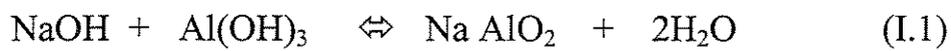
Foram necessários dois anos de trabalho com o simulador comercial e a utilização da experiência de 07 anos como Engenheiro de Processo, ou seja, profundos conhecimentos do aplicativo e do processo para a construção do “Modelo do Processo Bayer”.

Métodos alternativos foram desenvolvidos para que o modelo se aproximasse da realidade do Processo Bayer, pois, somente utilizando-se do banco de dados e das equações presentes no simulador não seria possível o sucesso do trabalho.

1.2. O Processo Bayer

O processo Bayer é um processo químico de obtenção do hidróxido de alumínio, através do beneficiamento do minério de bauxita. Este minério é escavado, homogeneizado entre as várias minas e moído via úmida com uma solução de soda cáustica, aluminato de sódio e carbonato de sódio. A moagem tem como objetivo principal aumentar a exposição de contato do hidróxido de alumínio contido na bauxita, denominado gibsitita, com a soda cáustica para obter alto grau de conversão da reação.

A pasta proveniente da moagem é digerida em reatores tipo autoclave, a altas temperatura e pressão, em uma solução com alta concentração cáustica. Respeitando o tempo de residência, tem-se uma reação de solubilização entre o hidróxido de sódio e o hidróxido de alumínio (Misra 1970), respeitando o tempo de residência do reator.



$$T \geq 140 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P \geq 400 \text{ kPa}$$

A reação I.1 é reversível e quando ocorre no sentido da dissolução do hidróxido de alumínio é exotérmica; no sentido inverso, denominada cristalização, é endotérmica.

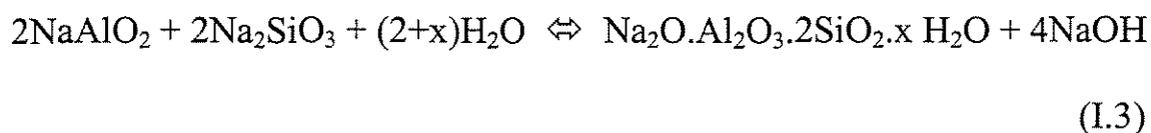
Apenas como informação e para conhecimento da grandeza do calor da reação I.1, tem -se:

- Russel et al. (1955) obtiveram 31,09 kJ/mol Al_2O_3 entre 40 °C a 150 °C (citado por Hudson, (1982), no livro “Alumina Production”).
- Bielfeldt et al. (1976) através de calorimetria obtiveram 46,9 kJ/mol Al_2O_3 com temperaturas entre 30 a 80 °C e cai para 31,8 kJ/mol Al_2O_3 entre 160 a 250 °C.
- McCoy e Dewey (1982) colocam o valor de 32 kJ/mol Al_2O_3 a 298 K.
- Brown (1974) recomenda valores de 23,4 kJ/mol Al_2O_3 para o mesmo intervalo de temperatura citado por Russel et al. .

Na etapa de Digestão, além da reação (I.1), também ocorre a reação da solução cáustica com impurezas como SiO_2 , P_2O_5 e CO_3 , formando precipitados de compostos insolúveis.

Entre as reações com as impurezas, a que se destaca pelo impacto no processo é a reação entre a kaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com o hidróxido

de sódio, formando precipitados insolúveis, de acordo com Bell (1970) os quais representam um dos maiores custos do processo, pois é uma perda irreversível da matéria prima NaOH, citado por Pearson (1955). Esta reação é denominada, usualmente, de reação de dessilicação representada por duas etapas (I.2) e (I.3), como se segue:



Estudos sobre estas reações foram desenvolvidos por Perry (1970) que verificou a presença de diferentes fórmulas para o produto de dessilicação, Oku e Yamada (1971) e Pevzner et al. (1975) estudaram a taxa de reações de dessilicação e meios para otimização da mesma.

A pasta proveniente dos digestores é resfriada em tanques “flash” por expansão a baixa pressão. O vapor proveniente destes tanques é utilizado para pré aquecer a solução cáustica que é bombeada para os digestores.

Após os digestores, tem-se uma solução cáustica com alta concentração de aluminato de sódio, porém, tem-se também resíduos de bauxita, os quais são denominados de lama. Este resíduo é separado da solução através do processo de filtração, em filtros de pressão do tipo Kelly. A torta formada é ainda lavada, sendo a solução da lavagem misturada com o

filtrado deste processo, levando a uma diluição da solução cáustica rica em aluminato de sódio.

A solução cáustica rica em aluminato purificada é resfriada em tanques “flash” por expansão a vácuo, para promover o sentido inverso da reação (I.1) ocorrida na digestão. O calor liberado da expansão (flasheamento) é aproveitado para pré aquecer a solução cáustica que vai no sentido da digestão e moagem.

A solução cáustica rica em aluminato, agora resfriada, vai para cristalizadores que, junto com a semente de hidróxido de alumínio, promovem a precipitação do hidróxido de alumínio.

A reação de precipitação, fisicamente, se divide em duas etapas:

- a) aglomeração dos sólidos da semente,
- b) formação do precipitado entre as partículas destes aglomerados, resultando em aglomerados cristalizados de hidróxido de alumínio, tal como:



$$T \leq 80 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P = 100 \text{ kPa}$$

Adição da semente Al(OH)_3

Estes aglomerados são classificados de acordo com a sua granulometria em tanques decantadores, separando o material grosso em

produto e o fino em semente para os cristalizadores. Os aglomerados grossos da classificação são filtrados da solução cáustica, lavados e calcinados gerando, assim, a alumina, principal matéria prima para a produção do Alumínio e também aplicada nas indústrias de refratários, vidros, resinas e tintas como retardante de chama, como mostra a reação abaixo:



Dependendo do grau de calcinação, a alumina obtida numa faixa de temperatura de processo de 900 °C a 1500⁰C, de acordo com Fish e French (1955), pode ser denominada de alumina gama, que é solubizada em processos eletrolíticos junto com criolita e alumina alfa, que atinge um alto grau de estabilidade molecular.

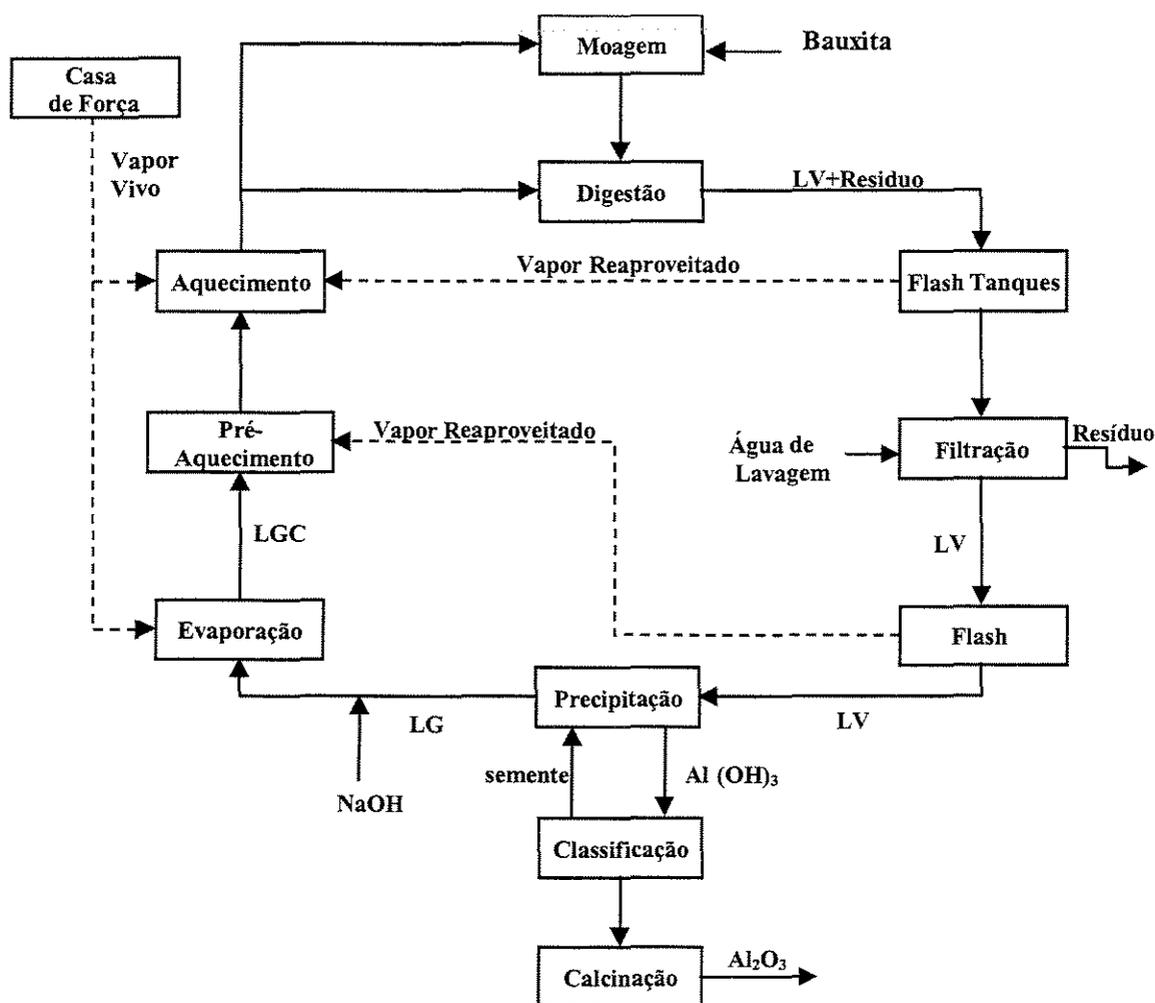
A solução cáustica, agora, pobre em aluminato de sódio e com concentrações mais baixas de aluminato, carbonato e hidróxido de sódio, devido à adição de água no processo da filtração, passa por evaporadores, cujo principal objetivo é a retirada da água de diluição. Tem-se, ainda, a adição de soda cáustica pura antes da evaporação, para ajustar a concentração de hidróxido de sódio da solução cáustica para o processo da digestão.

Pode-se observar na Figura (I.1), que este processo é um circuito fechado denominado de circuito do licor. O balanço de massa é muito importante para manter o nível dos tanques e, como consequência, aumentar o

tempo de residência do licor na planta, que favorece o rendimento da reação da cristalização.

Por outro lado, se o volume de licor na planta é muito alto, aproximará da capacidade máxima dos tanques, podendo haver transbordos, gerando problemas operacionais e/ou acidentes ambientais.

O balanço de massa no circuito do licor é controlado pela entrada e saída de água do processo, sendo que, pode-se aumentar a saída de água do processo via evaporação ou diminuir a entrada de água via lavagem da torta na filtração.



Legenda

LV – Licor verde (solução cáustica rica em aluminato de sódio)

LG – Licor gasteo (solução cáustica pobre em aluminato de sódio)

LGC – Licor gasteo corrigido (Licor gasteo com concentração de hidróxido de sódio ajustada para o processo de digestão da bauxita).

Figura I.1. Fluxograma completo do Processo Bayer

Maiores detalhes nas figuras apresentadas neste capítulo e nos subsequentes, com relação aos fluxogramas e suas respectivas correntes, não serão possíveis devido a sigilo de processo (Tecnologia Alcoa de produção de Alumina).

1.3. O licor

O licor do processo Bayer é uma solução cáustica composta por:

- a) H_2O (água)
- b) NaOH (hidróxido de sódio)
- c) NaAlO_2 (aluminato de sódio)
- d) Na_2CO_3 (carbonato de sódio)

Este licor é uma solução eletrolítica, onde os componentes estão na forma iônica como Na^+ , OH^- , AlO_2^- , CO_3^{-2} e somente a água na forma molecular.

Como já comentado, a presença de íons Na^+ , OH^- , AlO_2^- fazem parte da natureza e objetivo do processo, porém o íon CO_3^{-2} está presente devido a um processo de carbonatação, que ocorre devido à ação da matéria orgânica presente na bauxita e também devido à ação do CO_2 da atmosfera na solução com baixo teor cáustico que fica armazenada no lago de disposição de resíduo de bauxita, que é reaproveitado no processo para a lavagem da torta na filtração. A carbonatação não é desejável, pois CO_2 transforma os íons OH^- em CO_3^{-2} , diminuindo o poder de reação da solução cáustica pela diminuição da concentração de OH^- .

Como controles de processo, a quantidade destes compostos no licor é monitorada por unidades de concentração na base de equivalência em g Na₂CO₃/ l licor e g Al₂O₃/ l licor. As representações são:

a) TA – Total alcalino (expresso em g Na₂CO₃/ l licor).

Representa a quantidade total de compostos no licor que contém os íons Na⁺. A representação desta concentração é dada por:

$$TA = \frac{\text{Massa Alcalina (NaOH + NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3)}{\text{Volume da Solução (H}_2\text{O + NaOH + NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3)} \quad (\text{I.6})$$

b) TC – Total cáustico (expresso em g Na₂CO₃/ l licor).

Representa a quantidade de NaOH e NaAlO₂ presentes no licor. A representação desta concentração é dada por:

$$TC = \frac{\text{Massa Cáustica (NaOH + NaAlO}_2)}{\text{Volume da Solução (H}_2\text{O + NaOH + NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3)} \quad (\text{I.7})$$

a) Al₂O₃ – Concentração de alumina no licor

Representa a concentração de aluminato de sódio no licor expresso em equivalente g Al₂O₃/ l licor, como:

$$\text{g Al}_2\text{O}_3/\text{l licor} = \frac{\text{Massa de Alumina (Al}_2\text{O}_3)}{\text{Volume da Solução (H}_2\text{O + NaOH + NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3)} \quad (\text{I.8})$$

Estas concentrações são as mais usuais utilizadas por engenheiros de processo, porém, para a execução de balanços de massa propriamente ditos, de acordo com os compostos verdadeiros, outras expressões poderiam ser usadas.

1.4. Conclusão

O Capítulo I demonstra que o processo Bayer é um processo complexo pela interligação entre as várias operações unitárias e os vários compostos que compõem o licor, onde o importante é obedecer os equilíbrios químico e de processo, formulado de uma maneira global e não por etapas isoladas. Foi observado que o sistema de monitoramento de concentrações nas bases TA, TC e Al_2O_3 não possui nível de detalhe dos compostos em suas verdadeiras formas e massas, dificultando o aprofundamento do diagnóstico do processo e do licor nas suas diversas etapas. Portanto, será necessário desenvolver uma metodologia para transformar estas concentrações em suas verdadeiras bases de processo.

A interligação das operações em um circuito fechado exige alto controle de processo para a maximização do desempenho e a grande oportunidade é o modelamento deste processo para definir a estratégia

operacional que maximize a produção, com menor consumo de energia e matérias primas.

CAPÍTULO II

II. DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE UTILIZAÇÃO DOS MODELOS DO ASPEN PLUS VERSÃO 9.1 PARA COMPOR O “MODELO DO PROCESSO BAYER”.

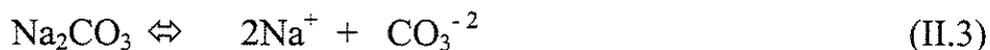
O software utilizado para a construção do modelo foi o Aspen Plus release 9.1, o qual possui um vasto banco de dados de componentes, assim como modelos que representam várias operações unitárias da Indústria Química. Desde 1983, Langa et al. vem-se utilizando este software para pesquisa e simulação do processo Bayer.

A estrutura de construção do modelo se baseou no “modelamento de processo com eletrólitos”, em solução aquosa de ácido, bases e sais.

Um sistema eletrolítico é definido como aquele em que as espécies moleculares encontram-se parcialmente ou completamente dissociadas em íons em um líquido solvente e/ou algumas das espécies moleculares estão precipitadas como sais. Estas reações de dissociação e precipitação ocorrem tão rapidamente que o equilíbrio químico pode ser considerado.

As soluções eletrolíticas também impactam nos cálculos das propriedades físicas e cálculos de equilíbrio químico. A presença de íons aumenta a não idealidade da fase líquida.

O licor é uma solução composta por eletrólitos, tendo a água como solvente. A água está em seu estado molecular e os demais compostos estão dissociados como mostrado a seguir:



No modelo, foram considerados componentes verdadeiros, ou seja, a modelagem foi expressa em termos de íons, exceto a água. Utilizou-se este método de resolução para que toda a análise de dados seja baseada em como as moléculas e os íons encontram-se na solução de acordo com as condições químicas e físicas da mesma (Chen et al., 1983).

II.1. Teoria aplicada para eletrólitos

Os sistemas eletrolíticos possuem três importantes características:

- 1) Quando uma solução química tem a presença de íons e moléculas na fase líquida.

- 2) Os componentes da solução possuem níveis de dissociação, onde o solvente se apresenta em seu estado molecular e os solutos se ionizam por completo (ex.: sais fortes como NaCl) ou parcialmente (ex.: SO₂)
- 3) Comportamento termodinâmico não ideal da fase líquida.

O modo de simulação utilizado foi o CISSOLID, onde o procedimento de cálculo dará um tratamento diferenciado para as frações líquida e sólida. A fase líquida será a solução eletrolítica composta pela água e os íons Na⁺, OH⁻, AlO₂⁻ e CO₃⁻². Os sólidos não farão parte da não idealidade da solução eletrolítica, ou seja, os compostos Al(OH)₃, SiO₂, Fe₂O₃, NaAlSi₆O₆.2H₂O (Kaolinita) e Al₂Si₂O₇.2H₂O (analcinita) apenas influenciarão nos balanços de massa e volumétrico.

No Apêndice A encontra-se uma revisão da literatura sobre a termodinâmica de sistemas eletrolíticos.

Cruz & Renon (1978) e Renon (1980) (citado por Horvath, 1985) propuseram um modelo que inclui contribuições íon-íon, íon-molécula e molécula-molécula para soluções eletrolíticas aquosas, onde os solutos estão parcialmente ou totalmente dissociados. Esta equação é válida para uma grande amplitude de concentrações para vários tipos de eletrólitos.

Tanto para solutos iônicos quanto moleculares em sistemas eletrolíticos aquosos, a equação de Pitzer foi otimizada por Chen et al. (1983) para misturas com qualquer número de solutos moléculares e íons.

Renon e Prausnitz (1968), precursores da equação de NRTL, desenvolveram uma equação que calcula o coeficiente de atividade para compostos orgânicos baseado nas composições locais tanto em concentrações como interações entre moléculas. Chen et al. (1982) e Chen e Evans (1986) utilizaram parâmetros que representam as interações físicas entre pares solvente-solvente, pares solvente-sais e pares sais-sais, de sistemas eletrolíticos aquosos simples e sistemas eletrolíticos multicomponentes para uma grande faixa de concentrações e temperaturas.

II.2. Cálculo dos parâmetros da equação NRTL para as condições do licor da planta.

No programa tutorial do Aspen é indicado o modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas. Além disso, vários autores têm indicado também o uso deste modelo nestes casos conforme comentado no Apêndice A. Por isto, esta equação foi utilizada neste trabalho.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j X_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k X_k G_{ki}} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_k X_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m X_m G_{mj} \tau_{mj}}{\sum_k X_k G_{kj}} \right) \quad (\text{II.4})$$

$$G_{ii} = 1 \quad (\text{A.31})$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (\text{A.32})$$

Observ. – A equação (II.4), que representa o cálculo do coeficiente de atividade do modelo de NRTL, está simplificada (obtida no capítulo III do Aspen Plus Manual, “Physical Property Method & Models”), o detalhamento da mesma encontra-se no Apêndice A.

O licor da planta possui apenas a água como solvente, portanto, não haverá interações molécula-molécula. Não se tem, também, a presença de

sais dissociados, não gerando, então, as interações íon-íon. Portanto, somente existe a interação íon-molécula. Deste modo, as equações para a obtenção do parâmetro de energia “ τ ”, são (A.20) e (A.21).

Parâmetro em par Eletrólito-Molécula

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (A.20)$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (A.21)$$

Os valores dos parâmetros utilizados são os apresentados na Tabela

II.1.

Tabela II.1. Constantes utilizadas pelo simulador para o cálculo dos parâmetros de interação energética (dados fornecidos pelo banco de dados do simulador).

Molécula/ Eletrólito i	Molécula/ Eletrólito j	$C_{ca,B}$ e $C_{B,ca}$	$D_{ca,B}$ e $D_{B,ca}$	$E_{ca,B}$ e $E_{B,ca}$
H ₂ O	Na ⁺ AlO ₂ ⁻	7,389	441,4	7,099
Na ⁺ AlO ₂ ⁻	H ₂ O	-4,311	-68,8	0,226
H ₂ O	Na ⁺ OH ⁻	6,738	1420,242	3,013932
Na ⁺ OH ⁻	H ₂ O	-3,771221	471,8202	2,136557
H ₂ O	Na ⁺ CO ₃ ⁻²	-4,833	4018,4	88,56
Na ⁺ CO ₃ ⁻²	H ₂ O	0,977	-1547	-32,4

O fator de não aleatoriedade para sistemas de um único solvente (usualmente a água) é considerado como 0,2 (Chen e Evans, 1986) sendo

satisfatório para a precisão necessária para o cálculo do coeficiente de atividade utilizando o modelo NRTL.

Portanto, para as condições do licor de planta, o fator de não aleatoriedade será 0,2 para todas as combinações, ou seja:

$$\alpha_{H_2O, Na^+ AlO_2^-} = \alpha_{H_2O, Na^+ OH^-} = \alpha_{H_2O, Na^+, CO_3^{2-}} = 0,2$$

II.3. Modelo para o cálculo de volume molar

O método utilizado pelo Aspen para o cálculo do volume molar para soluções eletrolíticas em meio aquoso utiliza a equação de Rackett (1970).

Este método se aplica a misturas de solventes e é baseado em duas equações:

◆ Lei de Amagat

$$V_m^l = \sum_i x_i V_i \quad (II.5)$$

onde:

V_m^l = volume molar da solução. (cm³/mol)

V_i = volume molar parcial do componente i. (cm³/mol)

x_i = fração molar do componente i.

◆ Equação de Rackett

$$V_i = \frac{RTc_i(Z_i^{*,RA})^{1+(1-Tr)^{2/7}}}{Pc_i} \quad (\text{II.6})$$

onde: $Tr = \frac{T}{Tc_i}$ (temperatura reduzida) (II.7)

$Z_i^{*,RA}$ = parâmetro de Rackett (adimensional)

Tc_i = temperatura crítica do componente i. ($^{\circ}\text{C}$)

Pc_i = pressão crítica do componente i, (bar)

Para a água e solutos, V_i é calculado utilizando a equação de Rackett.

A tabela II.2 apresenta os parâmetros utilizados para o cálculo do volume molar das soluções.

Tabela II.2. Parâmetros utilizados pelo simulador para o cálculo do volume molar das soluções.

	H ₂ O	NaOH	NaAlO ₂	Na ₂ CO ₃
$Z_i^{*,RA}$	0,24317	0,26214	0,26214	0,26214
$Tc_i(^{\circ}\text{C})$	374,15	1726,8	234,25	1726,8
$Pc_i(\text{bar})$	220,48	50	29,688	50

II.4. Cálculo da entalpia para eletrólito usando o modelo de NRTL

De acordo com o manual do “Aspen Plus”, versão 9.1, Capítulo 3, o modelo utilizado para calcular a entalpia de soluções eletrolíticas, que utiliza o modelo NRTL, é representado pela seguinte equação:

$$H_m^* = x_w H_w^{**} + \sum_k x_k H_k^\infty + H_m^{*E} \quad (\text{II.8})$$

onde:

H_m^* = entalpia molar

H_m^{*E} = entalpia molar excedente

x_w = fração molar da água

x_k = fração molar das espécies iônicas

O subscrito k significa espécie iônica, cátion (c) ou ânion (a).

A entalpia molar H_m^* e a entalpia molar excedente H_m^{*E} estão definidas como estado de referência assimétrico, (o sinal “*”, significa estado de referência assimétrico), ou seja, a água é o solvente puro e os solutos iônicos estão à diluição infinita.

A entalpia molar da água pura H_w^{**} é calculada utilizando a equação da capacidade calorífica do modelo dos gases ideais (Reid et al., 1987 e Aly e Lee, 1981), como também pode ser obtida da Tabela de vapor ASME (Meyer et al., 1997) ou pode ser obtida pelo método descrito no

Capítulo “Thermodynamic Properties”, do livro “The Properties of Gases and Liquids” (Reid et al., 1987) onde :

H_w^{**} = entalpia molar da água pura

$$H_w^{**} = \Delta H_f^{*,ig(298k)} + \int_{298}^T C_{p_w}^{ig} dt \quad (II.9)$$

onde para o modelo, tem-se:

$$\Delta H_f^{*,ig(298k)} = -57,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\int_{298}^T C_{p_w}^{ig} dt = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5 \text{ (kcal/mol)} \quad (II.10)$$

Na Tabela II.3, são apresentados os parâmetros para o cálculo da equação (II.10), utilizado pelo modelo do Aspen, no banco de dados “Physical Properties” do “electrolyte Aspen data bank”.

Tabela II.3. Parâmetros para o cálculo da capacidade calorífica da água.

A	8,01134
B	1,06E-03
C	3,70E-06
D	-2,78E-09
E	8,90E-13
F	-9,96E-17

A propriedade H_k^{∞} é calculada em função do calor de formação e do cálculo da capacidade calorífica.

Para os íons Na^+ e OH^- , o Aspen utiliza a equação polinomial de “Capacidade calorífica em fase aquosa à diluição infinita”, descrito no capítulo 3, do “Manual de Equações e Propriedades do Aspen Plus 9.1”. Estes conceitos também são discutidos no Capítulo 2.16 “Heat Capacity”, segundo Horvath (1985) do livro “Handbook of aqueous electrolyte solution”.

Para os íons AlO_2^- e CO_3^{2-} , o simulador utiliza o método de Criss e Cobble (1964), discutido também no “Handbook of aqueous electrolyte solution”, Capítulo 2.16.

$$H_k^\infty = \Delta_f H_k^{\infty, aq} + \int_{298.15}^T C_{p,k}^{\infty, aq} \quad (\text{II.11})$$

Os valores dos parâmetros que representam a Entalpia de formação à diluição infinita $\Delta_f H_k^{\infty, aq}$, obtidos no banco de dados “Physical Properties” do “electrolyte Aspen data bank” são:

$$\text{Na}^+ = -57,352 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{OH}^- = -57,933 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{AlO}_2^- = -22,234 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{CO}_3^{2-} = -161,73 \text{ kcal/mol}$$

O segundo parâmetro da equação (II.11), para os íons Na^+ e OH^- , a capacidade calorífica à diluição infinita $\int_{298}^T C_{p_k}^{\infty, aq}$ é calculada utilizando o polinômio da equação (II.12), com os respectivos parâmetros descritos na Tabela II.4.

$$\int_{298}^T C_{p_k}^{\infty, aq} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5 \text{ cal/mol K} \quad (\text{II.12})$$

Tabela II.4. Parâmetros utilizados na equação (II.12) para calcular a capacidade calorífica para os íons Na^+ e OH^- .

	Na+	OH-
a	10,1544	-32,4827
b	3,72E-02	-0,118919
c	0	0
d	0	0
e	0	0
f	0	0

Para os íons aluminato (AlO_2^-) e carbonato (CO_3^{2-}), a capacidade calorífica é calculada pelo método de Criss-Cobble, de acordo com a seguinte equação, encontrado nas referências “Handbook of Aqueous Electrolyte Solution”, por “Horvath e “Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculation” por Sandler, (1993).

$$C_p^0(T) - C_p^0(T_{25}) = \frac{a_T - S_{25}^0(1 - b_T)}{\ln(T / 298.15)} \quad (\text{II.13})$$

ou

$$\int_{298}^T C_p^{\infty, aq} = \alpha(t) + \beta(t)S_{25}^0 \quad (\text{II.14})$$

onde :

$$\alpha(t) = \frac{a(t)}{\log_e(T/298,15)} \quad (\text{II.15})$$

$$\beta(t) = -\frac{1-b(t)}{\log_e(T/298,15)} \quad (\text{II.16})$$

Para os oxi-ânions AlO_2^- e CO_3^{2-} , os parâmetros α e β estão em função da temperatura de acordo com a Tabela II.5.

Tabela II.5. Parâmetros para o cálculo da capacidade calorífica de oxi-anions pelo método Criss-Cobe, referência do “Handbook of Aqueous Electrolyte Solution”, (Horvath, 1985).

Parâmetro	60 ⁰ C	100 ⁰ C	150 ⁰ C	200 ⁰ C	250 ⁰ C	300 ⁰ C
$\alpha(t)$	-127	-138	-133	-145	-154	-162
$\beta(t)$	1,96	2,24	2,27	2,53	2,35	2,48

C_p = Capacidade calorífica

a_T , b_T , $\alpha(t)$ e $\beta(t)$ = coeficientes de correlação baseados no tipo de íon.

T = temperatura da solução

T_{25} = temperatura do estado de Referência

S_{25}^0 = entropia molal absoluta a 25⁰C (de acordo com a Tabela II.6).

Tabela II.6. Entropia molal absoluta dos íons componentes do licor

	Tipo ion	S025 cal/mol-K
Na+	1	-3,3164
OH-	2	55,712
AlO2-	2	71,358
CO3-2	3	106,08

II.5. Operações unitárias utilizadas no “Modelo do Processo Bayer”

O que é chamado de “Modelo do Processo Bayer” é, na realidade, a conexão entre os vários modelos existentes no software Aspen Plus.

Os modelos utilizados do Aspen Plus para a construção do “Modelo do Processo Bayer” são:

- a) Tanque de “flash”
- b) Aquecedor/Condensador
- c) Lavador simples
- d) Lavadores de múltiplo estágio em contra corrente e
- e) Reator estequiométrico

Nos próximos capítulos, serão descritas estas operações e a apresentação dos fluxogramas com as conexões para gerar a simulação obedecendo às técnicas da “simulação por fluxograma” (“flowsheet simulation”) do software.

II.5.1. Aquecedores e condensadores

Representam trocadores de calor casco e tubo que têm como objetivo aquecer a solução eletrolítica nos tubos e condensar o vapor proveniente dos tanques de “Flash” no casco. Portanto, para representar esta função, foi necessário conectar dois trocadores de calor, sendo um com o objetivo de funcionar como condensador, que através da condensação do vapor enviará o calor de condensação para outro trocador, que tem como objetivo funcionar como aquecedor, que utilizará o calor de condensação do condensador aquecendo a solução eletrolítica. Isto porque o simulador, na versão utilizada, não dispõe de um modelo que execute as duas funções simultaneamente.

A premissa básica é considerar que a fração de vapor da solução eletrolítica dentro do aquecedor é zero e a mesma é aquecida aproveitando o calor da condensação.

O condensador tem, em sua saída, somente a fase líquida, ou seja, há condensação completa e o calor de condensação é liberado para o aquecedor.

As entradas de dados do aquecedor são as temperaturas de entrada e saída e a composição química da solução de alimentação.

Para os aquecedores de vapor vivo , a composição de alimentação segue a tabela ASME de equilíbrio líquido - vapor. A seguir, tem-se a representação gráfica (Figura II.1).

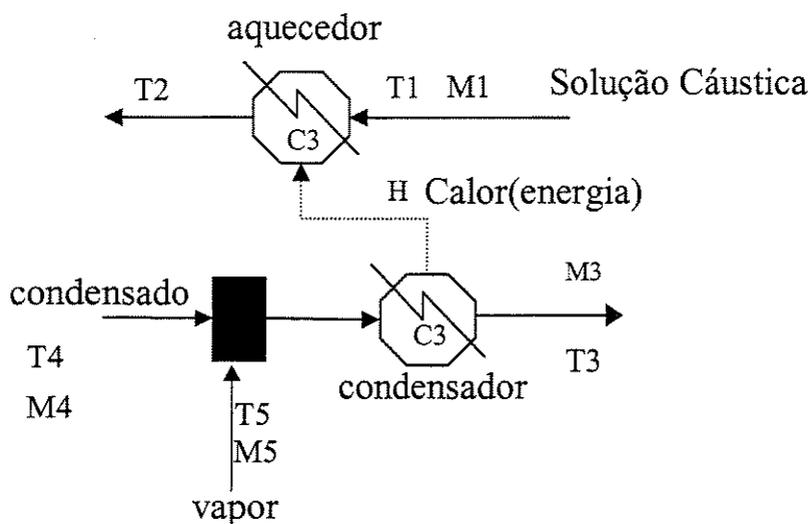


Figura II.1. Representação esquemática de um trocador de calor com as conexões respeitando a ferramenta do Aspen, o “Flow Sheet Simulation”.

Onde:

T1 – temperatura da solução eletrolítica a ser aquecida nos tubos do trocador.

M1 – composição mássica da solução eletrolítica a ser aquecida.

T2 – temperatura da solução eletrolítica aquecida.

C3 – representa o bloco que simula um trocador de calor (conexão de um aquecedor e um condensador).

M4 – composição mássica do condensado proveniente do condensador anterior.

T4 – temperatura do condensado do estágio anterior.

T5 – temperatura do vapor proveniente dos tanques de “flash” ou vapor vivo.

M5 – é a composição mássica M4 e o vapor dos tanques de “flash”.

M3 – composição mássica de condensado do condensador.

T3 – temperatura do condensado do condensador.

H – energia de condensação do vapor que aquece a solução eletrolítica.

A Figura II.1 representa como é fisicamente o trocador casco e tubo representado no simulador.

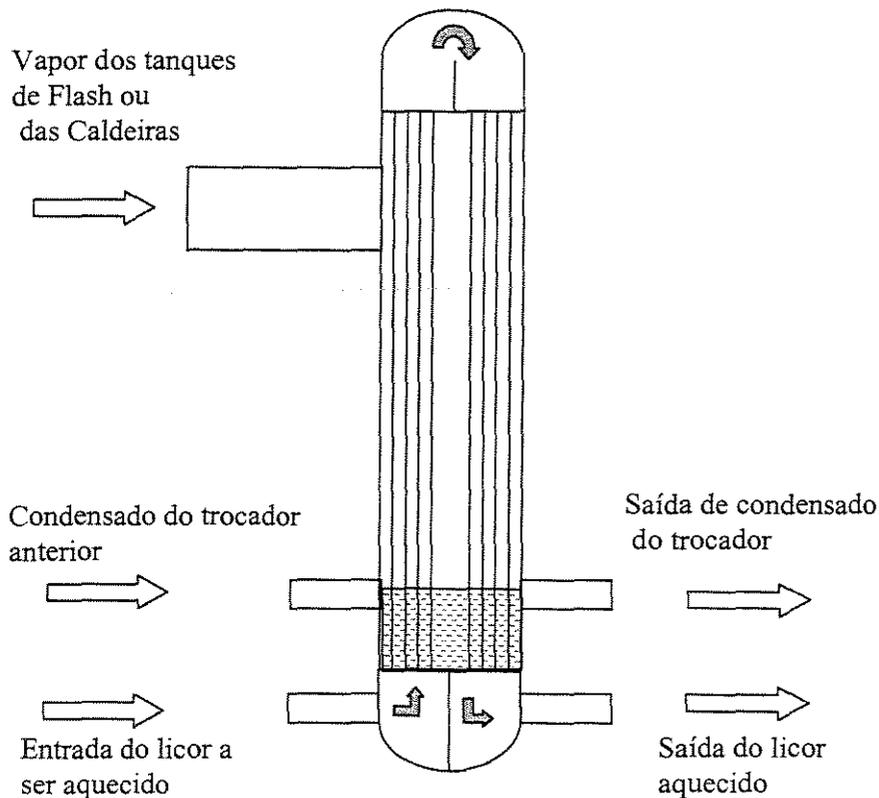


Figura II.2. Representação de um trocador casco e tubo vertical, utilizado no processo Bayer da Planta de Poços de Caldas.

Parâmetros necessários para a operação do modelo:

1) Entrada de dados:

- Temperatura de entrada e saída do aquecedor C3.
- Composição mássica da corrente M1.
- Resultado do modelo de Tanque de Flash, que são as correntes mássicas M3 e M4 e suas temperaturas T3 e T4.

2) Considerações:

A fração de vapor nas correntes M1 e M3 é zero.

3) Resultado do Modelo:

- Corrente H que é o calor de condensação.
- Composição mássica M3 do Condensador C2.
- Temperatura T3 de saída do Condensador C2.

II.5.2. Tanques de “flash”

Os tanques de “flash” são considerados adiabáticos e trabalham com algoritmo com cálculo de equilíbrio de fases líquido – vapor,

determinando a temperatura e pressão de bolha e orvalho e também realizando cálculos “flash”, propriamente ditos, utilizando a equação de NRTL, para cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes.

Os cálculos fundamentais para o algoritmo são:

γ_i = Coeficiente de atividade do componente i

ϕ_i = Coeficiente de fugacidade do componente i

P^{sat} = Pressão de saturação

O cálculo de flash adiabático tem como entrada de dados a temperatura ou a pressão do tanque de “flash” e a composição de alimentação.

O coeficiente de atividade, como já discutido, é obtido pelo modelo NRTL.

O coeficiente de fugacidade, parâmetro importante para o cálculo de “flash”, é obtido segundo a equação (II.17) (Smith e Van Ness, 1980 e Prausnitz et al., 1967). Na Figura II.3 é demonstrado um exemplo de um algoritmo que calcula as pressões de bolha e de orvalho, como também o cálculo de “flash”.

$$\ln \phi_i = \frac{P}{RT} (B_{ii} + y_i^2 \delta_{ij}) \quad (\text{II.17})$$

o cálculo do parâmetro δ da equação (II.17) é através dos coeficientes viriais.

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} + B_{ii} + B_{jj} \quad (\text{II.18})$$

Através da equação (II.19), obtém - se o coeficiente virial Bii ou Bjj.

$$\frac{B_{ii} P c_i}{RT_{ci}} = f^o (Tr_i) + w_i f^1 (Tr_i) \quad (\text{II.19})$$

$$f^o (Tr_i) = 0,1445 - \frac{0,33}{Tr_i} - \frac{0,1385}{Tr_i^2} - \frac{0,0121}{Tr_i^3} \quad (\text{II.20})$$

$$f^1 (Tr_i) = 0,0637 - \frac{0,331}{Tr_i^2} - \frac{0,423}{Tr_i^3} - \frac{0,008}{Tr_i^8} \quad (\text{II.21})$$

A equação (II.22) calcula o coeficiente virial cruzado com variáveis calculadas pelas equações (II.23) à (II.24).

$$\frac{B_{ij} P c_{ij}}{RT c_{ij}} = f^o (Tr_{ij}) + w_{ij} f^1 (Tr_{ij}) + f^2 (Tr_{ij}) \quad (\text{II.22})$$

$$T c_{ij} = (T c_j T c_i)^{0,5} \quad (\text{II.23})$$

$$P c_{ij} = \frac{4 T c_{ij} (P c_i V c_i / T c_i + P c_j V c_j / T c_j)}{(V c_i^{1/3} + V c_j^{1/3})^3} \quad (\text{II.24})$$

$$w_{ij} = \frac{w_i + w_j}{2} \quad (\text{II.25})$$

$$f^2 (Tr_{ij}) = \frac{A_{ij}}{Tr_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{Tr_{ij}^8} \quad (\text{II.26})$$

$$A_{ij} = (A_i + A_j) / 2 \quad (\text{II.27})$$

$$B_{ij} = (B_i + B_j) / 2 \quad (\text{II.28})$$

Onde:

B – coeficiente do virial

Pc – pressão crítica

Tc – temperatura crítica

Tr – temperatura reduzida (T/Tc)

Vc – volume crítico

W – fator acêntrico

Além das equações acima é necessário o cálculo da pressão de saturação dos componentes de acordo com a equação de Antoine:

$$\ln P_k^{\text{sat}} = A_k - \frac{B_k}{T + C_k} + D_k T + E_k \ln(T) + F_k T^G \quad (\text{II.29})$$

Os parâmetros que completam as equações (II.17) a (II.29) estão descritos na Tabela II.6 e foram obtidos no banco de dados “Physical Properties of Electrolyte Aspen Data Bank”.

Tabela II.6. Parâmetros para o cálculo das equações (II.17) à (II.29)

Parâmetro	Unit	H2O	NaOH	Na2CO3	NaAlO2	Na+	OH-	AlO2-	CO3 --
PC	Bar	220,48	50	50	29,688	29,688	29,688	29,688	29,688
VC	cc/mol	55,895	100	100	369,44	369,44	369,44	369,44	369,44
TC	oC	374,15	1726,8	1726,8	234,25	234,25	234,25	234,25	234,25
w		0,344			0,296	0,296	0,296	0,296	0,296
Ak		61,0371	-1E+20						
Bk		-7206,7	0	0	0	0	0	0	0
Ck		0	273,15	273,15	273,15	273,15	273,15	273,15	273,15
Dk		0	0	0	0	0	0	0	0
Ek		-7,1385	0	0	0	0	0	0	0
Fk		4,05E-06	0	0	0	0	0	0	0
G		2	0	0	0	0	0	0	0
ZC		0,229	0,2	0,2	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26

Todas as equações acima obedecem à seqüência do diagrama descrito na Figura II.3.

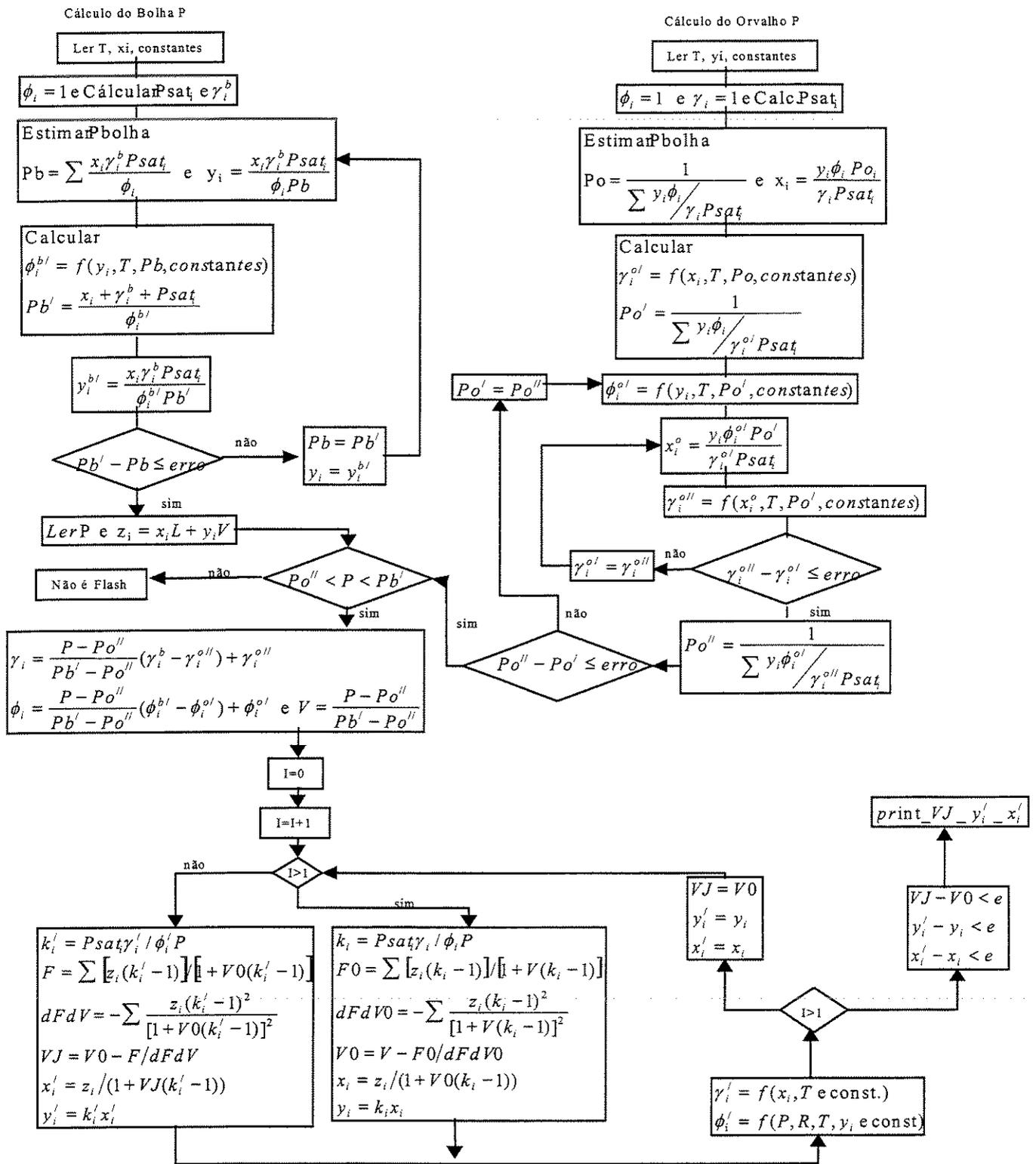


Figura II.3. Diagrama de Blocos para o cálculo da Pressão de Orvalho e de Bolha e cálculo de Flash.

O fluxograma que representa esta operação obedecendo às técnicas de conexão do “Flow Sheet Simulation” é representado na Figura II.4.

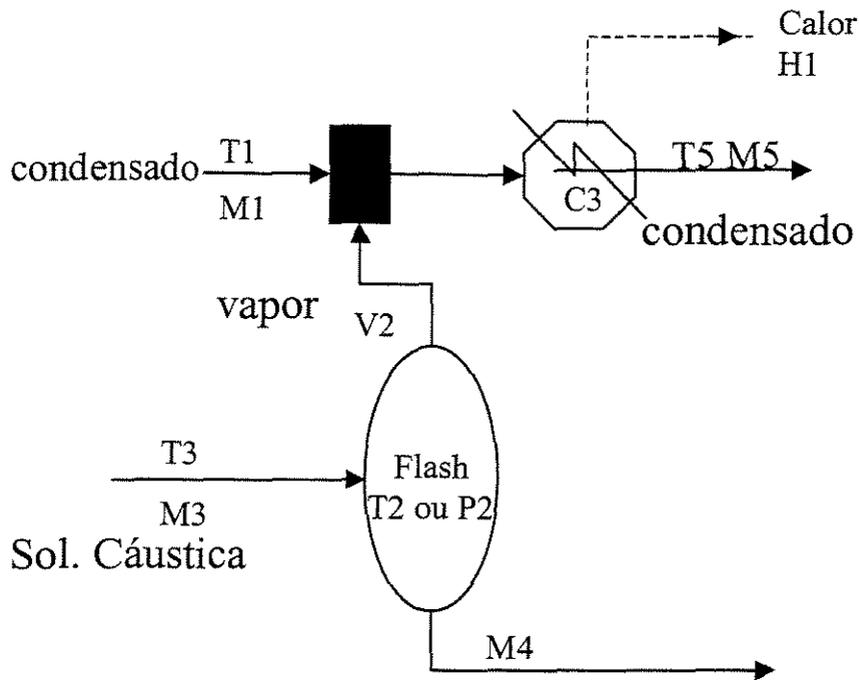


Figura II.4. Representação esquemática de um tanque de “flash” associado a um condensador com as conexões, respeitando-se a ferramenta do “Aspen flow sheet simulation”.

Onde:

T1 - temperatura do condensado proveniente do condensador anterior.

M1 - massa de condensado proveniente do condensador anterior

T3 - temperatura da solução eletrolítica que alimenta o tanque de “flash”.

M3 - massa da solução eletrolítica que alimenta o tanque de “flash”.

V2 - massa de vapor proveniente do tanque de “flash”.

T2- temperatura do tanque de “flash” e das frações de líquido e de vapor.

P2 - pressão do tanque de “flash” e das frações de líquido e de vapor.

M4 - massa da solução eletrolítica que sai do tanque de “flash”.

T5 - temperatura do condensado proveniente do condensador C3.

M5 - massa do condensado proveniente do condensador C3.

H1 - Calor de condensação da corrente V2.

As entradas de dados são:

- Composição química da alimentação em massa (M3).
- Temperatura da composição química de alimentação (T3)

(É considerado que a fração vapor da alimentação é zero)

- Temperatura ou Pressão do flash (T2 ou P2).
- Perda de calor zero.

São calculados:

- composição química do produto em massa e propriedades físicas da corrente M4.
- Massa de vapor gerado e composição química da corrente V2.
- No caso presente, o vapor somente é constituído por água.

Considera-se, neste modelo, que a temperatura do condensador T5 é igual à temperatura do vapor, que o condensado está somente na fração

líquida e que o calor do condensador é liberado (calor de condensação). Não há troca térmica da fase líquida do condensado.

A Figura II.5 representa o desenho de instalação do “vaso de flash”. Demonstra-se o detalhe do dispositivo “demister”, cujo objetivo é impedir que as gotículas da fase líquida sigam em conjunto com a corrente vapor.

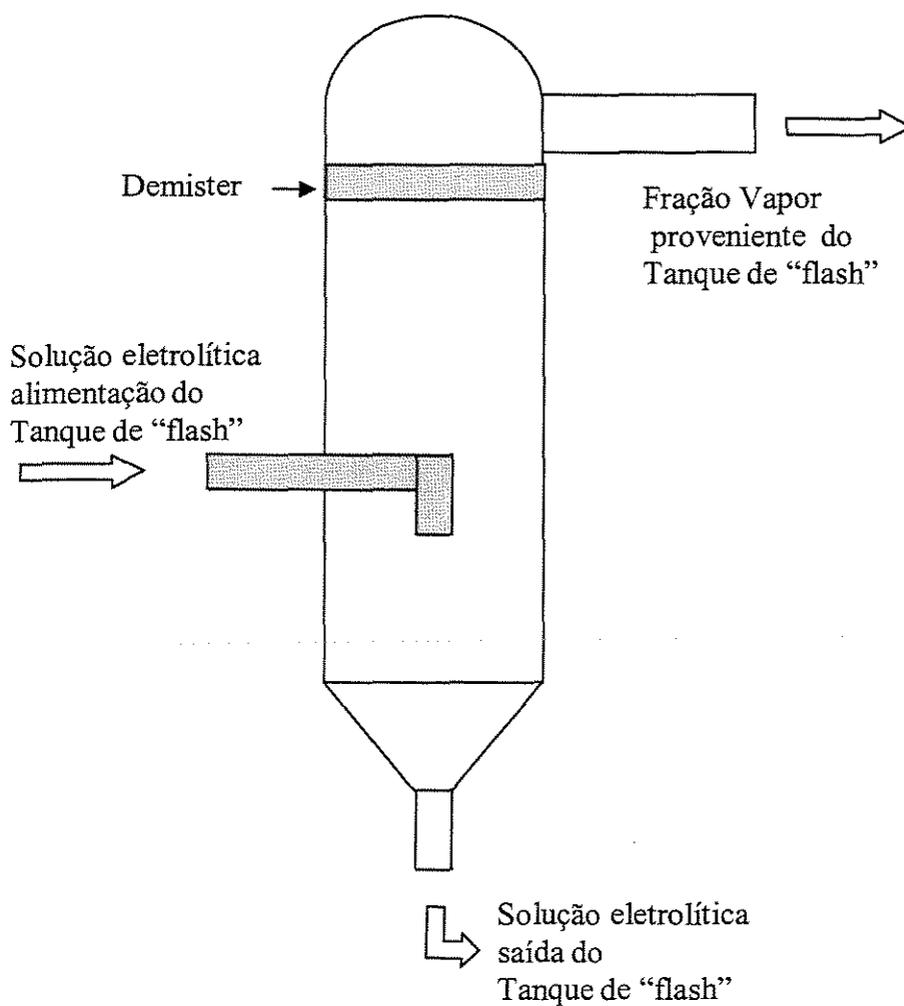


Figura II.5. Representação do tanque de “flash” do processo produtivo

II.5.3. Reator estequiométrico

O reator estequiométrico processa uma reação química previamente estipulada, balanceada com seus componentes. As entradas de dados do reator são:

- ◆ composição em massa da alimentação,
- ◆ temperatura,
- ◆ reação química,
- ◆ eficiência da reação,
- ◆ componente chave.

Seguindo a estequiometria da reação, tem-se como resultado a composição de saída.

Para simular as reações que ocorrem na digestão, não foi encontrado no banco de dados do simulador o componente que é produto da reação de dessilicação $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. O componente mais próximo foi a analcinita $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Foi, então, trabalhado com uma equação química alternativa para poder executar o modelo, o que permitiu ter um balanço de massa próximo ao do processo.

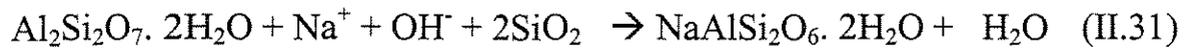
Além de se utilizar uma reação alternativa, foi necessário multiplicar o valor mássico do reagente kaolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por 1,44, pois somente a estequiometria da reação alternativa não representa a perda de Na^+ e OH^- da solução cáustica, gerando um resultado de concentrações da solução cáustica diferente do que se tem no processo. Multiplicando este fator pela massa da kaolinita que entra no processo e utilizando a reação alternativa (II.61), os resultados do reator-digestor apresentaram pequenas diferenças quando comparados com o processo produtivo. O valor de 1,44 foi obtido comparando-se os resultados de planta com os do modelo utilizando a reação alternativa de representação do composto analcinita. É, portanto, um fator de ajuste. As reações consideradas no reator estequiométrico da Digestão foram:

1) Reação (II.30) - Reação da dissolução do hidróxido de alumínio com íon hidroxila formando o íon aluminato, principal reação do reator digestor:

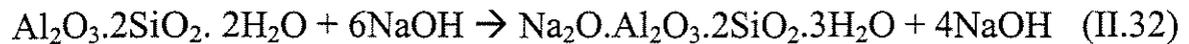


2) Reação (II.31) - Reação da kaolinita com a soda cáustica e sílica.
Reação alternativa, pois o Aspen não possui a fórmula molecular e

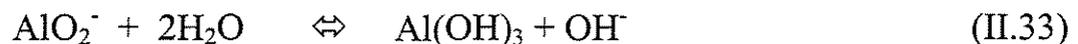
propriedades do produto de dessilicação $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.3\text{H}_2\text{O}$, somente é encontrada a analcinita $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6. 2\text{H}_2\text{O}$.



3) Reação (II.32) - Reação que realmente ocorre entre a kaolinita e soda cáustica, principal perda desta matéria prima, formando o produto de dessilicação.



4) Reação (II.33) - Principal reação do reator da precipitação que é o sentido reverso da reação (II.30), gerando a cristalização do hidróxido de alumínio através de baixa temperatura, alta saturação de íons aluminato em solução e adição de semente do próprio hidróxido de alumínio.



O fluxograma que representa esta operação é demonstrado na Figura

II.6.

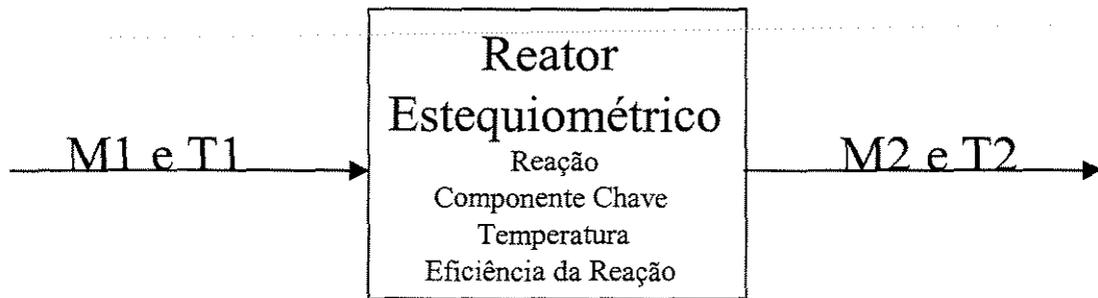


Figura II.6. Representação esquemática de um reator estequiométrico.

Entrada de dados:

- a) composição química em massa da alimentação - M1
- b) temperatura da alimentação - T1
- c) reação química balanceada
- d) componente chave da reação
- e) temperatura do reator
- f) eficiência da reação

Resultado

- 1) composição química em massa da saída - M2
- 2) temperatura do produto do reator - T2

II.5.4. Lavador simples (Estágio simples de lavadores de sólidos – single Wash)

Tem como objetivo neste trabalho representar processos de separação sólido - líquido. No “Modelo da Precipitação”, representará um filtro de tambor que separará o hidróxido de alumínio da solução cáustica. É um processo que possui duas entradas, uma corrente com a mistura líquido/sólido e, em contra corrente, a água de lavagem, gerando, como saída, uma corrente com resíduo de alta concentração de sólidos e a fração líquida diluída pela água de lavagem.

A proposta é a separação sólido - líquido tendo como resultado a fração sólida descartada com baixos teores da fração líquida de alimentação e o filtrado diluído pela água de lavagem.

Neste modelo do Aspen, especificam-se a concentração de sólidos do resíduo e a eficiência de mistura das duas correntes de alimentação.

Um lavador tem como objetivo principal efetuar a mistura entre os sólidos e a água de lavagem, para que seja removido o máximo de soluto destes sólidos.

Na Figura II.7, observa-se que um lavador possui duas entradas, a água de lavagem (AL) e a solução de planta. Neste equipamento, ocorre a mistura destas duas correntes. Para se obter uma mistura completa, a

concentração do soluto na corrente de fundo do lavador (x_u) deveria ser igual à concentração do soluto no transbordo (x_{TR}), porém existe um curto circuito de uma corrente que não se mistura (CC) gerando uma perda neste processo.

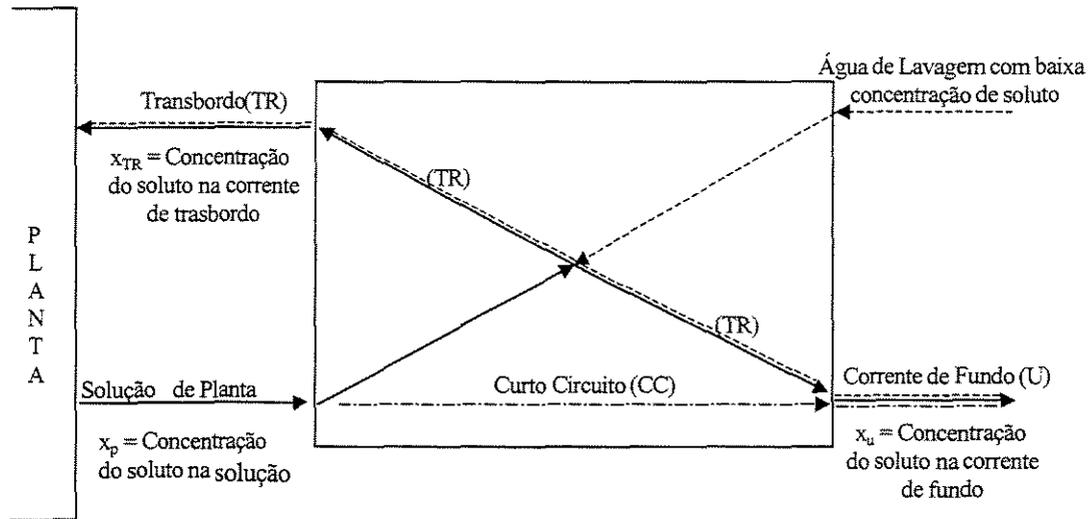


Figura II.7. Circuito que representa as concentrações das correntes de um lavador de mistura.

Executando um balanço no fundo do lavador, têm-se 2 correntes que formam a corrente de fundo:

$$U = TR + CC \tag{II.34}$$

ou

$$TR/U + CC/U = 1 \tag{II.35}$$

ou

$$CC/U = 1 - TR/U \tag{II.36}$$

A concentração da corrente do curto circuito é a concentração do soluto de planta (x_p).

Executando um balanço de concentrações, tem-se :

$$U.x_u = TR.x_{TR} + CC.x_p \quad (II.37)$$

onde:

x_u = concentração do soluto na corrente de fundo

x_{TR} = concentração do soluto na corrente de transbordo

x_p = concentração do soluto na corrente de planta.

Defini-se como eficiência de mistura, a fração da corrente de transbordo que a corrente de fundo possui, pois se a corrente de fundo possuir a mesma concentração da corrente de transbordo, tem-se no lavador uma mistura completa (Perry's Chemical Engineers Hand Book, capítulo 19), Perry et al. (1984).

Portanto, define-se como eficiência de mistura (E) a fração da corrente de transbordo que possui a corrente de fundo.

$$E = TR/U \quad (II.38)$$

Dividindo-se a equação (II.37) por U, tem-se:

$$x_u = (TR/U).x_{TR} + (CC/U).x_p \quad (II.39)$$

substituindo-se (II.36) e (II.38) em (II.39), tem-se:

$$x_u = E \cdot x_{TR} + (1-E) \cdot x_p \quad (II.40)$$

portanto, a equação para a eficiência de mistura é :

$$E = (x_p - x_u) / (x_p - x_{TR}) \quad (II.41)$$

Testando conceitualmente a equação (II.41), para se ter uma eficiência de 100 % de mistura, a concentração de soluto da corrente de fundo deveria ser igual à concentração da corrente de transbordo e, realmente se x_u for igual a x_{TR} , o resultado da equação (II.41) será 1. Se o oposto ocorrer, para uma eficiência de mistura de 0%, a concentração da corrente de fundo deve ser igual à concentração da corrente de planta, significando que não ocorre a mistura, e, realmente, se x_u for igual a x_p , o resultado da equação (II.41) será zero. Deste modo, a eficiência de mistura é uma entrada de dados importante para que o modelo do lavador do Aspen seja simulado.

As entradas de dados para o simulador são demonstradas na Figura

II.8:

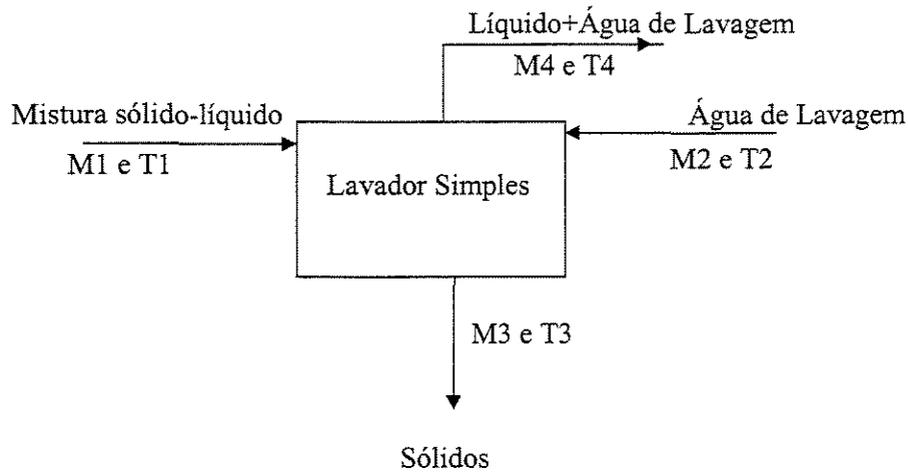


Figura II.8. Representação esquemática de um lavador simples

Entrada de dados:

- Composição química em massa da corrente a ser filtrada (solução cáustica da planta - M1)
- Composição química em massa da corrente de lavagem M2
- Temperatura das correntes de alimentação T1 e T2
- Eficiência de mistura entre as correntes M1 e M2
- Razão sólido líquido na corrente M3

Como resultados:

- Composições químicas em massa das correntes M3 e M4
- Temperaturas das correntes de saída T3 e T4.

II.5.5. Lavador / decantador de contra corrente

Esta operação compreende múltiplos estágios de lavadores simples, como já detalhados no item II.5.4. e representa processos de filtração e classificadores de sólidos. Tem como objetivo recuperar os componentes da fração líquida da alimentação (corrente de mistura sólidos/líquido), através de múltiplos estágios de lavadores, sempre buscando um resíduo com o mínimo da fração líquida da alimentação.

O cálculo compreende a utilização de dois ou mais lavadores simples conectados. O número de estágios é um dos parâmetros da entrada de dados para simulação.

A representação gráfica é dada pela Figura II.9.

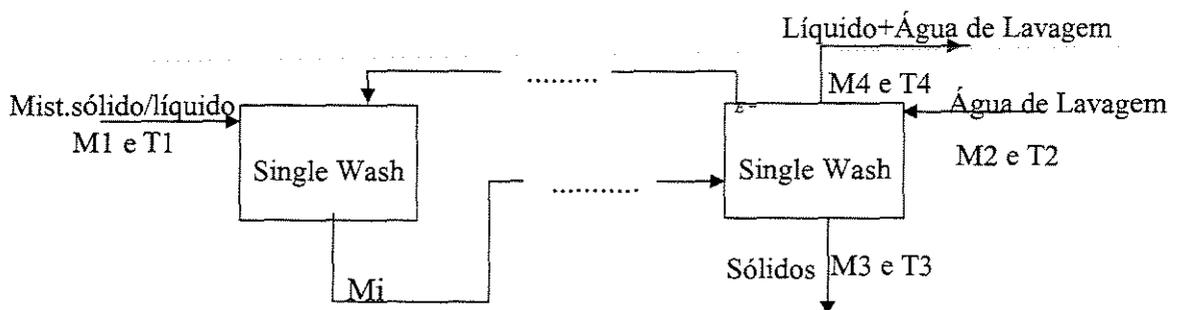


Figura II.9. Representação esquemática de lavadores de múltiplos estágios.

Entrada de dados:

- Composições químicas em massa das correntes M1 e M2
- Temperatura das correntes de alimentação T1 e T2
- Eficiência de Mistura de cada estágio do lavador
- Razão sólido líquido de cada estágio do lavador
- Número de estágios dos lavadores

Resultados:

- Composições químicas em massa das correntes M3 e M4
- Temperaturas das correntes de saída T3 e T4.

II.5.6. Conclusão

Este capítulo caracterizou-se por explicar a base para o desenvolvimento do “Modelo do Processo Bayer”. Para as operações de separação líquido – vapor, utilizou-se a equação de NRTL para se obter o coeficiente de atividade da solução eletrolítica de planta que denominamos como sendo o licor.

Para os balanços de energia, o cálculo da entalpia da solução eletrolítica se baseia também na equação NRTL e para a obtenção da capacidade calorífica são utilizados polinômios que seguem a teoria dos gases ideais, diluição infinita e o método de Criss-Cobble.

Das operações unitárias comentadas, os fundamentos básicos para a criação do modelo são o balanço de energia, o equilíbrio de fases líquido - vapor, a estequiometria (somente para balanço de massa) e a separação sólido - líquido. Baseado nestes principais conceitos é que se terá o desenvolvimento da interação dos modelos do Aspen, para a criação dos sub-processos que irão compor o modelo do processo Bayer.

CAPÍTULO III

III. ESTABELECIMENTO E VALIDAÇÃO DO MODELO

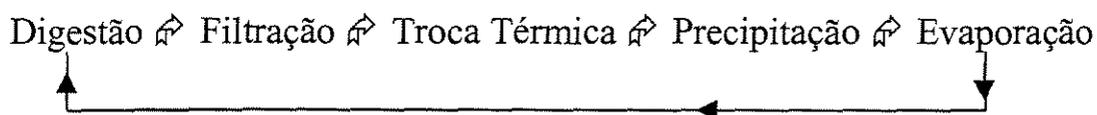
Após o entendimento dos modelos apresentados nos itens II.5.1 à II.5.5, nesta etapa, serão conectados os mesmos para a formação dos subprocessos do Processo Bayer. Neste trabalho, eles são definidos como:

- a) “Modelo da Digestão”
- b) “Modelos da Filtração”
- c) “Modelo da Troca Térmica”
- d) “Modelo da Precipitação”
- e) “Modelo da Evaporação”.

Estes cinco modelos representarão o “Modelo do Processo Bayer”, os quais serão operados individualmente para não se dar chances de ocorrer acúmulos de desvios uma vez que, na etapa de validação, é muito importante que os dados de saída de cada subprocesso sejam avaliados, comparando-os com os resultados reais da planta. Com os modelos ajustados, os subprocessos serão conectados por planilhas eletrônicas que coletarão os dados de saída de um subprocesso, os quais serão, simultaneamente, os dados de entrada do processo seguinte, concluindo, deste modo, as conexões entre os subprocessos

e possibilitando a análise crítica individual de cada subprocesso e também o processo Bayer como um todo. Isto, então, caracteriza a simulação do processo como um todo.

O “loop” entre os subprocessos é representado por:



A validação do modelo obedeceu à seguinte seqüência:

- a) As amostras das correntes de entrada e saída dos subprocessos foram coletadas no campo e analisadas no laboratório da Alcoa Alumínio de Poços de Caldas. As análises foram realizadas tendo como resultados as concentrações base TA, TC e Al_2O_3 .
- b) Dados de temperatura, pressão e vazão das correntes de entrada e saída, como também dos trocadores de calor, reatores, tanques de “flash” e filtros foram coletados através de medidores de campo com interface com as salas de controle do processo.

- c) É traduzida a composição química das correntes de entrada de TA, TC e Al_2O_3 , para composições mássicas compostas por NaOH, NaAlO_2 , Na_2CO_3 e H_2O , através de um método de tradução, a ser apresentado no capítulo III.1, em que se utilizam, também, os dados de temperatura e vazão das correntes e a expressão que calcula a densidade da solução cáustica desenvolvida por Russel em 1955.
- d) A composição em base mássica das correntes de entrada, temperatura e pressão de cada equipamento são introduzidas nos modelos e, como resultado, tem-se a composição iônica da corrente de saída de cada subprocesso.
- e) Com a composição iônica das correntes de saída, executa-se o processo inverso de tradução do item c) e obtém-se resultados do modelo base TA, TC e Al_2O_3 . Comparam-se com as concentrações reais de planta e verifica-se o desvio encontrado. Este desvio indicará a validação do modelo dos sub-processos.
- f) A coleta de dados e amostragens obedeceram o tempo de residência de cada subprocesso. Este tempo de residência foi calculado dividindo

o volume de operação dos equipamentos do subprocesso pela vazão de alimentação. Para que a amostragem de saída representasse o impacto do subprocesso na amostra de entrada, foi coletada a amostra na entrada do subprocesso e, após este tempo de residência, coletou-se a amostra de saída, podendo-se, assim, comparar a influência do subprocesso na amostra (este tempo foi de 15 a 30 minutos, dependendo do fluxo e da dimensão do sub-processo). Como o tempo de residência nos precipitadores é de aproximadamente 30 horas e o volume de solução nestes tanques é muito alto, não é preciso coletar amostras no início do processo e aguardar 30 horas para coletar amostras na saída do processo, devido a fenômenos de mistura e transporte de grande quantidade de licor; portanto, o subprocesso da precipitação foi testado em base mensal.

III.1. Tradução dos dados de planta para o modelo

Esta tradução consiste em se mudar a base de representação da corrente de concentrações normalmente utilizada no processo produtivo, que são as concentrações TA, TC e Al_2O_3 , para massas de NaOH, $NaAlO_2$, Na_2CO_3 e H_2O .

Este processo de tradução é necessário, uma vez que o simulador “Aspen Plus” não aceita este tipo de representação de concentrações.

É importante reforçar o conceito das equações (I.6), (I.7) e (I.8) demonstradas no Capítulo I, pois o método de tradução será baseado nos significados das concentrações TA, TC e Al₂O₃.

$$TA = \frac{\text{Massa Alcalina (NaOH + NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3)}{\text{Volume da Solução (H}_2\text{O + NaOH + NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3)} \quad (\text{I.6})$$

Expresso em g Na₂CO₃/ l licor.

$$TC = \frac{\text{Massa Cáustica (NaOH + NaAlO}_2)}{\text{Volume da Solução (H}_2\text{O + NaOH + NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3)} \quad (\text{I.7})$$

Expresso em g Na₂CO₃/ l licor

Al₂O₃ – Concentração de Alumina no Licor

$$\text{g Al}_2\text{O}_3 / \text{l licor} = \frac{\text{Massa de Alumina (Al}_2\text{O}_3)}{\text{Volume da Solução (H}_2\text{O + NaOH + NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3)} \quad (\text{I.8})$$

O método de tradução de concentração para massa segue a seguinte seqüência:

- 1) Obtêm-se os resultados analíticos da solução cáustica na base TA, TC e Al₂O₃ à temperatura de 25 °C, o fluxo volumétrico e a temperatura da corrente da solução.
- 2) Calcula-se a densidade da solução cáustica utilizando-se a equação desenvolvida por Russel em 1955, que calcula a densidade da

solução a 25 °C e à temperatura T. Nesta equação, tem-se a densidade em função do TA, TC e Al₂O₃ a uma temperatura T.

$$d_{25} = 1,002 + 0,00073.TA + 0,0005 . Al_2O_3 \quad (III.1)$$

$$d_T = d_{25} - 0,00076.(T-25) \quad (III.2)$$

onde:

d_{25} = densidade à 25 °C

d_T = densidade à temperatura T

T = temperatura T da solução

3) Calculam-se as concentrações TA, TC e Al₂O₃ à temperatura T da solução e o fluxo total mássico da solução.

Cálculo do TA à temperatura T:

$$TA_T = (TA_{25} / d_{25}) . d_T \quad (III.3)$$

Cálculo do TC à temperatura T:

$$TC_T = (TC_{25} / d_{25}) . d_T \quad (III.4)$$

Cálculo da concentração de alumina à temperatura T:

$$Al_2O_3_T = (Al_2O_3_{25} / d_{25}) \cdot d_T \quad (III.5)$$

Cálculo do fluxo mássico total da solução cáustica

$$\text{Fluxo Mássico (t/h)} = \text{Fluxo Volumétrico (m}^3/\text{h)} \cdot d_T \text{ (t/m}^3\text{)} \quad (III.6)$$

É conveniente lembrar que TA, TC e Al_2O_3 à 25°C são os próprios resultados analíticos e o fluxo volumétrico e a temperatura T são medições de Planta.

4) Calculam-se as massas de TA, TC e Al_2O_3 em equivalente Na_2CO_3 e



$$m(TA) \text{ (kg } Na_2CO_3/\text{h)} = \text{Fluxo Volumétrico} \cdot TA_T \text{ (g } Na_2CO_3 / \text{l licor)} \quad (III.7)$$

$$m(TC) \text{ (kg } Na_2CO_3/\text{h)} = \text{Fluxo Volumétrico} \cdot TC_T \text{ (g } Na_2CO_3 / \text{l licor)} \quad (III.8)$$

$$m(Al_2O_3) \text{ (kg } Al_2O_3/\text{h)} = \text{Fluxo Volumétrico} \cdot Al_2O_{3T} \text{ (g } Al_2O_3 / \text{l licor)} \quad (III.9)$$

5) Calculam-se as massas de NaOH, $NaAlO_2$, Na_2CO_3 e H_2O , obedecendo-se às relações estequiométricas.

A massa de NaOH total compreende a massa de NaOH e a massa de aluminato de sódio de acordo com o conceito da concentração TC, portanto, para se obter a massa de NaOH livre, é necessário retirar a massa de aluminato, obedecendo à relação estequiométrica da equação (III.12).

$$m(\text{NaAlO}_2) = m(\text{Al}_2\text{O}_3) \frac{2 \text{ Mol } \text{NaAlO}_2}{\text{Mol } \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{III.10})$$

$$m(\text{NaOH}_{\text{total}}) = m(\text{TC}) \frac{\text{Mol } \text{Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ Mol } \text{NaOH}} \quad (\text{III.11})$$

$$m(\text{NaOH}_{\text{livre}}) = m(\text{NaOH}_{\text{total}}) - m(\text{NaAlO}_2) \frac{\text{Mol } \text{NaOH}}{\text{Mol } \text{NaAlO}_2} \quad (\text{III.12})$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{TA}) - m(\text{TC}) \quad (\text{III.13})$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \text{Fluxo}_{\text{Mássico}} (\text{t/h}) * 1000 - m(\text{TA}) \quad (\text{III.14})$$

Como TA e TC estão na mesma base, para se obter a massa de carbonato de sódio basta efetuar-se a subtração entre as massas de TA e TC, seguindo a equação (III.13).

No final desta seqüência, tem-se toda a composição em massa da corrente de entrada do sub-processo em bases que o Aspen entende e pode processar.

A composição das correntes para a entrada de dados em que o Aspen poderá processar será formada por :

$m(\text{NaAlO}_2)$	= massa de aluminato de sódio em kg/h.
$m(\text{NaOH}_{\text{livre}})$	= massa de hidróxido de sódio em kg/h.
$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	= massa de carbonato de sódio em kg/h.
$m(\text{H}_2\text{O})$	= massa de água em kg/h.

T = Temperatura da solução em °C.

Atualmente, pode-se encontrar equações de densidade do licor desenvolvidas por estudos mais recentes, como Goheen (1975), porém optou-se por utilizar a equação de densidade de Russel devido à sua simplicidade associada à precisão entre valores calculados e resultados analíticos.

III.2. Tradução dos resultados do “Aspen” para os dados de planta

Após as simulações dos modelos, o Aspen gera resultados na forma iônica em base de massa. A densidade calculada pelo Aspen possui uma diferença de 15% para os valores reais, impossibilitando a utilização deste valor para transformar os resultados do simulador em concentrações, para que se efetue a comparação entre os resultados do Modelo e os resultados de Planta nas bases de TA, TC e Al_2O_3 .

Testes comparativos entre valores reais e a equação desenvolvida por Russel em 1955, fornecem uma diferença de 1%, viabilizando a utilização desta equação para interface entre os resultados do Aspen e as concentrações de saída dos sub-processos.

No entanto, a equação do cálculo da densidade de Russel está em função das concentrações TA e Al_2O_3 , o que não atende a esta interface. Neste

capítulo, a equação de Russel será deduzida, obtendo como resultado final a densidade da solução em função das massas de NaOH, NaAlO₂, Na₂CO₃ e H₂O em equivalente grama Na₂CO₃.

A equação que define a concentração de uma solução é dada por:

$$C(\text{g/l}) = 1000 \cdot \text{densidade (g/ml)} \cdot \text{Título do componente} \quad (\text{III.15})$$

Obs. O título do componente é a razão entre a massa do componente e a massa total da solução.

A equação de Russel já apresentada é:

$$d = 1,002 + 0,00073.TA + 0,0005.Al_3O_3 \quad (\text{III.16})$$

Aplicando-se o conceito sobre TA e Al_2O_3 , pode-se escrever a equação de Russel como:

$$d \quad 1,002 \quad 0,00073 \cdot \frac{m(Na_2CO_3^{total-eg})(g)}{V_{sol}(l)} \quad 0,0005 \cdot \frac{m(Al_2O_3)(g)}{V_{sol}(l)} \quad (III.17)$$

Sabe - se que densidade de uma solução é :

$$d \quad \frac{m_{sol}}{V_{sol}} (g / ml) ou (kg / l) \quad (III.18)$$

$$V_{sol} \quad \frac{m_{sol}}{d} \quad (III.19)$$

Substituindo-se a equação (III.19) em (III.17), tem-se a equação (III.20):

$$d \quad 1,002 \quad 0,73 \frac{m(Na_2CO_3^{total-eg})(kg) \cdot d}{m_{sol}(kg)} \quad 0,5 \frac{m(Al_2O_3)(kg) \cdot d}{m_{sol}(kg)} \quad (III.20)$$

Dividindo - se a equação (III.20) por "d", tem - se (III.21).

$$1 \quad \frac{1,002}{d} \quad 0,73 \frac{m(Na_2CO_3^{total-eg})(kg)}{m_{sol}(kg)} \quad 0,5 \frac{m(Al_2O_3)(kg)}{m_{sol}(kg)} \quad (III.21)$$

ou

$$\frac{1,002}{d} \quad 1 \quad 0,73 \frac{m(Na_2CO_3^{total-eg})(kg)}{m_{sol}(kg)} \quad 0,5 \frac{m(Al_2O_3)(kg)}{m_{sol}(kg)} \quad (III.22)$$

Isolando-se o termo "d" e sabendo-se que a densidade está sendo calculada à 25 C, obtém-se a equação (III.23):

$$d_{25} = \frac{1,002}{1 - 0,73 \frac{m(Na_2CO_3^{total-eq})(kg)}{m_{sol}^{eq-Na_2CO_3}(kg)} - 0,5 \frac{m(Al_2O_3)(kg)}{m_{sol}^{eq-Na_2CO_3}(kg)}} \quad (III.23)$$

$$m(Na_2CO_3^{total-eq}) = m(Na_2CO_3) + m(NaOH^{eq-Na_2CO_3}) + m(NaAlO_2^{eq-Na_2CO_3}) \quad (III.24)$$

$$m_{sol}^{eq-Na_2CO_3} = m(Na_2CO_3) + m(NaOH^{eq-Na_2CO_3}) + m(NaAlO_2^{eq-Na_2CO_3}) + m(H_2O) \quad (III.25)$$

Com as equações (III.23), (III.24) e (III.25), tem-se a equação de Russel em função de massas com a unidade em equivalente Na_2CO_3 .

Os resultados do simulador apresentam-se na forma iônica. Utilizando-se as relações estequiométricas, são obtidos os resultados nas bases das equações (III.24) e (III.25) para suprir a equação (III.23) e, então, tem-se a densidade calculada das correntes de saída dos sub-processos. Serão utilizadas as massas dos íons OH^- , AlO_2^- e CO_3^{2-} e o solvente da solução eletrolítica H_2O , para se calcular as massas de $NaOH$, $NaAlO_2$ e Na_2CO_3 .

Obedecendo-se às relações estequiométricas, são obtidas as massas dos compostos $NaOH$, $NaAlO_2$, na base de equivalente Na_2CO_3 e a massa de Al_2O_3 através da relação estequiométrica com $NaAlO_2$.

$$m(NaOH) = m(OH^-) \frac{Mol_{NaOH}}{Mol_{OH^-}} \quad (III.26)$$

$$m(Na_2CO_3) = m(CO_3^{2-}) \frac{Mol_{Na_2CO_3}}{Mol_{CO_3^{2-}}} \quad (III.27)$$

$$m(NaAlO_2) = m(AlO_2^-) \frac{Mol_{NaAlO_2}}{Mol_{AlO_2^-}} \quad (III.28)$$

$$m(\text{NaOH}^{eq-Na_2CO_3}) = m(\text{NaOH}) \frac{\text{Mol}_{Na_2CO_3}}{2\text{Mol}_{NaOH}} \quad (\text{III.29})$$

$$m(\text{NaAlO}_2^{eq-Na_2CO_3}) = m(\text{NaAlO}_2) \frac{\text{Mol}_{Na_2CO_3}}{2\text{Mol}_{NaAlO}_2} \quad (\text{III.30})$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = m(\text{NaAlO}_2) \frac{\text{Mol}_{Al_2O_3}}{2\text{Mol}_{NaAlO}_2} \quad (\text{III.31})$$

Com as equações (III.29), (III.30) e (III.27) juntamente com o resultado em massa de água obtido pelo simulador, pode-se compor as equações (III.25) e (III.24):

$$m_{sol}^{eq-Na_2CO_3} = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{NaOH}^{eq-Na_2CO_3}) + m(\text{NaAlO}_2^{eq-Na_2CO_3}) + m(\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{III.25})$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3^{total-eg}) = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{NaOH}^{eq-Na_2CO_3}) + m(\text{NaAlO}_2^{eq-Na_2CO_3}) \quad (\text{III.24})$$

Com esta seqüência, finalmente, pode-se calcular a densidade a 25°C, utilizando-se a equação (III.23) e as massas equivalentes das equações (III.24) e (III.25) das correntes de saída. Com este resultado, têm-se condições de se calcular as concentrações TA, TC e Al₂O₃, provenientes do modelo, sendo estas, as que serão comparadas com os resultados de planta.

$$TA_{\text{modelo}} = 1000 \cdot d_{25} \cdot \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3^{total-eg})}{m_{sol}^{eq-Na_2CO_3}} \left(\frac{\text{g}}{\text{l}} \right) \quad (\text{III.32})$$

$$TC_{\text{modelo}} = 1000 \cdot d_{25} \cdot \frac{m(\text{NaOH}^{eq-Na_2CO_3}) + m(\text{NaAlO}_2^{eq-Na_2CO_3})}{m_{sol}^{eq-Na_2CO_3}} \left(\frac{\text{g}}{\text{l}} \right) \quad (\text{III.33})$$

$$Al_2O_3^{\text{modelo}} = 1000 \cdot d_{25} \cdot \frac{m(\text{Al}_2O_3)}{m_{sol}^{eq-Na_2CO_3}} \quad (\text{III.34})$$

O desvio de cada simulação será calculado de acordo com a diferença das concentrações da planta e do modelo em relação à concentração da planta, de acordo com as seguintes equações:

$$Desvio_TA(\%) = \frac{TA_{planta} - TA_{modelo}}{TA_{planta}} \cdot 100 \quad (III.35)$$

$$Desvio_TC(\%) = \frac{TC_{planta} - TC_{modelo}}{TC_{planta}} \cdot 100 \quad (III.36)$$

$$Desvio_Al_2O_3(\%) = \frac{Al_2O_3_{planta} - Al_2O_3_{modelo}}{Al_2O_3_{planta}} \cdot 100 \quad (III.37)$$

III.3. Simulação da digestão

III.3.1. Objetivo do processo

O processo da digestão tem como objetivo promover a reação entre a soda cáustica e o hidróxido de alumínio contido na bauxita, tendo como produto uma solução cáustica rica em aluminato de sódio e resíduos de óxidos de ferro e silício provenientes da bauxita. O produto do reator digestor, que sai a uma temperatura de 144 °C, é resfriado em tanques de “flash” até uma temperatura em torno de 100 °C para que seja viável, operacionalmente, a etapa de filtração.

A energia de resfriamento é utilizada para pré-aquecer a solução cáustica rica em NaOH que precede o digestor.

Para a construção do “Modelo da Digestão”, os modelos de trocadores de calor, condensadores, reator estequiométrico (digestor), tanque de “flash” e misturadores do Aspen serão utilizados.

Trabalhou-se no modo CISSOLID do simulador, o qual permite a simulação com uma mistura sólido-líquido, onde os sólidos não compartilham da não idealidade da solução.

O processo descrito acima pode ser representado pela Figura III.1.

É importante esclarecer que o Aspen não tem um modelo que representa um aquecedor que é condensador ao mesmo tempo; deste modo, foi necessária a conexão entre um condensador que representa o fenômeno da condensação do vapor no casco do trocador com um aquecedor que representa o fenômeno de aquecimento do licor nos tubos, sendo representado pelos conjuntos C3-H3, C2-H2, C1-H1, onde C indica um condensador e H um aquecedor. A conexão C-H representa um trocador casco e tubo que absorve vapor regenerado dos tanques de “flash” e condensa, promovendo a troca térmica através da transferência de energia de condensação.

O conjunto CLS-HLS representa um trocador de calor que recebe o vapor vivo proveniente das caldeiras.

Os pontos marcados com estrela no fluxograma de processo abaixo

são os pontos onde foram coletadas as amostras.

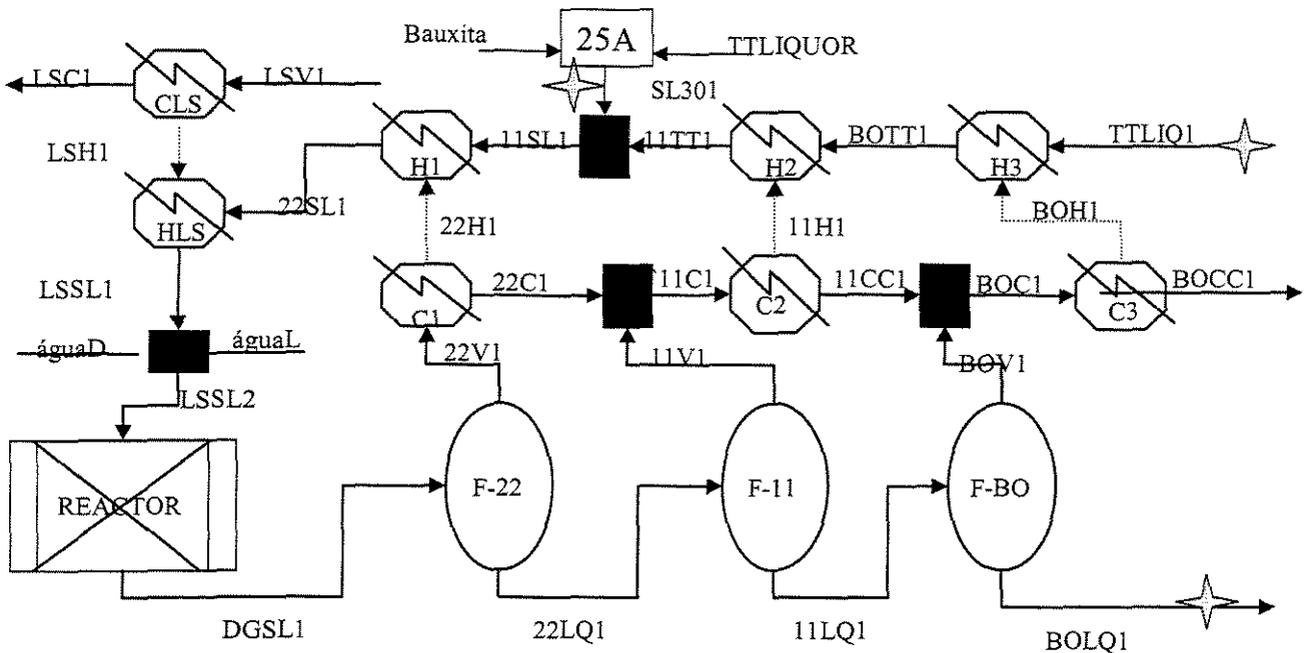


Figura III.1 – Fluxograma do subprocesso da Digestão, representado pelo módulo gráfico do Aspen, onde cada figura indica um modelo.

Entrada de Dados :

- 1) Composição em massa das correntes TTLIQ1, SL301, LSV1, águaD e águaL.
- 2) Temperatura dos aquecedores e das correntes de entrada.
- 3) Pressão absoluta dos tanques de “flash”.
- 4) Reação química balanceada no reator.

Os resultados deste modelo são:

1) Composição e temperatura da corrente BOLQ1, ponto em que será validado o “Modelo da Digestão”.

III.3.2. Método auxiliar para a simulação

Como observado na Figura III.1, somente foi possível a amostragem da corrente SL301, que compreende uma mistura de sólidos de bauxita, água e solução cáustica.

As análises feitas nesta corrente foram:

- a) TA, TC e g/l Al_2O_3 .
- b) Concentração de sólidos na pasta C_s (g/l).
- c) Umidade da Bauxita (U_m).
- d) % de Al_2O_3 disponível para a reação (A_d).
- e) % Fe_2O_3 nos sólidos que representa uma fração inerte dos sólidos (F_e).
- f) % SiO_2 nos sólidos (S_i).
- h) % SiO_{2r} nos sólidos que representa a quantidade de kaolinita no processo (S_{ir}).
- i) Vazão da pasta V , (m^3/h).

Para traduzir as informações acima, afim de se compor a corrente SL301, foi executado o seguinte balanço:

Cálculo da massa de sólidos na pasta ($m_{\text{sólidos}}$)

$$m_{\text{sólidos}} = Cs \cdot V \quad (\text{kg/h}) \quad (\text{III.38})$$

Cálculo da massa de água na bauxita ($m_{\text{água_bx}}$)

$$m_{\text{água_bx}} = \frac{Um \cdot m_{\text{sólidos}}}{1 \cdot Um} \quad (\text{III.39})$$

Cálculo da massa de hidróxido de Alumínio na Bauxita ($m_{\text{AL(OH)3}}$)

$$m_{\text{AL(OH)3}} = Ad \cdot m_{\text{sólidos}} \cdot \frac{2 \text{ Mol } \text{Al(OH)}_3}{\text{Mol } \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{III.40})$$

Os números da equação acima representam a relação estequiométrica.

Cálculo da fração líquida da pasta

$$VI = \frac{m_{\text{sólidos}}}{1000} \cdot \frac{1}{2,8} \quad (\text{III.41})$$

onde 2,8 é a densidade dos sólidos em g/ml e a segunda expressão da equação acima representa o cálculo do volume de sólidos.

Cálculo da massa de Silica reativa que representa Kalolinita

$$m_{\text{SiO2R}} = Si \cdot m_{\text{sólidos}} \quad (\text{III.42})$$

Cálculo da massa de analcinita ($m_{\text{analcinita}}$)

$$m_{\text{kaolinita}} = m_{\text{SiO2R}} \cdot \frac{\text{Mol } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ Mol } \text{SiO}_2} \quad (\text{III.43})$$

A equação (III.44) calcula a massa de Kaolinita do modelo para manter o consumo de NaOH pela reação de Dessilicção, para garantir que a saída do reator tenha uma composição semelhante aos resultados de Planta.

$$m_{\text{kaolinita modelo}} = m_{\text{kaolinita}} \cdot 1,44 \quad (\text{III.44})$$

Cálculo da massa de Ferro (m_{Fe2O3})

$$m_{\text{Fe2O3}} = 0,67 \cdot (m_{\text{sólidos}} + m_{\text{AL(OH)3}} + m_{\text{analcinita}}) \quad (\text{III.45})$$

Cálculo da massa de sílica inerte

$$m_{\text{SiO2_IN}} = m_{\text{sólidos}} + m_{\text{AL(OH)3}} + m_{\text{analcinita}} + m_{\text{Fe2O3}} \quad (\text{III.46})$$

As reações químicas que ocorrem no reator digestor são as já demonstradas (II.30 e II.31).

A reação (II.32) não foi possível processar no modelo por não se ter disponível no banco de dados do “Aspen Plus” o produto de dessilicação $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Como pode-se observar, na segunda equação, para cada mol de kaolinita, consome-se 1 mol de NaOH e na terceira reação consomem-se dois moles.

Como representar um mesmo consumo de NaOH no processo ?

A alternativa encontrada para representar este consumo foi utilizar a analcinita como produto de dessilicação e aumentar a massa de kaolinita para compensar as diferenças estequiométricas das reações (III.48) e (III.49), multiplicando a massa de kaolinita pelo fator 1,44. Com este artifício, foi possível utilizar o modelo de reator estequimétrico do simulador e representar o que realmente ocorre no processo, obtendo as concentrações TA, TC e alumina com baixos desvios entre modelo e planta.

Para terminar de compor as duas correntes que alimentam o misturador 25A, representado na Figura III.1, já se tem a composição completa da corrente bauxita, com a quantidade calculada de $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , SiO_2 , H_2O e $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Agora, tem-se que compor a corrente TTLIQUOR, que obedecerá o processo de tradução das concentrações TA, TC e Al_2O_3 para as massas de NaOH, NaAlO_2 , Na_2CO_3 e H_2O , apresentado no item III.1.

III.3.3. Simulação

A simulação do processo de digestão para validação do modelo compreendeu três condições operacionais de vazões volumétricas (m^3/h) pelos trocadores de calor:

- a) Fluxo baixo
- b) Fluxo médio
- c) Fluxo Alto

As entradas de dados das correntes para as três situações encontram-se nas Tabelas III.1 e III.2.

Tabela III.1. Composição mássica das correntes de entrada para 3 condições operacionais

Elementos	unidade	Fluxo Baixo			Fluxo Médio			Fluxo Alto		
		ttliquor	Bauxita	TTLIQ1	ttliquor	Bauxita	TTLIQ1	ttliquor	Bauxita	TTLIQ1
Al(OH)3 (s)	t/h	0,00	15,73	0,00	0,00	17,61	0,00	0,00	19,33	0,00
Fe2O3 (s)	t/h	0,00	3,02	0,00	0,00	2,80	0,00	0,00	2,83	0,00
SiO2 (s)	t/h	0,00	1,49	0,00	0,00	1,52	0,00	0,00	1,90	0,00
DSP	t/h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Kaolinite	t/h	0,00	3,03	0,00	0,00	3,10	0,00	0,00	3,37	0,00
H2O	t/h	17,31	6,41	151,86	18,18	5,87	170,61	33,38	7,88	189,53
NaOH	t/h	1,45	0,00	14,62	1,77	0,00	16,37	2,92	0,00	18,04
Na2CO3	t/h	0,71	0,00	4,47	0,53	0,00	3,93	1,17	0,00	5,58
NaAlO2	t/h	1,31	0,00	19,75	1,32	0,00	23,11	2,54	0,00	24,67
Na+	t/h	1,51	0,00	15,88	1,62	0,00	17,59	2,90	0,00	19,70
AlO2-	t/h	0,94	0,00	14,21	0,95	0,00	16,63	1,83	0,00	17,75
OH-	t/h	0,62	0,00	6,21	0,75	0,00	6,96	1,24	0,00	7,67
CO3--	t/h	0,40	0,00	2,53	0,30	0,00	2,23	0,66	0,00	3,16
Temp	oC	72,00	25,00	72,00	78,00	25,00	78,00	75,00	25,00	75,00

Tabela III.2. Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos trocadores de calor e do reator e pressão absoluta (kPa) dos tanques de “flash”.

Temperaturas em $^{\circ}\text{C}$						
Elementos	H1LB	H11LB	H22LB	LSC	LSH	Digestor
Fluxo Alto	90,00	104,00	111,00	170,00	153,00	145,00
Fluxo Médio	91,30	104,80	113,00	162,10	150,00	147,00
Fluxo Baixo	84,80	103,00	110,50	170,00	154,50	145,00

Pressão em kPa			
condições	F22lb	F11lb	BOV
Fluxo Alto	164,80	122,30	87,31
Fluxo Médio	167,31	131,06	88,56
Fluxo Baixo	174,81	116,60	87,31

Os resultados da simulação representada pela corrente BOLIQ1 e as massas resultantes das simulações encontram-se na Tabela III.3.

Tabela III.3. Resultado da simulação do “Modelo da Digestão” em base massa dos íons e sólidos na forma molecular da corrente de saída BOLIQ1.

Elementos	F Alto	F. Médio	F. Baixo
Al(OH)3 (s)	0,739	1,16	0,739
Fe2O3 (s)	3,024	2,80	3,024
SiO2 (s)	0,081	0,08	0,081
DSP	5,160	5,29	5,160
Kaolinite	0,000	0,00	0,000
H2O	171,7	189,43	171,7
Na+	16,9	18,66	16,9
AlO2-	26,5	30,01	26,5
OH-	3,2	3,71	3,2
CO3--	2,9	2,53	2,9

Utilizando-se os métodos de tradução do Aspen para concentrações TA, TC e Al_2O_3 descritos no Capítulo III.2 obtêm-se os resultados para a validação do “Modelo da Digestão” (Tabela III.4).

Tabela III.4. Resultados traduzidos para as concentrações TA, TC e alumina e os desvios do modelo para os resultados de planta (BOLIQ1).

Resultados traduzidos da corrente BOLIQ1

		F. Alto	F. Médio	F. Baixo
NaOH	kg/h	10,37	8,74	7,44
Na₂CO₃	kg/h	6,75	4,47	5,19
NaAlO₂	kg/h	46,75	41,71	36,81
NaOH/Car	kg/h	13,75	11,58	9,86
NaAlO₂/Car	kg/h	30,22	26,96	23,79
Al₂O₃	kg/h	29,08	25,94	22,90
msol/Car	kg/h	274,00	232,44	210,52
Na₂CO₃ *	kg/h	50,72	43,01	38,84
d 25oC	g/ml	1,23	1,24	1,24
TA final	g/l	228,46	229,12	227,97
TC final	g/l	198,05	205,33	197,53
Al₂O₃ final	g/l	130,99	138,22	134,38
TA real	g/l	230,60	222,40	230,90
TC real	g/l	200,60	200,50	203,20
Al₂O₃ real	g/l	134,90	134,90	137,90
Desvio TA	%	-0,9%	3,0%	-1,3%
Desvio TC	%	-1,3%	2,4%	-2,8%
Desvio Al₂O₃	%	2,9%	-2,5%	2,6%

Observa-se que os desvios das simulações são baixos, variando para o TA entre -1,3 a 3,0% (amplitude de 4,3 %), para o TC entre -2,8 a 2,4% (amplitude 5,2%) e para o Al₂O₃ entre -2,5 a 2,9 (amplitude de 5,4%),

mostrando que o “Modelo da Digestão”, desenvolvido com modelos de operações unitárias do Aspen, pode representar a realidade deste sub-processo em uma planta industrial.

III.4. Simulação da filtração

III.4.1. Objetivo do processo

Os objetivos da filtração são:

- Separar os sólidos do resíduo de bauxita da solução cáustica.
- Recuperar o máximo possível a solução cáustica contida no resíduo.

Este processo possui um ciclo operacional em que a pasta proveniente do processo da digestão é enviada para filtros de pressão em que ocorre a separação do resíduo (sólido) da solução cáustica (fração líquida). O filtrado (licor) é o principal produto deste processo. Após o ciclo da filtração, o resíduo dentro do filtro é lavado com água com baixa concentração alcalina e esta água é misturada com o filtrado causando uma diluição do mesmo.

A eficiência de lavagem é economicamente muito importante para o processo global, pois se o resíduo for descartado com alto teor alcalino é uma perda de matéria prima, e se for necessário adicionar muita água para se ter uma baixa perda pelo resíduo, a diluição do filtrado será alta, sendo necessário

grande consumo de vapor para efetuar a retirada da água em excesso através do subprocesso da evaporação.

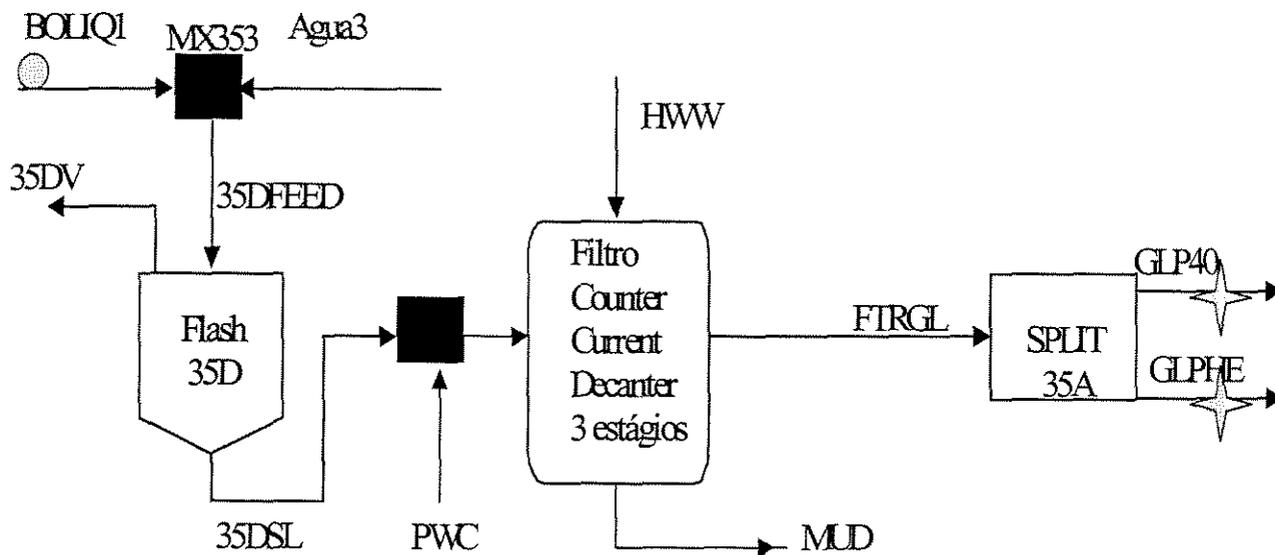


Figura III.2. Fluxograma do subprocesso da filtração com as conexões do modelo gráfico “Flow sheet Simulation” do Aspen. Observa-se que o bloco filtro está sendo simulado utilizando o modelo “Counter Current Decanter” com 3 estágios.

A pasta proveniente da Digestão (BOLIQ1) (Figura III.2) é direcionada para um tanque à pressão atmosférica, onde ocorre uma pequena expansão e uma pequena evaporação (tanque 35D, operação “Flash” do Aspen). Esta pasta é misturada com água de refrigeração dos sistemas de bombeamento PWC e segue para o filtro, onde ocorre a separação dos sólidos (MUD), e da fração líquida FTRGL. A corrente MUD, antes de ser descartada do filtro, é lavada com água (HWW). Os sólidos possuem uma umidade de

45%, então, o restante da água proveniente da corrente HWW segue junto com a fração líquida (filtrado), fazendo parte da composição da corrente FTRGL. A corrente FTRGL se divide em duas, GLP40 e GLPE, para os próximos processos.

III.4.2. Método auxiliar para a simulação

O simulador de filtros do Aspen Plus não apresentou a realidade da planta. O modelo que mais representou o processo de filtros de pressão foi o de lavadores de múltiplos estágios em contra corrente. (LMECC).

As principais entradas de dados para o LMECC são a eficiência de mistura e a relação sólido-líquido na saída do resíduo.

A torta residual de planta possui 45% de fração líquida; deste modo, a relação sólido-líquido foi:

$$\text{Rel. sol-liq} = 45/55 = 0,818$$

Este resultado foi considerado fixo para todos os lavadores.

É importante citar que o modelo do Aspen “single wash”, ou seja, o lavador simples não conseguiu reproduzir os resultados de um Filtro Kelly. Partiu-se para testes empíricos utilizando o modelo de “lavadores de múltiplos estágios”, onde pode-se escolher a quantidade de lavadores em série. Quanto

maior a quantidade de estágios, menor será a perda de licor para a torta; portanto, o desafio foi encontrar o número de estágios que representasse o desempenho dos filtros Kelly, sendo que, o modelo LMECC com 3 estágios conseguiu apresentar uma amplitude que proporcionou uma maior exploração para se obter a relação “eficiência de lavagem da torta” no filtro com a eficiência de mistura em um lavador.

Tem-se, em planta, uma relação entre a quantidade de água de lavagem e os sólidos da alimentação, que possui uma forte correlação com a eficiência de lavagem (perda de solução cáustica pelo resíduo). O desafio desta etapa é correlacionar a eficiência de lavagem do resíduo nos filtros com a eficiência de mistura do modelo do Aspen LMECC, para que o simulador represente este processo.

Foi estudado o período de Outubro de 1998 do processo da filtração da Refinaria de Alumina de Poços de Caldas e os seguintes resultados foram obtidos:

- a) Massa de solução cáustica presente no resíduo após a lavagem com água
- b) Massa de Sólidos na alimentação (ou do resíduo)

Observ. – A massa de sólidos na alimentação do Filtro tem o mesmo valor da massa de sólidos no resíduo, pois foi considerada, neste estudo, uma eficiência de filtração de 100 %.

c) Massa de água para a lavagem do resíduo.

Como, conceitualmente, sabe-se que a quantidade de solução cáustica no resíduo é influenciada pela quantidade de água que lavou o mesmo, foi estudada a correlação entre as seguintes relações:

$$\frac{\text{massa}_{\text{sol. cáustica no resíduo}}}{\text{massa}_{\text{de sólidos no resíduo}}} \cup \frac{\text{massa}_{\text{água de lavagem}}}{\text{massa}_{\text{de sólidos no resíduo}}} \quad (\text{III.47})$$

As relações acima são representadas com as seguintes abreviações :

$$SC/SR \cup AL/SR \quad (\text{III.48})$$

Como resultado, obteve-se uma regressão linear entre as duas razões com um R^2 de 68% como representado na Figura III.3. Considerou-se uma boa correlação, levando-se em conta que são dados industriais.

Como resultado da regressão linear, obteve-se:

$$SC/SR = 0,3253 \cup AL/SR - 1,5224 \quad (\text{III.49})$$

Observa-se, nesta correlação linear, que quanto maior é a massa de água de lavagem por uma mesma massa de resíduo, menor será a massa de solução cáustica proveniente da alimentação no resíduo.

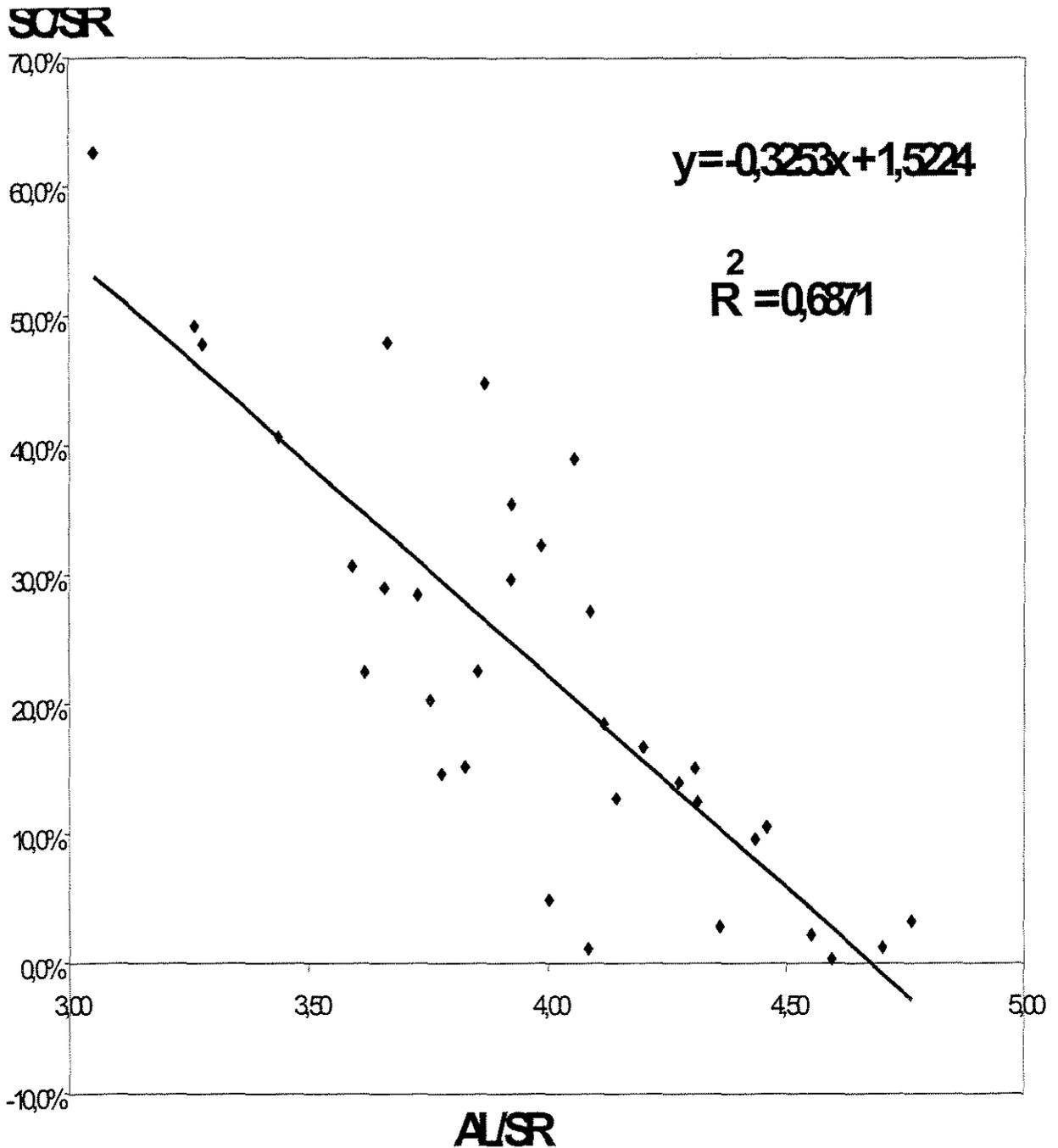


Figura III.3. Gráfico que representa a regressão linear entre SC/SR e AI/SR

Utilizando-se os resultados da simulação da digestão para as condições de fluxo baixo e fluxo alto e 5 situações diferentes de água de

lavagem, foi ajustada a eficiência de mistura do modelo LMECC para que via “Modelo da Filtração” tenha um comportamento que se ajuste à correlação (III.49).

A corrente proveniente da digestão BOLIQ1, para o fluxo baixo, possui uma vazão mássica de sólidos na alimentação do filtro de 24,24 t/h, e esta condição foi testada no “Modelo da Filtração” para 4 vazões mássicas de água de lavagem (49,07 t/h, 58,88 t/h, 78,51t/h e 98,14t/h).

Para o fluxo alto da digestão, com um total de sólidos de 29,81 t/h, foi testada para duas vazões mássicas de água de lavagem (98,14 t/h e 117,77 t/h).

Para cada relação água de lavagem e sólidos no resíduo, utilizando a equação (III.49), foi encontrado um valor de eficiência de mistura, que será uma importante entrada de dados para o modelo do Aspen LMECC para representar um filtro de pressão do processo Bayer.

Na Tabela III.5, tem-se o resultado da simulação do “Modelo da Filtração” para o alto fluxo da digestão e para as vazões mássicas de água de lavagem 98,14 t/h e 117,77 t/h. Na Tabela III.6, têm-se os resultados do fluxo baixo para 4 vazões mássicas de água de lavagem.

No final das tabelas, pode-se observar as razões AL/SR que são obtidas pela entrada de dados e pelos resultados do modelo, obteve-se a relação SC/SR.

Tabela III.5. Teste para fluxo alto na digestão.

água de lavagem (t/h) Eficiência de Mistura	98,14 0,56		117,77 0,85	
	corrente	corrente	corrente	corrente
Elementos (t/h)	MUD	FILTR	MUD	FILTR
Al(OH)3 (s)	2,20		2,20	
Fe2O3 (s)	8,49		8,49	
SiO2 (s)	1,90		1,90	
DSP	17,22		17,22	
Kaolinite	0,00		0,00	
H2O	21,55	727,62	22,93	745,87
NaOH	0,43	30,84	0,22	31,04
Na2CO3	0,28	20,02	0,14	20,15
NaAlO2	2,19	158,27	1,15	159,32
Na+	0,98	70,79	0,51	71,26
AlO2-	1,58	113,88	0,83	114,63
OH-	0,18	13,11	0,10	13,19
CO3--	0,16	11,33	0,08	11,41
Total				
Temp.	84,00	96,60	83,40	
Pressão	87,31	87,31		
AL/SR	3,29		3,95	
Solução cáustica no resíduo	13,04		6,83	
SC/SR	0,44		0,23	

Utilizando-se os resultados do “Modelo da Filtração”, obteve-se um perfil da eficiência de mistura em função da quantidade de água de lavagem pela massa de sólidos no resíduo(SC/SR), fazendo com que o modelo do Aspen LMECC pudesse representar um processo de filtração próximo à realidade da Planta.

Tabela III.6. Teste para fluxo baixo na digestão

água de lavagem (m3/h)	49,07		58,88		78,51		98,14	
Eficiência de Mistura	0,01		0,09		0,44		0,84	
Elementos (t/h)	corrente MUD	corrente FILTR	corrente MUD	corrente FILTR	corrente MUD	corrente FILTR	corrente MUD	corrente FILTR
Al(OH)3 (s)	2,22		2,22		2,22		2,22	
Fe2O3 (s)	6,00		6,00		6,00		6,00	
SiO2 (s)	0,54		0,54		0,54		0,54	
DSP	15,48		15,48		15,48		15,48	
Kaolinite	0,00		0,00		0,00		0,00	
H2O	15,51	527,81	15,88	537,26	17,33	555,43	18,75	573,64
NaOH	0,62	19,30	0,56	19,35	0,36	19,55	0,16	19,75
Na2CO3	0,45	14,05	0,41	14,08	0,26	14,24	0,11	14,38
NaAlO2	3,31	103,61	3,03	103,89	1,93	104,99	0,85	106,07
Na+	1,48	46,24	1,35	46,36	0,86	46,85	0,38	47,33
AlO2-	2,38	74,55	2,18	74,75	1,39	75,54	0,61	76,32
OH-	0,26	8,20	0,24	8,22	0,15	8,31	0,07	8,40
CO3-	0,25	7,95	0,23	7,97	0,15	8,06	0,07	8,14
Total								
Temp.	85,30	97,00	84,71	96,79	83,93	96,37	83,30	95,90
Pressão	87,31	87,31	87,31	87,31	87,31	87,31	87,31	87,31
AL/SR	2,02		2,43		3,24		4,05	
Solução cáustica no resíduo	19,67		18,00		11,48		5,05	
SC/SR	0,81		0,74		0,47		0,21	
t/h água no resíduo	15,29		14,00		8,93		3,93	

A correlação (III.49), demonstrada na Tabela III.7, baseada em resultados de planta, foi a base para o desenvolvimento da relação entre a “eficiência de mistura” e a quantidade de água de lavagem por massa de resíduo (AL/SR).

Com os resultados de planta entre as relações AL/SR e SC/SR, trabalhou-se no modelo LMECC, com o objetivo de encontrar uma eficiência

de mistura para cada relação AL/SR que reproduzisse uma mesma relação SC/SR, observado na Tabela III.7 (correlação teste3).

Tabela III.7. Entrada de dados da eficiência de mistura para o LMECC para que a relação entre AL/SR X SC/SR obedeça à correlação III.49.

Correlação Teste3						
AL/SR	2,02	2,43	3,24	3,29	3,95	4,05
SC/SR	0,81	0,74	0,47	0,44	0,23	0,21
Eficiência de mistura (E)	0,01	0,09	0,44	0,56	0,85	0,84

Correlação Prática $SC/SR = -0,3253 AL/SR + 1,5224$ (III.)
 Correlação Aspen $SC/SR = -0,3106 AL/SR + 1,4668$ (III.)
 Correlação E x AL/SR $E = 0,4411 AL/SR - 0,9306$ (III.)

Comparação entre os desvios das Correlações

AL/SR	SC/SR prática	SC/SR Aspen	Desvio
2,02	0,8653	0,8394	-3,0%
2,43	0,7319	0,712	-2,7%
3,24	0,4684	0,4605	-1,7%
3,29	0,4522	0,4449	-1,6%
3,95	0,2375	0,2399	1,0%
4,05	0,2049	0,2089	1,9%

Este ajuste da eficiência de mistura resultou na correlação (III.51) que é importante na entrada de dados para o modelo, ou seja, como têm-se a quantidade de água de lavagem e a quantidade de sólidos processado pelos filtros, que é a relação AL/SR, este valor é utilizado na equação (III.51), para se obter a eficiência de mistura, que é uma fundamental entrada de dados para que o modelo LMECC represente o comportamento dos Filtros Kelly.

Para poder se trabalhar com o modelo da filtração, como entrada de dados, será necessária a eficiência de mistura para simular os filtros e, como na corrente de alimentação BOLIQ1 se conhece a massa de sólidos no resíduo e outra entrada de dados será a massa de água de lavagem, utilizando a correlação (III.51), obtém-se a eficiência de mistura que será uma importante entrada de dados para a simulação do “Modelo da Filtração”.

III.4.3. Simulação

Como na simulação da digestão, o modelo da filtração foi testado para 3 condições de operação da refinaria:

- a) Fluxo Alto
- b) Fluxo Médio
- c) Fluxo Baixo

As correntes que compõem a entrada de dados deste modelo BOLIQ1, Água³ e HWW, já traduzidas para o Aspen, encontram-se na Tabela III.8.

Para a corrente PWC a uma temperatura de 80°C, que possui apenas água em sua composição, as entradas de dados foram:

Fluxo Baixo = 12,80 t/h

Fluxo Médio = 15,63 t/h

Fluxo Alto = 9,30 t/h

A temperatura de saída do Bloco “Flash” 35D foi fixa em todas as simulações em 98°C a uma pressão de 87,31 kPa.

Tabela III.8. Entrada de dados das correntes de alimentação

Elementos	corrente unidade	13/12/1998 Fluxo baixo			27/01/1999 Fluxo médio			30/07/1999 Fluxo alto		
		BOLIQ1	AMIDO	WW	BOLIQ1	AMIDO	WW	BOLIQ1	AMIDO	WW
Al(OH)3 (s)	t/h	3,85			6,34			2,58		
Fe2O3 (s)	t/h	9,55			11,00			10,79		
SiO2 (s)	t/h	1,54			2,40			1,17		
DSP	t/h	11,57			11,06			15,17		
Kaolinite	t/h	0,00			0,00			0,00		
H2O	t/h	507,90	1,05	91,59	546,48	1,05	95,64	587,30	1,05	90,60
NaOH	t/h	22,71	0,10	0,86	25,40	0,10	0,92	27,04	0,10	1,33
Na2CO3	t/h	14,09	0,03	0,06	12,34	0,03	0,08	16,74	0,03	0,25
NaAlO2	t/h	111,62	0,15	0,78	119,85	0,15	0,91	135,91	0,15	1,65
Na+	t/h	50,45	0,11	0,74	53,56	0,11	0,82	60,92	0,11	1,33
AlO2-	t/h	80,31	0,11	0,56	86,24	0,11	0,65	97,79	0,11	1,19
OH-	t/h	9,65	0,04	0,37	10,79	0,04	0,39	11,49	0,04	0,56
CO3-	t/h	7,98	0,02	0,04	6,99	0,02	0,04	9,48	0,02	0,14
Temperatura	oC	100,3	75	86	100,3	75	86	100,3	75	86
Pressão	kPa	87,31	87,31	87,31	87,31	87,31	87,31	87,31	87,31	87,31

Como observado na Tabela III.8, a quantidade total de sólidos da alimentação para cada simulação foi:

- a) Fluxo Baixo = 26,51 t/h
- b) Fluxo Médio = 30,80 t/h
- c) Fluxo Alto = 29,71 t/h

A massa de água de lavagem para cada condição foi:

- d) Fluxo Baixo = 91,59 t/h

e) Fluxo Médio = 95,64 t/h

f) Fluxo Alto = 90,60 t/h

A relação água de lavagem / sólidos (AL/SR) para cada condição será:

g) $d/a = 3,45$

h) $e/b = 3,11$

i) $f/c = 3,05$

Utilizando-se os dados dos itens g, h e i (AL/SR para cada condição testada), obtém-se a eficiência de mistura que será uma entrada de dados para o modelo do Aspen LMECC.

A eficiência de mistura para cada condição foi:

Fluxo Baixo = 59,6%

Fluxo Médio = 44,1 %

Fluxo Alto = 41,5 %

Para esta simulação, a corrente testada para a validação do modelo foi o filtrado do processo. Os resultados das três simulações encontram-se na

Tabela III.9 e a comparação entre as concentrações traduzidas do modelo para a linguagem de planta está na Tabela III.10.

Tabela III.9. Resultados da simulação da corrente FTRGL.

	Teste 30/12/98	Teste 27/01/99	Teste 30/07/98
Elementos			
Al(OH)3 (s)			
Fe2O3 (s)			
SiO2 (s)			
DSP			
Kaolinite			
H2O	593,98	636,93	667,60
NaOH	23,24	25,80	27,83
Na2CO3	13,98	12,19	16,69
NaAlO2	110,83	118,39	134,98
Na+	50,49	53,32	61,08
AlO2-	79,74	85,18	97,12
OH-	9,88	10,97	11,83
CO3--	7,91	6,90	9,45
Total			
Temperatura	96,75	96,75	96,75
Pressão	87,31	87,31	87,31

Tabela III.10. Tradução dos resultados do modelo para dados de planta

Corrente FTRGL				
	UNIDADE	Teste 13/12/98	Teste 27/01/99	Teste 30/07/99
NaOH	kg/h	23,24	25,80	27,83
Na2CO3	kg/h	13,98	12,19	16,69
NaAlO2	kg/h	110,83	118,39	134,98
NaOH/Car	kg/h	30,79	34,19	36,87
NaAlO2/Car	kg/h	71,63	76,52	87,24
Al2O3	kg/h	68,93	73,63	83,95
msol/Car	kg/h	710,38	759,84	808,40
Na2CO3 *	kg/h	116,40	122,91	140,80
d 25oC	g/ml	1,20	1,20	1,22
TA final	g/l	197,36	194,46	212,59
TC final	g/l	173,66	175,17	187,39
Al2O3 final	g/l	116,88	116,50	126,75
TA real	g/l	202,00	199,00	217,00
TC real	g/l	177,70	179,00	192,00
Al2O3 real	g/l	116,30	117,50	126,30
Desvio TA	%	-2,3%	-2,3%	-2,0%
Desvio TC	%	-2,3%	-2,1%	-2,4%
DesvioAl2O3	%	-0,5%	0,8%	-0,4%

O “Modelo da Filtração” apresenta desvios de resultados entre planta e modelo, para o TA entre $-2,0\%$ a $-2,3\%$ (amplitude de $0,3\%$), para o TC entre $-2,1\%$ a $-2,4\%$ (amplitude de $0,3\%$) e para a Al_2O_3 entre $-0,5\%$ a $0,8\%$ (amplitude de $1,3\%$). Este modelo apresenta uma grande precisão, pois além de baixos desvios, a amplitude entre os desvios para diferentes condições de simulação foram muito baixos, concluindo que os modelos do Aspen e o método auxiliar discutido nesta seção aproximam-se da realidade do processo considerando a operação da filtração, validando também o método auxiliar para a obtenção da eficiência de mistura dos lavadores de contra corrente.

III.5. Simulação da troca térmica

III.5.1. Objetivo

O subprocesso da troca térmica tem como objetivo resfriar o filtrado da filtração, que é uma solução cáustica rica em aluminato (corrente GLP40) e pré aquecer a solução cáustica pobre em aluminato que vai para a digestão (corrente 42ALQQ).

O resfriamento que ocorre nos tanques de “flash” (F-alto, F-médio e F-baixo) é importante para o próximo subprocesso, onde a redução de temperatura está diretamente ligada ao rendimento da reação da precipitação. Como para digestão é necessário aquecer a solução cáustica, a corrente de solução cáustica pobre em aluminato é pré-aquecida absorvendo o calor de condensação do vapor proveniente dos tanques de “flash”, passando pelos aquecedores casco e tubo na Figura III.4 representado pelo conjunto CA-HA, CM-HM e CB-HB. A evaporação, neste processo, é importante para disponibilizar uma maior vazão de água de lavagem nos filtros, afim de manter o balanço de água na planta.

O fluxograma deste sub-processo, seguindo as conexões dos modelos do Aspen através do método simulação por fluxograma (“flowsheet simulation”), é:

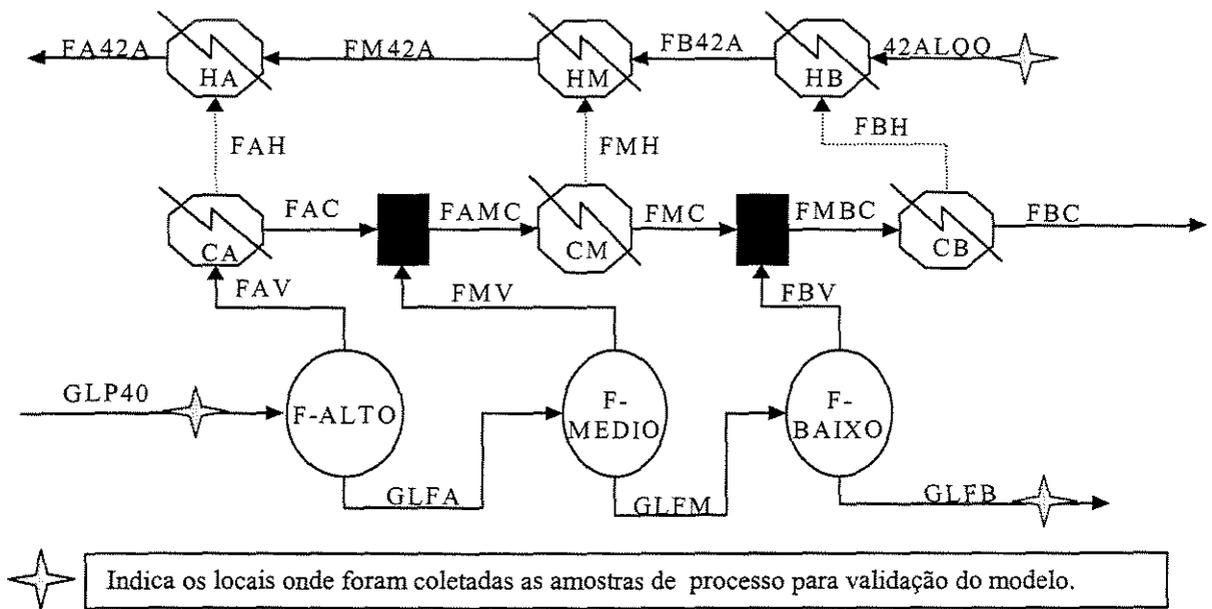


Figura III.4. Subprocesso da Troca Térmica

III.5.2. Simulação

Como observado na Figura III.4, tem-se a representação do subprocesso da troca térmica de acordo com a construção do modelo utilizando o método “Aspen flow sheet simulation”.

Foram testadas três condições operacionais relacionadas à corrente GLP40 :

- fluxo alto
- fluxo médio
- fluxo baixo

A entrada de dados para esta simulação foi baseada em duas correntes, GLP40 e 42ALQQ. Os dados da corrente GLP40 são demonstrados na Tabela III.11.

Tabela III.11. Entrada de dados da Corrente GLP40 para as três condições testadas e as temperaturas para cada teste.

		710 m3/h	640 m3/h	610 m3/h
NaOH	kg/h	31,34	29,20	27,85
Na2CO3	kg/h	17,26	16,43	14,95
NaAlO2	kg/h	130,94	126,88	116,90
NaOH/Car	kg/h	41,52	38,69	36,90
NaAlO2/Car	kg/h	84,63	82,01	75,56
Al2O3	kg/h	81,44	78,91	72,71
msol/Car	kg/h	845,18	753,89	714,01
Na2CO3 *	kg/h	143,41	137,13	127,41
d 25oC	g/ml	1,21	1,23	1,22
TA final	g/l	205,35	223,66	218,36
TC final	g/l	180,64	196,86	192,74
Al2O3 final	g/l	116,61	128,71	124,61
TA real	g/l	205,3	223,6	218,3
TC real	g/l	180,6	196,8	192,7
Al2O3 real	g/l	116,6	128,7	124,6
Erro TA		0%	0%	0%
Erro TC		0%	0%	0%
Erro Al2O3		0%	0%	0%

condições	GLP40	FA	FM	FB
Alto	94	92	87	84
Médio	93	91	86	83
Baixo	95	92	87	83

A entrada de dados da corrente 42ALQQ pouco mudou para a três condições testadas do processo, como pode-se observar na Tabela III.12, embora se tenha diferentes fluxos passando pelos tanques de “flash” (corrente GLP40).

Os resultados para a validação do “Modelo da troca térmica” foram baseados na corrente GLFB, onde os resultados do modelo foram comparados com as amostragens e análises da planta.

Tabela III.12 – Entrada de dados da corrente 42ALQQ para cada vazão pela corrente GLP40.

entrada de dados da corrente 42ALQQ				
elementos	unidade	710	640	615
NaOH	kg/h	33,15	33,04	32,71
Na ₂ CO ₃	kg/h	9,75	10,18	10,44
NaAlO ₂	kg/h	48,32	48,99	48,53
NaOH/Car	kg/h	43,93	43,77	43,34
NaAlO ₂ /Car	kg/h	31,23	31,67	31,37
Al ₂ O ₃	kg/h	30,06	30,47	30,19
msol/Car	kg/h	438,95	439,46	439,42
Na ₂ CO ₃ *	kg/h	84,91	85,62	85,15
d 25oC	g/ml	1,22	1,22	1,22
TA final	g/l	235,08	237,17	235,57
TC final	g/l	208,08	208,97	206,68
Al ₂ O ₃ final	g/l	83,21	84,41	83,51

Observa-se na Tabela III.13, que o “Modelo da Troca Térmica”, que é um conjunto dos modelos dos Aspen sobre tanques de “flash”, misturadores, condensadores e aquecedores apresentou desvios dos valores reais para o TA entre -1,1% a 2,6% (amplitude de 3,7%), para o TC entre -1,1% a 3,1% (amplitude de 4,2%) e para a Al₂O₃ entre -2,8% a 1,1% (amplitude 3,9%), demonstrando uma boa capacidade de representar a realidade. Observa-se, que, para uma baixa vazão (615 m³/h), os desvios aumentaram.

Tabela III.13 – Resultado da simulação do sub-processo troca térmica para 3 diferentes situações de Processo. A corrente avaliada é GLFB.

Resultado da Simulação da troca térmica		Condições testadas		
		710	640	615
NaOH	kg/h	31,34	29,20	27,85
Na ₂ CO ₃	kg/h	17,26	16,44	14,95
NaAlO ₂	kg/h	130,94	126,88	116,90
NaOH/Car	kg/h	41,53	38,69	36,90
NaAlO ₂ /Car	kg/h	84,63	82,01	75,56
Al ₂ O ₃	kg/h	81,44	78,91	72,71
msol/Car	kg/h	832,03	742,60	700,88
Na ₂ CO ₃ *	kg/h	143,42	137,13	127,41
d 25oC	g/ml	1,21	1,23	1,23
TA final	g/l	209,29	227,86	223,37
TC final	g/l	184,10	200,55	197,17
Al ₂ O ₃ final	g/l	118,84	131,12	127,47
TA real	g/l	210	230,4	217,7
TC real	g/l	185,3	202,8	191,3
Al ₂ O ₃ real	g/l	118,8	132,6	124
Desvio TA	%	-0,3%	-1,1%	2,6%
Desvio TC	%	-0,6%	-1,1%	3,1%
Desvio Al ₂ O ₃	%	0,0%	1,1%	-2,8%

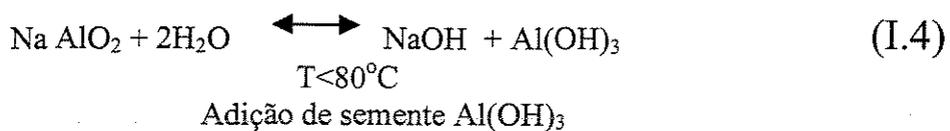
III.6. Simulação da precipitação

III.6.1. Objetivo do processo

O processo da precipitação tem como objetivo promover a reação química entre o íon aluminato e a água formando o hidróxido de alumínio, principal produto do processo Bayer.

O deslocamento do equilíbrio desta reação necessita de baixas temperaturas a pressões atmosféricas. Contudo, para que esta reação ocorra em tempo viavelmente econômico, é necessário que a solução esteja supersaturada em aluminato de sódio que e a mesma seja misturada com semente do próprio hidróxido de alumínio, para promover a reação de aluminato para o hidróxido, que ocorrerá na superfície da semente adicionada. Defini-se como processo de precipitação por aglomeração de semente aquela em que as reações que ocorrem na superfície definirão a característica granulométrica dos aglomerados.

A reação é:



Para que esta reação ocorra, são necessárias temperaturas menores que 80 °C e a adição de semente de hidróxido de alumínio para acelerar a reação, cujos produtos são aglomerados de cristais de hidróxido de alumínio.

Esta reação ocorre nos reatores que chamamos de precipitadores.

A construção do “modelo da precipitação” utiliza os seguintes modelos do Aspen:

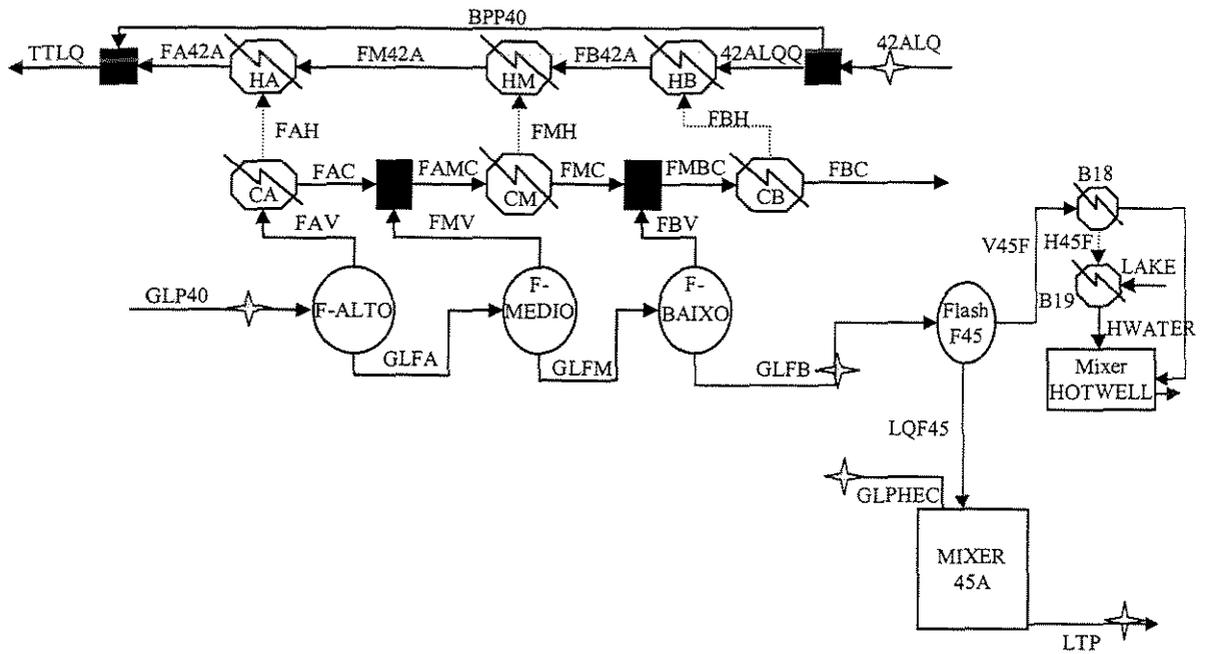
- a) Reator Estequiométrico – representa os precipitadores.
- b) Lavadores de Múltiplo Estágio de contra corrente com 2 estágios – Apresenta o processo de decantação do produto.
- c) Tanque de “flash” e trocadores de calor, que representam o condensador barométrico, cujo objetivo é o ajuste da temperatura de alimentação.
- d) Lavador simples que representa um filtro que separa o hidróxido de alumínio da solução cáustica.

Foi necessário dividir o processo em duas fronteiras:

- a) etapa de ajuste da temperatura de alimentação dos precipitadores.
- b) etapa da precipitação.

III.6.1.1. Modelo de alimentação da precipitação

O fluxograma desta etapa está detalhado na Figura III.5.



★ Indica os locais onde foram coletadas as amostras de processo para validação

Figura III.5. Representa o fluxograma da etapa de ajuste da temperatura de alimentação da precipitação com os modelos do Aspen, representados pelo simulação por fluxograma “flowsheet simulation”.

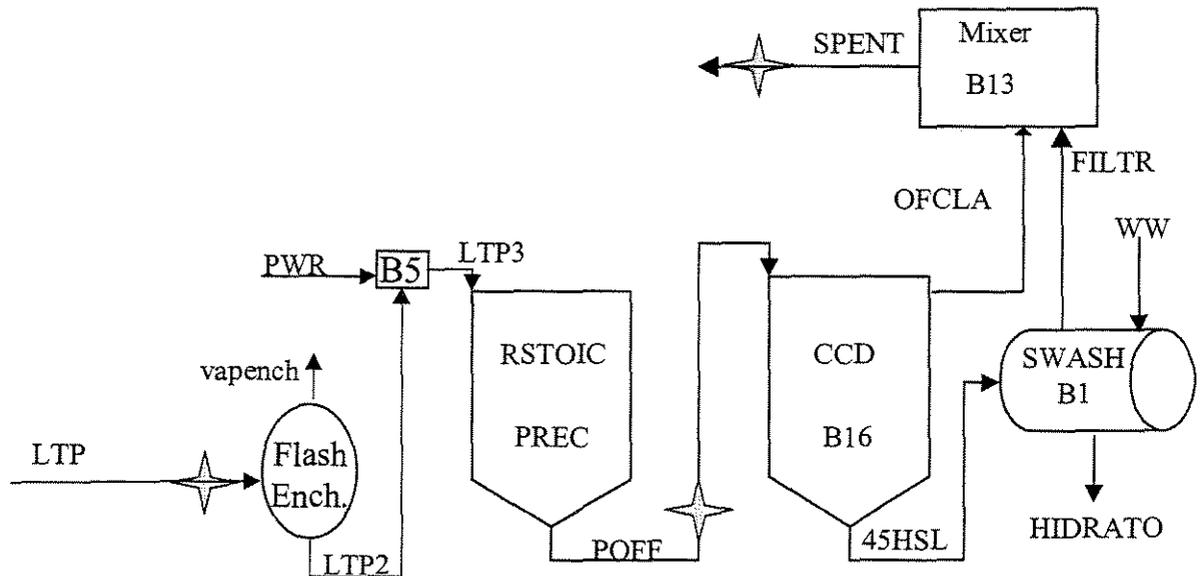
A corrente GLFB passa por um tanque de Flash onde o vapor deste (V45F) é condensado em um Condensador (B18) que libera a energia de condensação para um aquecedor que aquece a água de resfriamento (corrente LAKE aquecida no B19).

A solução cáustica resfriada LQF45 é misturada com a corrente GLPHEC que também é uma solução cáustica fria, ajustando, deste modo, a temperatura da corrente LTP. Na Figura III.5, observa-se os pontos amostrados identificados pelo símbolo estrela.

A necessidade de divisão do modelo da Precipitação em duas etapas é devido ao fato de não termos a medição da corrente GLFB, sendo necessário utilizar o “modelo da troca térmica” para prever esta vazão . Também não se tem a temperatura e/ou pressão do bloco “flash” F45, mas é medido a temperatura do bloco “mixer 45”; portanto, foi necessário alterar a temperatura do “flash” até atingir a temperatura do tanque 45A, para se ter uma boa estimativa da evaporação deste bloco e garantir uma boa estimativa das concentrações finais da corrente LTP para validar este modelo.

Como pode ser observado, o vapor do bloco F45 é condensado em um condensador e a energia liberada aquece a corrente Lake que representa uma corrente de água que resfria o vapor do tanque de “flash”.

III.6.1.2. Modelo da precipitação



✦ Indica os locais onde foram coletadas as amostras de processo para validação

Figura III.6. Representa o processo da Precipitação, utilizando os modelos pelo método “Flowsheet Simulation” do Aspen.

O modelo do subprocesso da precipitação é representado pela Figura III.6. Neste subprocesso, os precipitadores são tanques abertos e operam à pressão atmosférica, porém, na etapa de enchimento destes tanques, observa-se uma grande geração de vapor e após o enchimento deste processo observa-se, em planta, através de medições de temperatura, que o líquido após o enchimento possui uma temperatura 5 °C abaixo da de alimentação. Para se representar este fenômeno, foi incluído o bloco “Flash Ench”, que representará a evaporação que ocorre no enchimento do tanque reator

precipitador. A corrente PWR representa uma diluição com água que ocorre no processo através das águas de refrigeração dos sistemas de bombeamento.

No reator estequimétrico “PREC”, ocorre a reação (II.64). O componente chave é o íon aluminato e a eficiência da reação foi introduzida para se ter uma produção de hidróxido de alumínio igual à proporção em massa que foi digerida na digestão.

Como produto do reator PREC, tem-se uma mistura sólido-líquido. O bloco CCD B16 representa a separação por decantação do hidróxido de alumínio na forma cristalina da solução cáustica após o precipitador; o sólido é encaminhado para filtração e lavagem. O transbordo do bloco CCD B16 e o filtrado misturam-se no tanque B13.

Valores de concentrações de TA, TC e Al_2O_3 abaixo dos valores de planta no bloco B13, foram encontrados demonstrando que entre o levantamento de todas as correntes de planta e a definição dos fenômenos que ocorrem no processo, tem-se uma saída de água adicional que não foi possível explicar pelo modelo. Foi, então, necessário incluir um fator na corrente de água de lavagem do filtro SWASH B1 de 0,061, ou seja, reduzindo a vazão de água de lavagem para 6% da vazão total, para que a corrente SPENT apresente valores próximos à realidade. Nos símbolos estrela estão

representados os pontos de amostragem para a entrada de dados e para a validação do modelo pela corrente SPENT.

III.6.2. Simulação do modelo de alimentação da precipitação

Para a validação deste modelo, foram coletadas em planta duas condições operacionais para diferentes produções na Refinaria. Como o tempo de residência nos Precipitadores é em torno de 30 horas, não foi possível coleta de amostras que representassem períodos do processo em menos de 24 horas. Portanto, para a simulação, foram utilizados dados que representaram a média mensal dos meses de Fevereiro e Março de 1999.

As entradas de dados para a simulação foram (Tabelas III.14 e III.15):

Tabela III.14. Entrada de dados das respectivas correntes

		Fevereiro 1999		Março 1999	
Elementos	Unidade	GLPHE	GLP40	GLPHE	GLP40
H ₂ O	t/h	75,14	504,81	67,44	529,90
NaOH	t/h	3,21	21,56	2,88	22,60
Na ₂ CO ₃	t/h	1,57	10,53	1,41	11,05
NaAlO ₂	t/h	13,98	93,95	12,66	99,44
Temperatura	oC	66,00	93,00	66,50	93,30

Tabela III.15. Entrada de dados – Temperaturas

	FA	FM	FM	HA	HM	HB
Fevereiro 1999	91,00	86,00	84,00	78,00	75,00	68,00
Março 1999	91,00	86,00	84,50	78,00	75,00	68,00

A entrada de dados da corrente 42ALQQ foi a mesma da simulação para um fluxo de 640 m³/h, que se encontra na Tabela III.12.

A corrente Lake foi assumida para as duas simulações com uma massa de 70 t/h a uma temperatura de 25 °C . A temperatura do condensador B18 foi a mesma temperatura do Flash F45 e com sua saída somente na fração de líquido e a temperatura do aquecedor B19 com 56 °C.

Foi feito um teste de sensibilidade no bloco F45 para obter a temperatura de sua corrente de saída que, misturada com a corrente GLPHEC, resulta na corrente LTP que é conhecida. Deste modo, como se tem a temperatura de alimentação do tanque de “flash”, é possível simular a evaporação que ocorre neste equipamento.

Os resultados desta simulação se basearam na corrente LTP. Como se tem as temperaturas da corrente LTP, GLFB(temperatura do bloco FB) e GLPHE, foi feito um teste de sensibilidade para se obter a temperatura do bloco F45.

Os resultados de temperatura do bloco F45 foram:

Fevereiro de 1999 - temperatura de 82 °C

Março de 1999 - temperatura de 81,6 °C.

Os resultados da corrente LTP foram (Tabelas III.16 e III.17):

Tabela III.16. Resultado baseado na composição dos elementos.

elementos	unidades	Corrente LTP	
		Fevereiro 1999	Março 1999
H ₂ O	t/h	565,85	583,19
NaOH	t/h	24,76	25,48
Na ₂ CO ₃	t/h	12,10	12,46
NaAlO ₂	t/h	107,93	112,09
Temperatura	oC	79,90	79,90

Tabela III.17. Resultados finais da corrente LTP comparando-se as concentrações geradas pelo modelo e as reais.

		Fevereiro 1999	Março 1999
NaOH	kg/h	24,8	25,5
Na ₂ CO ₃	kg/h	12,1	12,5
NaAlO ₂	kg/h	107,9	112,1
NaOH/Car	kg/h	32,8	33,8
NaAlO ₂ /Car	kg/h	69,8	72,5
Al ₂ O ₃	kg/h	67,1	69,7
msol/Car	kg/h	680,5	701,9
Na ₂ CO ₃ *	kg/h	114,7	118,7
d 25oC	g/ml	1,2	1,2
TA final	g/l	204,0	204,9
TC final	g/l	182,5	183,4
Al ₂ O ₃ final	g/l	119,4	120,4
TA real	g/l	202,2	205,7
TC real	g/l	181,5	184,9
Al ₂ O ₃ real	g/l	118,6	120,9
Erro TA		0,9%	-0,4%
Erro TC		0,5%	-0,8%
Erro Al ₂ O ₃		-0,7%	0,4%

De acordo com os resultados da Tabela III.17 , observa-se que o “modelo de alimentação da precipitação” possui baixos desvios dos valores reais de concentrações, todos abaixo de 1% e também com amplitudes menores que 1,3%, mostrando uma grande precisão deste modelo.

III.6.3. Simulação da precipitação

Esta etapa inicia-se pela corrente LTP, sendo esta a principal entrada de dados de acordo com a Tabela III.18:

Tabela III.18. Entrada de dados da corrente LTP.

		Fev.99	Mar.99
H ₂ O	t/h	610,88	588,12
NaOH	t/h	26,68	26,12
Na ₂ CO ₃	t/h	12,56	12,15
NaAlO ₂	t/h	115,71	113,54
Temp.	oC	79,90	79,90

O bloco CCD B16 representa o processo de classificação dos cristais, neste modelo apenas apresentado como um separador líquido- sólido com as principais entrada de dados:

- a) Representa lavadores de 3 estágios
- b) A relação sólido-líquido da corrente POFF é 0,9
- c) A eficiência de mistura considerada foi de 82% .

As correntes, que em sua composição possuem somente H₂O, são:

PWR – 9,4 t/h (Fevereiro de 1999)

7,3 t/h (Março de 1999)

WW - 2 t/h (Fevereiro de 1999 e Março de 1999)

Os dados de entrada para o bloco SWASH B1, “modelo de lavador simples”, foram:

a) Relação sólido-líquido da corrente HIDRATO é 0,05

b) Eficiência de mistura de 100%.

A eficiência da reação dos precipitadores para as duas condições testadas, mantendo o equilíbrio com a quantidade de hidróxido de alumínio reagido na digestão, foi de:

a) Fevereiro de 1999 – Eficiência de 42,4%

b) Março de 1999 – Eficiência de 42,7%

Os resultados dos componentes da corrente SPENT são mostrados na Tabela III.19.

Tabela III.19. Resultados dos componentes da corrente SPENT

Elementos da Corrente SPENT			
Elementos	unidades	Fevereiro 1999	Março 1999
H ₂ O	t/h	597,60	575,37
NaOH	t/h	50,55	49,67
Na ₂ CO ₃	t/h	12,53	12,11
NaAlO ₂	t/h	66,39	64,88
Temperatura	oC	67,10	67,00

De acordo com os resultados apresentados na Tabela III.20, o modelo da precipitação também apresenta baixos desvios quando se compara com as concentrações: para o TA entre -1,6% a -1,7% (amplitude de 0,1%), para TC entre -1,4% a -1,7% (amplitude 0,3%) e para Al₂O₃ entre 0,6% a 2,4% (amplitude de 1,8%). Conclui-se que este modelo pode representar o balanço de água e de componentes do processo real, uma vez que a amplitude

mostra uma grande precisão entre o maior e o menor desvio para diferentes simulações.

Tabela III.20. Resultados da corrente SPENT comparando as concentrações reais e as do modelo.

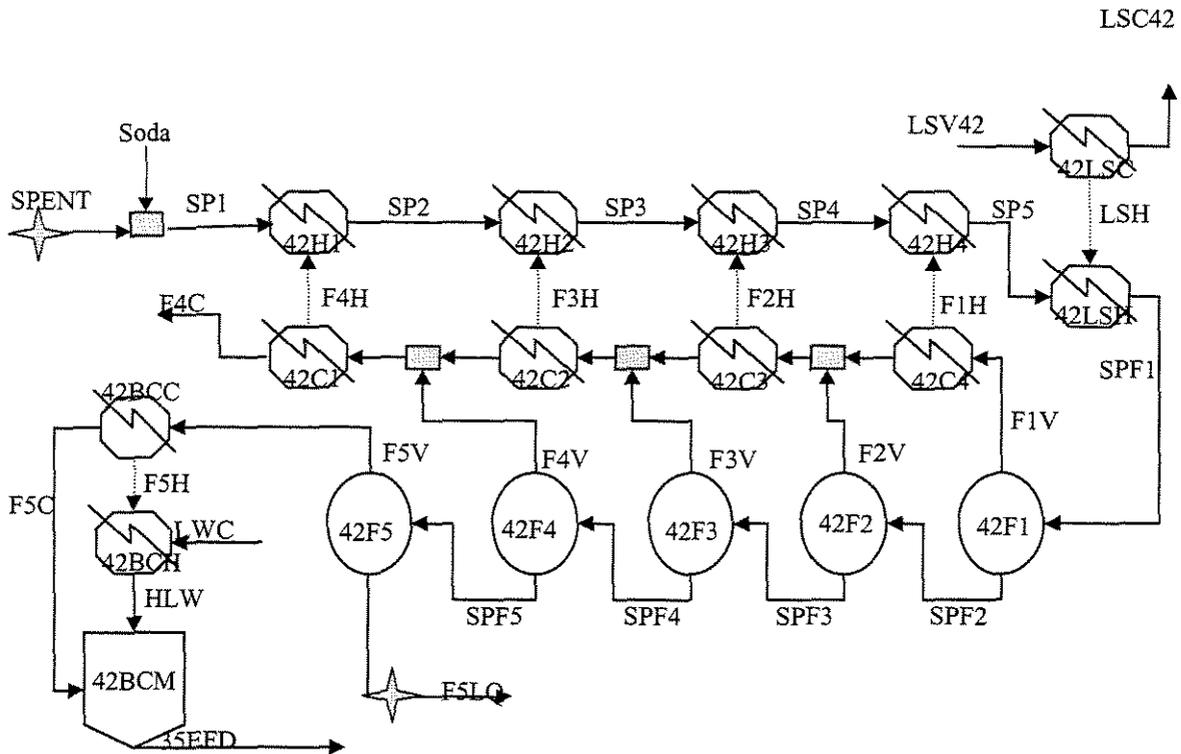
	unidades	Fevereiro 1999	Março 1999
NaOH	kg/h	50,55	49,67
Na ₂ CO ₃	kg/h	12,53	12,11
NaAlO ₂	kg/h	66,39	64,88
NaOH/Car	kg/h	66,98	65,82
NaAlO ₂ /Car	kg/h	42,91	41,94
Al ₂ O ₃	kg/h	41,29	40,35
msol/Car	kg/h	720,02	695,24
Na ₂ CO ₃ *	kg/h	122,42	119,87
d 25oC	g/ml	1,18	1,19
TA final	g/l	201,08	204,42
TC final	g/l	180,51	183,76
Al ₂ O ₃ final	g/l	67,82	68,82
TA real	g/l	204,3	208
TC real	g/l	183	186,9
Al ₂ O ₃ real	g/l	68,2	70,5
Desvio TA	%	-1,6%	-1,7%
Desvio TC	%	-1,4%	-1,7%
Desvio Al ₂ O ₃	%	0,6%	2,4%

III.7. Simulação da evaporação

III.7.1. Objetivo do processo

O processo da evaporação tem como objetivo principal retirar a água em excesso contida na solução cáustica para manter o equilíbrio volumétrico da Refinaria e também corrigir a concentração de soda cáustica da solução cáustica que precede o processo da Digestão. O ajuste da concentração cáustica é medido em planta pelo TC (total cáustico). Quando a

retirada de água do processo não é suficiente para ajustar o TC, então, adiciona-se soda cáustica em solução a 50 % em massa. O processo pode ser representado pelo fluxograma da Figura III.7.



★ Indica os locais onde foram coletadas as amostras de processo para validação

Figura III.7. Representa o processo da evaporação, com os modelos interligados do Aspen, utilizando o método de simulação por fluxograma “flowsheet simulation”.

Este processo recebe a solução cáustica com baixa concentração de soda cáustica e aluminato de sódio (corrente SPENT). Esta solução é aquecida em trocadores de calor casco e tubo, aproveitando a energia de

condensação do vapor dos tanques de “flash”. A temperatura final é ajustada por vapor vivo para promover a evaporação necessária. Esta evaporação acontece em 5 estágios de “flash”, com os 4 primeiros estágios enviando o vapor da expansão para os trocadores de calor, sendo o vapor do último estágio condensado em um sistema de resfriamento de vapor com água (corrente água de resfriamento, LWC). O produto final deste processo, a corrente F5LQ, deve possuir uma quantidade mínima de NaOH para promover a reação na digestão de acordo com a estequiometria para o próximo processo. Quando a evaporação não é suficiente para manter a quantidade mínima de NaOH, uma solução a 50% de soda cáustica é adicionada ao processo.

Os modelos no Aspen utilizados para construir o “modelo da evaporação” foram:

- a) Aquecedor – representa a fase de aquecimento do trocador de calor aproveitando a energia de condensação do vapor.
- b) Condensador – representa a condensação do Trocador casco e tubo e fornece a energia de condensação para aquecer a solução cáustica.
- c) Tanques de “flash” - Ocorre a expansão e o equilíbrio líquido - vapor é gerado.
- d) Misturadores.

III.7.2. Simulação

Este processo, pelas suas simplicidade e facilidade de amostragem e coleta de dados, possibilitou executar testes em duas unidades, totalizando 5 diferentes condições operacionais no que diz respeito à corrente SPENT.

As vazões da corrente SPENT e a massa de vapor vivo para a corrente LSV42, respectivamente, simuladas foram:

- a) 334 m³/h e 15,5 t/h
- b) 362 m³/h e 15 t/h
- c) 344 m³/h e 15,5 t/h
- d) 374 m³/h e 15,5 t/h
- e) 396 m³/h e 15,5 t/h

As Tabelas III.20, III.21 e III.22 apresentam a entrada de dados para efetuar a simulação:

Tabela III.20. Entrada de dados da composição em massa da corrente Spent.

Condições testadas						
Elementos	Unidade	334 Unidade 1	344 Unidade 1	362 Unidade 2	374 Unidade 1	396 Unidade 2
H2O	t/h	319,94	329,52	345,54	357,38	377,93
NaOH	t/h	26,74	27,51	28,88	31,99	33,83
Na2CO3	t/h	9,45	8,66	10,22	8,46	8,94
NaAlO2	t/h	38,18	39,29	41,24	43,08	45,55
Temperatura	oC	64	63	65	65	65

Tabela III.21. Entrada de dados das temperaturas dos aquecedores.

Temperaturas dos Aquecedores							
Condições	421H1	421H2	421H3	421H4	421LSC	421LSH	42BCH
334	75,00	87	95	100	140	123	63,8
344	75,00	87	95	100	140	123	63,8
362	73,00	86	93	104	140	121	63,8
374	75,00	87	95	100	140	123	63,8
396	73,00	86	94	104	140	121	63,8

Tabela III.22 . Dados de entrada das temperaturas dos tanques de “*flash*”.

Temperaturas dos Aquecedores					
Condições	421F1	421F2	421F3	421F4	421F5
334	114	106	95	85	66
344	114	106	95	84	65
362	115	107	95	83	64
374	114	106	95	85	65
396	115	107	95	83	64

Em todos os testes não se teve a adição da solução de soda a 50%.

As correntes LWC para cada condição testada foram:

- a) 334 m³/h – 211 m³/h
- b) 344 m³/h – 219 m³/h
- c) 362 m³/h – 255 m³/h
- d) 374 m³/h – 224 m³/h
- e) 396 m³/h – 290 m³/h

Os resultados em massa da corrente F5LQ para cada condição testada encontram-se na Tabela III.23.

Tabela III.23. Resultados da simulação, componentes em massa da corrente F5LQ.

Resultados corrente F5LQ						
Elementos	Unidade	334	344	362	374	396
		Unidade 1	Unidade 1	Unidade 2	Unidade 1	Unidade 2
H2O	t/h	287,01	295,08	310,11	320,02	339,18
Na+	t/h	30,17	30,58	32,59	34,13	36,09
AlO2-	t/h	27,47	28,27	29,67	30,99	32,78
OH-	t/h	11,36	11,69	12,27	13,60	14,38
CO3--	t/h	5,35	4,90	5,78	4,79	5,06

Através do método do Capítulo III.2, os resultados do Aspen de forma iônica para a base de concentrações da solução cáustica são traduzidos, obtendo-se os desvios deste modelo, que são demonstrados na Tabela III.24.

Tabela III.24. Resultados da simulação da corrente F5LQ. Valida-se o modelo. Compara-se o TA, TC e Al2O3 calculados pelo modelo, traduzidos e comparados com resultados reais de planta.

Fluxos em metros cúbicos por hora						
		334	344	362	374	396
NaOH	kg/h	26,73	27,51	28,88	31,99	33,83
Na2CO3	kg/h	9,45	8,66	10,22	8,46	8,94
NaAlO2	kg/h	38,18	39,29	41,24	43,08	45,55
NaOH/Car	kg/h	35,42	36,45	38,26	42,38	44,82
NaAlO2/Car	kg/h	24,68	25,40	26,65	27,84	29,44
Al2O3	kg/h	23,75	24,44	25,65	26,79	28,33
msol/Car	kg/h	356,55	365,59	385,24	398,70	422,39
Na2CO3 *	kg/h	69,54	70,51	75,13	78,68	83,21
d 25oC	g/ml	1,22	1,21	1,22	1,22	1,22
TA final	g/l	237,09	234,03	237,06	240,46	239,94
TC final	g/l	204,87	205,28	204,82	214,62	214,14
Al2O3 final	g/l	80,95	81,11	80,93	81,88	81,70
TA real	g/l	236,2	236	235,7	238,4	239,8
TC real	g/l	207,1	207	206,6	210,5	212,9
Al2O3 real	g/l	82,4	81,8	82,2	82,2	82,8
Erro TA		0,4%	-0,8%	0,6%	0,9%	0,1%
Erro TC		-1,1%	-0,8%	-0,9%	2,0%	0,6%
Erro Al2O3		1,8%	0,8%	1,5%	0,4%	1,3%

Pode-se observar que, para diferentes condições testadas, o “modelo da evaporação”, composto por modelos do Aspen Plus já comentados, pode

representar muito bem o processo da evaporação com desvios das concentrações entre planta e modelo, para o TA entre $-0,8\%$ a $0,9\%$ (amplitude de $1,7\%$), para o TC entre $-1,1\%$ a 2% (amplitude de $3,1\%$) e Al_2O_3 entre $0,4\%$ a $1,8\%$ (amplitude de $1,4\%$). apresentando uma grande precisão para representar o TA e Al_2O_3 , pois além de baixos desvios, observou-se baixa amplitude para diferentes condições de simulação e uma boa precisão para representar o TC.

CAPÍTULO IV

IV. OPORTUNIDADES DE APLICAÇÃO DO “MODELO DO PROCESSO BAYER” EM PLANTA.

É descrito, neste capítulo, o potencial de aplicação do “Modelo do Processo Bayer” construído. As oportunidades de aplicação são muitas, porém serão exploradas cinco oportunidades de grande impacto que podem promover benefícios econômicos, de estabilidade para a planta e de controle do processo.

IV.1. Planejamento operacional

Anualmente, é necessário compor o custo de produção da alumina e, para este cálculo, é fundamental estabelecer qual o regime em que a Refinaria de Alumina trabalhará, sendo de grande necessidade a previsão do consumo de Energia, Soda Cáustica e Bauxita, para poder prever quais as ações estratégicas que serão necessárias para o diagnóstico de um bom ou não ano econômico, como também para traçar metas operacionais para cada sub-processo, para promover um gerenciamento contínuo por metas, na busca de uma planta viável.

Com a dinâmica do mercado econômico, também é necessário o ajuste mensal deste plano anual, pois com a variação do preço das matérias primas, as estratégias operacionais devem mudar para minimizar o custo de produção.

As perguntas que o engenheiro de processos deve responder ao seu gerente nos dias de hoje são:

- 1) Como se pode prever o melhor ponto econômico operacional para cada situação de preços das matérias primas ?
- 2) Como se pode prever a necessidade de investimentos ou otimização ?
- 3) De acordo com as limitações operacionais associadas ao mercado, como antecipar que uma planta possa ser mais lucrativa, e em quais sub-processos se deve investir ?
- 4) Qual será o retorno destes investimentos ?

O “Modelo do Processo Bayer” pode mostrar o melhor ponto operacional, pois com a previsão do consumo das principais matérias primas e os preços das mesmas, o gerente de uma Refinaria saberá qual o caminho estratégico a seguir.

Como o processo Bayer é um circuito fechado, o equilíbrio volumétrico está diretamente ligado à eficiência da planta, aos impactos ambientais e ao desempenho dos equipamentos.

Observa-se que se tem muitas entradas e saídas no processo e as unidades que mais impactam no controle deste equilíbrio são a evaporação, que retira a água do processo utilizando energia (vapor) e a filtração que introduz água no processo para a lavagem da lama e reduzindo a perda de soda.

Novamente, tem-se um conflito, qual é a melhor opção, reduzir a evaporação economizando energia e perdendo mais soda cáustica pela redução da água de lavagem ou optar pelo maior consumo de energia reduzindo as perdas de soda via filtração.

Para avaliar a capacidade de auxílio do “Modelo do Processo Bayer”, três condições operacionais da Refinaria foram levantadas para diferentes taxas de produção. Foram analisadas, para cada taxa de produção, quatro diferentes situações de taxas de evaporação e vazão de água de lavagem na filtração, com o objetivo de encontrar o melhor ponto econômico de trabalho. É importante citar que a redução da taxa de evaporação foi proporcionalmente seguida pela redução da água de lavagem, atribuindo que o volume da planta se mantém constante.

Utilizando valores econômicos de 1998, como o preço da soda e o preço do vapor associado ao custo do óleo combustível, foi feita a

comparação entre a taxa de evaporação e o ponto econômico evaporação/filtração.

O ponto econômico da evaporação/filtração será composto por:

I. Perdas pela lama no filtro

a) Perda de aluminato de sódio.

b) Perda de carbonato de sódio.

c) Perda de soda cáustica.

II. Recuperação via água de lavagem na filtração

d) Recuperação de aluminato de sódio.

e) Recuperação de carbonato de sódio.

f) Recuperação de soda cáustica.

III. Consumo de vapor no aquecedor de vapor vivo da evaporação.

As 3 situações simuladas foram para 3 produções da Refinaria :

a) 684 t Al_2O_3 /dia

b) 805 t Al_2O_3 /dia

c) 826 t Al_2O_3 /dia.

Os resultados das simulações encontram-se nas Tabelas IV.1, IV.2

e IV.3.

Tabela IV.1. Balanços da evaporação e da filtração para uma produção de 684t/dia para 4 diferentes taxas de evaporação e vazão de água de lavagem.

Caso 13/12/98		Produção de 684 t/dia			
correntes	Unidade				
Vapor consumido	t/h	22,20	25,00	30,00	15,00
Evaporação P42	t/h	54,33	61,18	73,42	36,71
água lavagem total	t/h	93,30	100,15	112,39	75,68
Recuperado H2O	t/h	91,59	98,32	110,33	74,29
Recuperado Na+	t/h	0,74	0,80	0,90	0,60
Recuperado AlO2-	t/h	0,56	0,60	0,68	0,46
Recuperado OH-	t/h	0,37	0,39	0,44	0,30
Recuperado CO3--	t/h	0,04	0,04	0,04	0,03
<hr/>					
Perda total H2O	t/h	19,37	19,58	20,43	17,88
Perda total Na+	t/h	0,83	0,76	0,48	1,31
Perda total AlO2-	t/h	1,23	1,11	0,63	2,08
Perda total OH-	t/h	0,18	0,17	0,13	0,25
Perda total CO3--	t/h	0,12	0,11	0,06	0,21
<hr/>					
Recuperado via água de lavagem					
NaOH	t/h	0,86	0,93	1,04	0,70
NaAlO2	t/h	0,78	0,84	0,94	0,63
Na2CO3	t/h	0,06	0,07	0,08	0,05
total NaOH	t/h	1,29	1,39	1,56	1,05
Total Al2O3	t/h	0,49	0,52	0,59	0,39
Perdido via torta					
NaOH	t/h	0,43	0,40	0,31	0,59
NaAlO2	t/h	1,72	1,55	0,87	2,89
Na2CO3	t/h	0,21	0,19	0,10	0,36
total NaOH	t/h	1,42	1,30	0,82	2,28
Total Al2O3	t/h	1,07	0,96	0,54	1,80
<hr/>					
Custo NaOH	US\$/ton	250	250	250	250
Custo Vapor	US\$/ton	7,5	7,5	7,5	7,5
Custo Al2O3	US\$/ton	60	60	60	60
Custo Recuperado	US\$/ton	352,28	378,16	424,36	285,75
Custo Perda + Custo Vapor	US\$/ton	586,71	570,69	461,45	789,17

Tabela IV.2. Balanços da evaporação e da filtração para uma produção de 805 t/dia.

Caso 27/01/99 corrente		Produção de 805 t/dia			
	Unidade				
Vapor consumido	t/h	22,30	25,00	30,00	15,00
Evaporação P42	t/h	53,76	60,27	72,32	36,16
água lavagem total	t/h	97,55	104,06	116,11	79,95
Recuperado H2O	t/h	95,64	102,02	113,84	78,39
Recuperado Na+	t/h	0,82	0,87	0,97	0,67
Recuperado AlO2-	t/h	0,65	0,70	0,78	0,54
Recuperado OH-	t/h	0,39	0,42	0,47	0,32
Recuperado CO3--	t/h	0,04	0,05	0,05	0,04
<hr/>					
Perda total H2O	t/h	21,86	22,38	23,17	20,81
Perda total Na+	t/h	1,17	1,00	0,74	1,52
Perda total AlO2-	t/h	1,81	1,51	1,06	2,41
Perda total OH-	t/h	0,26	0,23	0,19	0,32
Perda total CO3--	t/h	0,15	0,12	0,08	0,20
<hr/>					
Recuperado via água de lavagem					
NaOH	t/h	0,92	0,98	1,10	0,76
NaAlO2	t/h	0,91	0,97	1,08	0,74
Na2CO3	t/h	0,08	0,08	0,09	0,06
total NaOH	t/h	1,42	1,52	1,69	1,17
Total Al2O3	t/h	0,56	0,60	0,67	0,46
Perdido via torta					
NaOH	t/h	0,61	0,55	0,45	0,74
NaAlO2	t/h	2,52	2,10	1,48	3,35
Na2CO3	t/h	0,26	0,21	0,15	0,35
total NaOH	t/h	2,04	1,74	1,29	2,64
Total Al2O3	t/h	1,57	1,31	0,92	2,08
<hr/>					
Custo NaOH	US\$/ton	250	250	250	250
Custo Vapor	US\$/ton	7,5	7,5	7,5	7,5
Custo Al2O3	US\$/ton	60	60	60	60
Custo Recuperado	US\$/ton	389,47	415,46	463,58	319,20
Custo da Perda + Custo Vapor	US\$/ton	770,32	700,21	601,76	897,12

Tabela IV.3. Balanço da evaporação e da filtração para uma produção de 826 t/dia.

Caso 30/07/98		Produção de 824 t/dia			
corrente	Unidade				
Vapor consumido	t/h	32,10	27,00	22,00	18,00
Evaporação P42	t/h	70,71	59,47	48,46	39,65
água lavagem total	t/h	93,82	82,59	71,58	62,77
Recuperado H2O	t/h	90,60	79,75	69,12	60,61
Recuperado Na+	t/h	1,33	1,17	1,02	0,89
Recuperado AlO2-	t/h	1,19	1,04	0,90	0,79
Recuperado OH-	t/h	0,56	0,50	0,43	0,38
Recuperado CO3--	t/h	0,14	0,13	0,11	0,10
Perda total H2O	t/h	20,64	19,70	18,99	18,41
Perda total Na+	t/h	1,29	1,59	1,82	2,00
Perda total AlO2-	t/h	1,96	2,51	2,93	3,26
Perda total OH-	t/h	0,28	0,31	0,34	0,37
Perda total CO3--	t/h	0,19	0,24	0,28	0,31
Recuperado via água de lavagem					
NaOH	t/h	1,32	1,17	1,01	0,89
NaAlO2	t/h	1,65	1,45	1,26	1,10
Na2CO3	t/h	0,25	0,22	0,19	0,17
total NaOH	t/h	2,32	2,04	1,77	1,55
Total Al2O3	t/h	1,03	0,90	0,78	0,69
Perdido via torta					
NaOH	t/h	0,65	0,74	0,81	0,86
NaAlO2	t/h	2,73	3,49	4,07	4,53
Na2CO3	t/h	0,34	0,43	0,50	0,56
total NaOH	t/h	2,23	2,77	3,17	3,49
Total Al2O3	t/h	1,70	2,17	2,53	2,82
Custo NaOH	US\$/ton	250	250	250	250
Custo Vapor	US\$/ton	7,5	7,5	7,5	7,5
Custo Al2O3	US\$/ton	60	60	60	60
Custo Recuperado	US\$/ton	641,37	564,58	489,29	429,06
C. Perda+C.Vapor	US\$/ton	901,15	1024,98	1109,93	1177,88

Como o processo da evaporação consome vapor e a filtração gera mais perdas do que recupera, observa-se um comportamento de gastos até um equilíbrio em que se atinge uma condição neutra, ou seja, sem prejuízo. O

balanço econômico será a diferença entre o valor monetário ganho na recuperação de componentes que constituem a solução cáustica via água de lavagem e o valor monetário das perdas da solução cáustica no resíduo dos filtros em conjunto com o custo do vapor consumido na evaporação.

Na Tabela IV.4, demonstram-se os resultados das simulações, porém o ponto neutro encontra-se na Figura IV.1.

Tabela IV.4. Resultado do balanço econômico para várias taxas de evaporação e vazões de água de lavagem.

Produção 684 t/dia				
Evaporação t/h	54,33	61,18	73,42	36,71
CR - CP - CV	-234,43	-192,54	-37,09	-503,42
Produção 805 t/dia				
Evaporação t/h	53,76	60,27	72,32	36,16
CR - CP - CV	-380,85	-284,76	-138,18	-577,92
Produção 826 t/dia				
Evaporação t/h	70,71	59,47	48,46	39,65
CR - CP - CV	-259,78	-460,41	-620,64	-748,83

CR – Custo de recuperação da soda e alumina na água de lavagem.

CP – Custo da soda e alumina perdida via sólidos na filtração

CV – Custo do vapor consumido na evaporação.

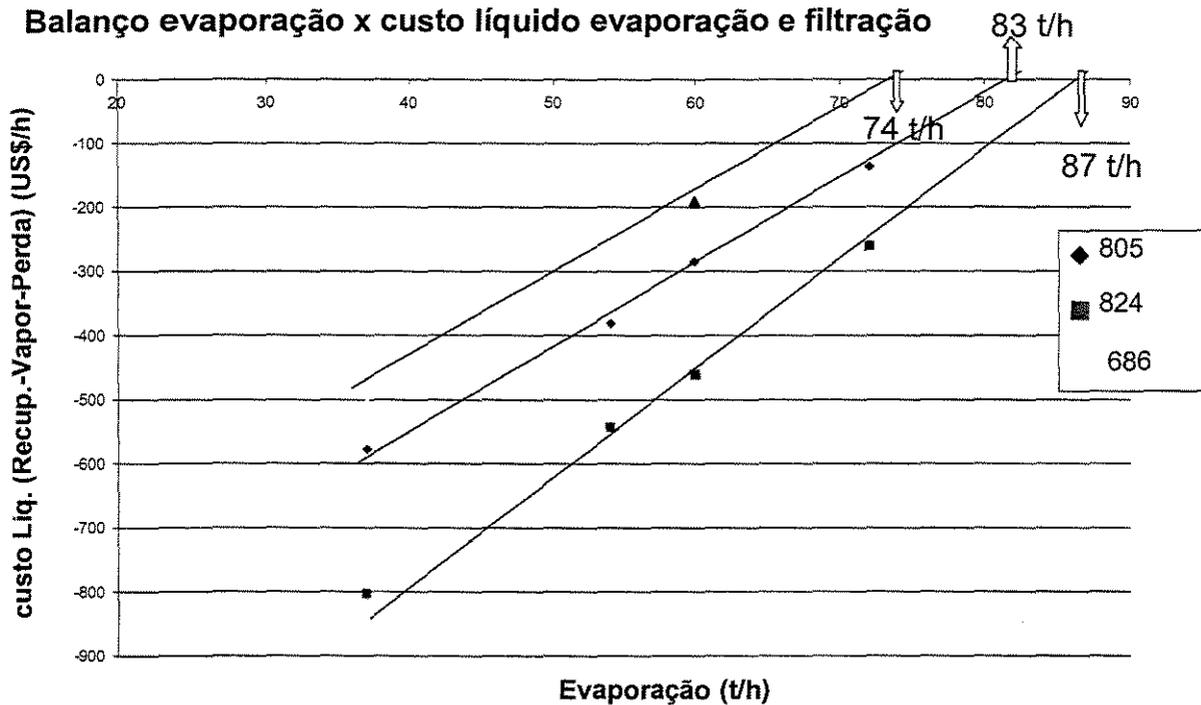


Figura IV.1. Gráfico que identifica a capacidade de evaporação necessária para cada nível de produção da Refinaria para eliminar o prejuízo nos balanços de evaporação e de filtração.

Observa-se na Tabela IV.4 que não se tem uma situação positiva economicamente, porém é possível amenizar o prejuízo ou até eliminá-lo aumentando a taxa de evaporação de acordo com a situação econômica atual.

Quando se aumenta a produção da Refinaria, a carga de sólidos sobre a filtração aumenta, sendo necessário o aumento da água de lavagem para reduzir as perdas de solução cáustica pelo resíduo. Com este aumento de água, para manter o equilíbrio volumétrico da Refinaria, é necessário aumentar proporcionalmente a evaporação da planta. As unidades que possuem evaporação, pela própria necessidade de reaproveitamento energético

(utilizar a energia da evaporação que ocorre dos tanques de “flash” para pré-aquecer as soluções de processo), são a digestão e a troca térmica, ou seja, não se tem como objetivo principal a retirada de água da solução de processo, porém é uma consequência das condições operacionais que auxiliam em muito o equilíbrio volumétrico da planta. A unidade que tem como objetivo principal manter este equilíbrio volumétrico é a evaporação, portanto, pela Figura IV.1, resultado das simulações, conclui-se que, quanto maior a evaporação, menor é o custo operacional, devido à redução das perdas de solução cáustica pelo resíduo, para as condições econômicas de 1998, para a fábrica de Poços de Caldas. Na interseção entre as retas de custo e o eixo “x” indica-se a capacidade de evaporação necessária para cada volume de produção na Refinaria. É o ponto que se tem o equilíbrio econômico.

A capacidade máxima de Evaporação da Refinaria é de 75 t/h, condição que somente atende à uma produção de 686 t/dia. Caso se tenha mercado para uma produção de 826 t/dia, a evaporação necessária deverá ser de 87 t/h. Do contrário, se se mantiver a capacidade atual, o prejuízo poderá ser de US\$ 185,00/h ou US\$ 1.620 milhões por ano.

Como a presente capacidade da planta é de 760 t/dia, pode-se concluir, pela interpolação gráfica, que a capacidade de evaporação ideal para

a planta de Poços de Caldas é de 78 t/h perdendo US\$ 37,5/h ou US\$ 328.000,00/ano.

Diante deste quadro, 3 t/h de evaporação têm um grande impacto econômico e merece um estudo de aumento de capacidade de evaporação, eficiência dos aquecedores ou reduzir as entradas ilegais de água para compensar a perda.

IV.2. Controle de volume da planta

Como já comentado neste trabalho, o Processo Bayer é um circuito fechado e que o principal ponto de rendimento da planta está no tempo de residência dos precipitadores. Este tempo de residência é função do volume de solução cáustica presente nos precipitadores e este pode ser influenciado negativamente quando a planta operar em regime em que as saídas de água são maiores que as entradas.

O objetivo é buscar um balanço estável e que ocupe o máximo volume operacional permitido para maximizar o rendimento da reação na precipitação. Para isto, é necessário um bom controle sobre o balanço de água. Tem-se dois tipos de entradas de água na planta, as medidas e as não medidas, e as saídas ocorrem pelas perdas e evaporações.

Mesmo não tendo todas as medições e de acordo com a tendência do comportamento volumétrico, é necessário que as entradas e as saídas medidas sejam ajustadas.

O ajuste pode ser feito pelo processo da evaporação ou pelo volume de água de lavagem na filtração.

O simulador pode auxiliar na tomada de decisão até uma precisão de 97% por subprocesso, como já observado no capítulo III.

Para exemplificar o comportamento do balanço global de massa da planta das frações líquidas, foram coletadas amostras e medições de vazões. Executou-se a simulação do “Modelo do Processo Bayer”, para três diferentes produções, produção alta (27/01/99), média (30/07/98) e baixa (13/12/98).

Observa-se que o modelo pode expressar o comportamento de entradas e saídas e com a diferença pode ser ajustada a evaporação através das correntes F1V, F2V, F3V, F4V e F5V, vazões mássicas de vapor provenientes dos tanques de “flash” ou alterar a água de lavagem da filtração através da corrente HWW.

Como resultado da simulação, podem ser observadas duas condições em que a entrada é maior que a saída e outra, ao contrário.

Tabela IV.5. Balanço de massa global da planta para uma produção alta na Refinaria em que a entrada é 18 t/h em massa maior.

Balanço de Massa Global da Planta para 27/01/98						
Entrada - Fração Líquida (t/h)						
corrente	H2O	Na+	AlO2-	OH-	CO3--	Total
Bauxita	20,264					20,264
PWD	8,16					8,16
LIME	6,53					6,53
AMIDO	1,05	0,113	0,105	0,043	0,018	1,329
HWW	95,64	0,818	0,653	0,392	0,043	97,546
PWC	15,63					15,63
PWR	8,83					8,83
WW	2					2
SODA	11,358	2,321	0,82	1,425	0,098	16,022
Total	169,462	3,252	1,578	1,86	0,159	176,311
Saída - Fração Líquida (t/h)						
corrente	H2O	Na+	AlO2-	OH-	CO3--	Total
22V1	31,727					31,727
11V1	11,292					11,292
BOV1	10,503					10,503
35DV	0					0
MUD	21,862	1,17	1,81	0,261	0,146	25,249
FAV	1,925					1,925
FMV	5,29					5,29
FBV	1,092					1,092
V45F	2,859					2,859
VAPENCH	4,656					4,656
HIDRATO	2,089	0,178	0,157	0,073	0,023	2,52
F1V	12,027					12,027
F2V	8,423					8,423
F3V	11,379					11,379
F4V	15,293					15,293
F5V	14,093					14,093
Total	154,51	1,348	1,967	0,334	0,169	158,328

Tabela IV.6. Balanço de massa global da planta para uma produção média na Refinaria em que a saída é 29 t/h em massa maior.

Tabela IV.7. Balanço de massa global da planta para uma produção baixa na Refinaria em que a entrada é 14 t/h em massa maior.

Balanço de Massa Global da Planta para 13/12/98						
Entradas - Fração Líquida (t/h)						
corrente	H2O	Na+	AlO2-	OH-	CO3--	Total
Bauxita	19,421					19,421
PWD	8,06					8,06
LIME	6,17					6,17
AMIDO	1,05	0,113	0,105	0,043	0,018	1,329
HWW	91,593	0,743	0,562	0,367	0,036	93,301
PWC	12,8					12,8
PWR	9,06					9,06
WW	2					2
SODA	1,026	0,605		0,448		2,079
Total	151,18	1,461	0,667	0,858	0,054	154,22
Saídas - Fração Líquida (t/h)						
corrente	H2O	Na+	AlO2-	OH-	CO3--	Total
22V1	30,254					30,254
11V1	11,826					11,826
BOV1	7,873					7,873
35DV	0					0
MUD	19,367	0,827	1,234	0,188	0,12	21,736
FAV	1,412					1,412
FMV	4,024					4,024
FBV	0,933					0,933
V45F	2,548					2,548
VAPENCH	3,412					3,412
HIDRATO	1,682	0,144	0,12	0,06	0,021	2,027
F1V	3,883					3,883
F2V	8,575					8,575
F3V	11,571					11,571
F4V	15,524					15,524
F5V	14,778					14,778
Total	137,662	0,971	1,354	0,248	0,141	140,376

O grande potencial do uso do simulador para esta necessidade não somente otimizará a estabilidade volumétrica da planta, como também otimizará o processo de decisão do quanto utilizar em massa de água de lavagem na filtração de uma forma pró-ativa e não reativa.

Atualmente, os engenheiros de processo tomam a decisão do ajuste da água de lavagem ou evaporação após uma medida volumétrica diária de todos os tanques e reatores da Refinaria, analisam a tendência e tomam uma ação de processo. Como o simulador utiliza informações provenientes de vazões volumétricas, temperaturas e concentrações (TA, TC e Al_2O_3), que são medições de maior frequência, o simulador pode ser utilizado gerando informações mais rápidas e com decisões pró-ativas. Esta aplicação tem alto potencial para a estabilidade da planta.

IV.3. Ajuste da concentração cáustica do licor de planta

Um importante controle no processo Bayer é o controle do total cáustico (TC) que entra no processo da digestão, ou seja, a quantidade de NaOH na solução cáustica que reagirá com o $Al(OH)_3$ na digestão, sendo esta quantidade importantíssima para garantir a estequiometria no reator e a produtividade do mesmo.

O controle do TC pode ser feito de duas maneiras:

- Adição da soda cáustica.
- Concentração da solução cáustica através da retirada de água pela evaporação.

A solução cáustica proveniente da precipitação vem com concentrações baixas e varia ao longo do processo, como também varia a própria vazão mássica pelo evaporador. Como se têm as variações das concentrações de alimentação, interferências não identificadas e alterações de vazões no processo, o “Modelo da evaporação” poderá orientar para o aumento ou redução da evaporação ou até a adição de soda cáustica para controlar o TC de saída da evaporação. Este modelo apresentou desvios de até 2%. Como a variação atual é de 7%, o funcionamento deste modelo em planta pode reduzir em mais de 70% a variação da concentração cáustica do licor, traduzindo –se em aumento da capacidade de produção na digestão.

O procedimento para utilização do “Modelo da Evaporação” obedece as seguintes etapas, de acordo com o fluxograma da Figura III.7:

- 1) Obter as concentrações TC, TA e Al_2O_3 , temperatura e vazão da corrente SPENT.
- 2) Transformar dados do item 1 em massas NaOH, $NaAlO_2$, Na_2CO_3 de acordo com o método apresentado no Capítulo III.1.
- 3) Obter a quantidade de vapor utilizado no aquecedor de vapor vivo, corrente LSV42.
- 4) Obter a temperatura dos aquecedores e tanques de “flash” .

- 5) Obter a quantidade de solução de soda utilizada em NaOH e H₂O que está sendo adicionado.
- 6) Introduzir os dados obtidos nos itens de 2 a 5 no modelo e executá-lo.
- 7) Obter da corrente F5LQ, a composição da solução em Na⁺, AlO₂⁻, OH⁻, CO₃⁻² e H₂O.
- 8) Utilizando o método do Capítulo III.2, transformar dados do item 7 em TC, TA e Al₂O₃.
- 9) Comparar o valor de TC com o alvo. Caso não seja atingido ou aumentar a temperatura de entrada dos tanques de flashes, corrente SPF1 ou alterar a quantidade de soda, corrente “Soda”, retornando novamente ao item 3 e reiniciar o processo.

Para a utilização deste método, será necessário o uso do software “Excel” para executar os itens 2 e 8 e o software “Aspen Plus” para a execução da simulação do subprocesso.

IV.4. Diferenças e perdas de energia nos aquecedores.

No processo Bayer, o acompanhamento da troca de energia entre o calor de condensação proveniente da evaporação dos tanques de “flash” e o

aquecedor que recebe energia transmitida é muito importante para manter o processo em vantagem econômica.

Nos modelos da “Digestão”, “Troca Térmica” e “Evaporação”, utilizou-se o modelo para um “flash” adiabático. A troca térmica nestes sistemas ocorre pela transferência de energia via vapor dos tanques de “flash” para os aquecedores casco e tubo, que através da condensação do vapor a energia é transmitida para o líquido a ser aquecido.

Com as simulações utilizadas para validar o modelo, foi feita uma análise de energia transmitida e absorvida para cada estágio flash-condensador-aquecedor.

O modelo aceitará a diferença de energia transmitida e absorvida em qualquer magnitude entre os estágios, mas não converge se o calor total transmitido entre todos os estágios for menor que o calor absorvido entre todos os estágios.

Portanto, será possível visualizar-se uma quantidade maior de calor absorvido que transmitido entre vários estágios, mas não no balanço global de energia.

Nos próximos itens, será analisado cada sub-processo, iniciando-se pela digestão.

IV.4.1. Análise da troca térmica da digestão

Tabela IV.8. Energia transmitida e absorvida para a digestão para 3 condições operacionais avaliando os tanques de “flash”.

Digestão fluxo baixo						
		H11b	H111b	H221b	Energia dos flashs	Transmitido-Absrovido
Calor Absorvido	Mmcal/h	2,0055	2,8934	2,9879	7,8868	
Calor Transmitido	Mmcal/h	1,5788	2,5179	5,1859	9,2826	1,3958
Digestão fluxo médio						
		H11b	H111b	H221b	Energia dos flashs	Transmitido-Absrovido
Calor Absorvido	Mmcal/h	2,3595	2,4244	3,2888	8,0727	
Calor Transmitido	Mmcal/h	2,4767	1,6208	6,4407	10,5382	2,4655
Digestão fluxo alto						
		H11b	H111b	H221b	Energia dos flashs	Transmitido-Absrovido
Calor Absorvido	Mmcal/h	2,9411	2,7872	3,9603	9,6886	
Calor Transmitido	Mmcal/h	2,4784	2,4207	7,1789	12,078	2,3894

Observa-se, nesta análise (Tabela IV.8), uma grande diferença entre a energia transmitida pelo condensador e a energia absorvida no aquecedor do conjunto H22LB nas três simulações. Os resultados demonstram uma fuga de energia do H22LB para os demais aquecedores. Esta fuga pode ser originada pela limitação de área do aquecedor H22LB, associado ao fato de que o selo

de condensado entre os aquecedores não é capaz de isolar os mesmos e esta limitação pode, também, gerar perdas pelo sistema de retirada dos gases não condensáveis dos trocadores.

Não se observa uma relação entre as perdas de energia e as diferentes condições de operação, de acordo com o fluxo de licor que passa pela digestão.

IV.4.2. Análise do processo da troca térmica

Tabela IV.9. Energia transmitida e absorvida para a troca térmica para 4 condições operacionais (unidades em Mmcal/h)

Troca Térmica 20h - 610 m3/h						
		HB	HM	HA	Total	Diferença
Calor Absorvido	Mmcal/h	2.366	2.553	0.914	5.833	Transmitido - Absorvido
Calor Transmitido	Mmcal/h	2.414	3.028	1.823	7.265	1.432
Troca Térmica 18h - 640 m3/h						
		HB	HM	HA	Total	Diferença
Calor Absorvido	Mmcal/h	2.185	2.19	0.731	5.106	Transmitido - Absorvido
Calor Transmitido	Mmcal/h	1.905	3.185	1.152	6.242	1.136
Troca Térmica 21h - 640 m3/h						
		HB	HM	HA	Total	Diferença
Calor Absorvido	Mmcal/h	2.188	2.556	1.098	5.842	Transmitido - Absorvido
Calor Transmitido	Mmcal/h	2.024	3.1679	1.9065	7.0984	1.2564
Troca Térmica 19h - 730 m3/h						
		HB	HM	HA	Total	Diferença
Calor Absorvido	Mmcal/h	2.223	2.592	0.741	5.556	Transmitido - Absorvido
Calor Transmitido	Mmcal/h	2.1607	3.618	1.3212	7.0999	1.5439

Com menor intensidade que na simulação da digestão, tem-se neste processo (Tabela IV.9), diferenças de energia transmitida e absorvida entre os estágios, observando uma grande fuga de energia do estágio intermediário para os demais. Analisando o balanço global, as perdas neste processo, também não se obedece a uma lógica de acordo com as condições operacionais e os problemas de fuga de energia podem, também, ter causas semelhantes às já comentadas na digestão, porém as perdas neste processo parecem ser estáveis, com baixas oscilações, demonstrando uma capacidade de absorção de energia limitada entre 5,1 a 5,8 Mmcal/h.

IV.4.3. Análise da troca térmica da evaporação

Neste processo, a fuga de energia ocorre dos aquecedores 42H3 e 42H4 para os aquecedores 42H1, 42H2 e 42H3. Neste caso, diferentemente do processo da digestão, não foi observada a fuga de calor para os aquecedores de vapor vivo 42HLS (Tabela IV.10).

Observa-se, também, um comportamento de perda de energia que, quanto maior for o fluxo de solução que passa pela unidade, menor é a diferença entre a energia transmitida e a absorvida, recomendando-se um fluxo maior para um melhor ponto econômico.

Tabela IV.10 - Energia transmitida e absorvida para a evaporação em 5 diferentes condições operacionais (unidades MMcal/h).

Evaporação 421 - 19 h - 334 m3/h							
	42H1	42H2	42H3	42H4	42HLS	TOTAL	Diferença
Calor Absorvido	3,5877	3,9373	2,6487	1,6684	7,8521	19,6942	Transmitido - Absorvido
Calor Transmitido	3,0478	2,6372	3,6318	3,2957	8,0273	20,6398	0,9456
Evaporação 421 - 18 h - 344 m3/h							
	42H1	42H2	42H3	42H4	42HLS	TOTAL	Diferença
Calor Absorvido	4,036	4,06	2,73	1,7169	8,065	20,6079	Transmitido - Absorvido
Calor Transmitido	3,1	2,7	3,74	3,71	8,03	21,28	0,6721
Evaporação 421 - 20 h - 374 m3/h							
	42H1	42H2	42H3	42H4	42HLS	TOTAL	Diferença
Calor Absorvido	3,6619	4,4146	2,9649	1,8653	8,7483	21,655	Transmitido - Absorvido
Calor Transmitido	3,39	2,94	4,06	3,69	8,03	22,11	0,455
Evaporação 422 - 21 h - 369 m3/h							
	42H1	42H2	42H3	42H4	42HLS	TOTAL	Diferença
Calor Absorvido	2,8812	4,7036	2,9184	3,6852	6,3947	20,5831	Transmitido - Absorvido
Calor Transmitido	2,23	2,91	4,36	3,9722	7,7684	21,2406	0,6575
Evaporação 422 - 20 h - 396 m3/h							
	42H1	42H2	42H3	42H4	42HLS	TOTAL	Diferença
Calor Absorvido	3,0971	5,0532	3,1326	3,9521	6,8464	22,0814	Transmitido - Absorvido
Calor Transmitido	2,38	3,11	4,67	4,1618	8,03	22,35176	0,27036

Observa-se, pelo gráfico demonstrado na Figura IV.2, que maximizando a vazão de solução cáustica pelos aquecedores, as perdas de energia entre a transmitida e a absorvida diminuem.

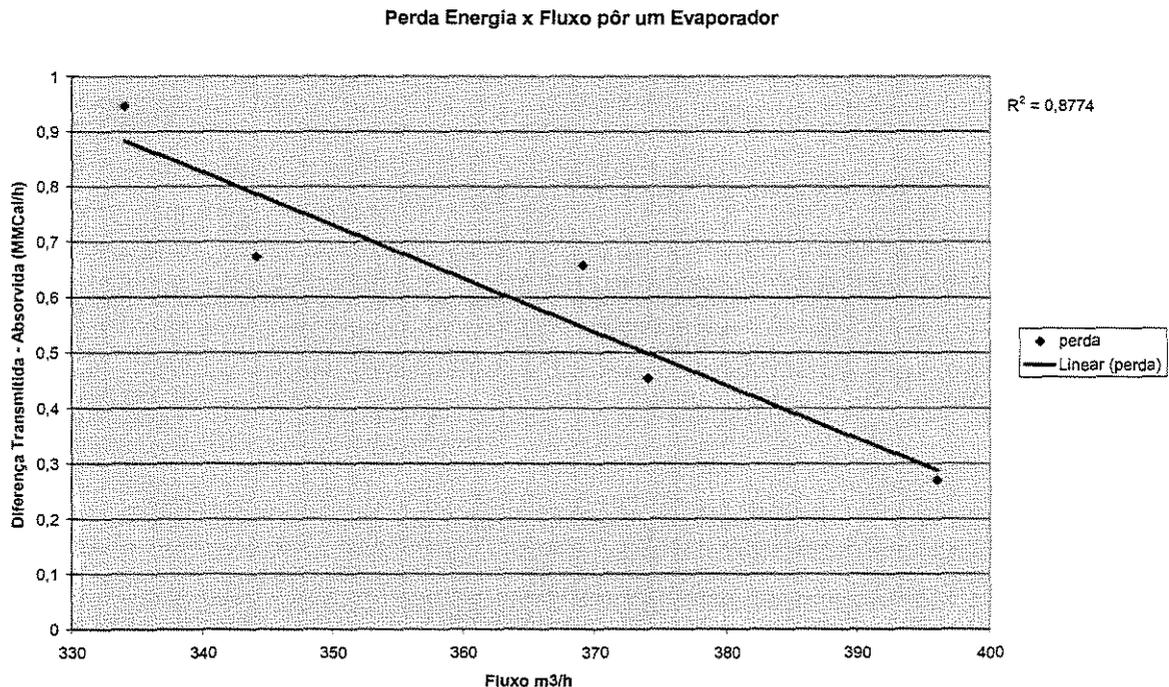


Figura IV.2. Gráfico que representa a redução das perdas de energia no balanço global em função do fluxo pelos aquecedores.

Esta unidade possui um comportamento diferente da troca térmica e da digestão, porque a limitação de absorção de energia não aparece, pois mesmo com um alto fluxo pela unidade (396 m³/h), a carga de energia absorvida (22.0814 MMcal/h) aproxima-se da carga de energia transmitida (Mmcal/h 22,35176). Isto demonstra que a capacidade de absorção dos aquecedores acompanha a capacidade máxima operacional da unidade da evaporação.

Analisando-se as simulações nos processos da digestão, evaporação e troca térmica, pode-se concluir que a ferramenta é poderosa na análise de desempenho global na transferência de energia, podendo recomendar o tempo necessário para a manutenção dos aquecedores e descobrir as limitações para se otimizar a troca térmica das unidades.

Observa-se nas unidades uma má distribuição de energia entre os aquecedores , apresentando uma ótima oportunidade de estudo do problema para melhorar a troca térmica.

No Capítulo IV.1, foi observada a importância econômica do sub processo da evaporação na Planta, portanto, deve-se buscar operar este com o maior fluxo possível, para obter um melhor desempenho energético e, conseqüentemente, uma maior evaporação.

IV.5. Identificação de anormalidades no processo.

Observa-se no Capítulo IV.1 que, para a presente capacidade de produção da Refinaria de Poços de Caldas, é necessário ter uma capacidade de evaporação de 78 t/h. A capacidade atual de evaporação é de 75 t/h para aquecedores com alta eficiência e para o prédio com alta disponibilidade operacional.

No entanto, tem-se entrada de água sem ser pelo caminho ideal no processo, para a execução de tarefas operacionais, como desobstrução de

linhas, limpezas de área e tanques, como também chuvas. Para se obter o equilíbrio econômico entre a quantidade de água que entra via lavagem dos sólidos na filtração e a evaporação da água do processo, qualquer entrada de água é um custo adicional à evaporação, fazendo com que o balanço fique negativo.

Através de informações de planta, sabe-se que uma mangueira de água, para executar as tarefas operacionais citadas, possui uma vazão de 7 m³/h, ou seja, um potencial de entrada de água, não favorável economicamente; portanto, deve ser evitado e controlado.

Será verificada a seguir a capacidade dos modelos de identificar entradas ilegais no processo, considerando a precisão obtida no processo de validação.

As simulações apresentaram os seguintes desvios (Tabela IV.11):

Tabela IV.11. Desvios em % do TA do modelo para o TA de planta.

	ERRROS BASE TA (SIMULAÇÃO X REAL)					
	Digestão	Filtração	Troca Térmica	Alimentação da Precipitação	Precipitação	Evaporação
Desvio Máximo	3	-2,3	2,6	0,9	-1,7	0,9
Desvio Intermediário	-0,9	-2,3	-0,3			0,6
Desvio Mínimo	-1,3	-2	-1,1	-0,4	-1,6	-0,8
Desvio Médio	0,3	-2,2	0,4	0,3	-1,7	0,2

Através de simulações diárias de cada sub-processo, pode-se obter o TA projetado pelo modelo e compará-lo com o TA real e verificar a

dimensão do desvio. Caso este se apresente alto, uma verificação no processo deve ser feita para a identificação de anormalidades que podem ser:

- 1) Erro analítico ou de amostragem.
- 2) Erro de medidores de campo (termopares, “flowmeters”, manômetros, densitômetros, etc.)
- 3) Entrada ilegal de água (TA modelo > TA planta)
- 4) Entrada ilegal de Soda cáustica. (TA modelo < TA planta).

Analisando-se os desvios encontrados nas simulações para validação do “Modelo do Processo Bayer” e verificando-se a precisão dos modelos de cada sub processo, foi feita a diferença entre os desvios máximo e o mínimo, apresentado na Tabela IV.12.

Tabela IV.12 Diferença entre os desvios máximo e mínimo (unidade % de Desvio).

Digestão	Filtração	Troca Térmica	Alimentação da Precipitação	Precipitação	Evaporação
4,3	0,3	3,7	1,3	0,1	1,7

Utilizando-se o simulador Aspen Plus e os métodos alternativos para tradução de TA, observa-se que cada 5 m³/h de água a mais no processo gera uma diferença de 0,8 % entre TA do modelo e o real. Analisando-se a

diferença entre os desvios máximos e mínimos pode-se concluir a capacidade de cada modelo de identificar uma diluição ilegal é:

- 1) Digestão é capaz de identificar diluições acima de $26,9 \text{ m}^3/\text{h}$.
- 2) Filtração é capaz de identificar diluições acima de $1,9 \text{ m}^3/\text{h}$.
- 3) Troca Térmica é capaz de identificar diluições acima de $23,1 \text{ m}^3/\text{h}$.
- 4) Precipitação-alimentação (inclui a troca térmica) é capaz de identificar diluições acima de $8,1 \text{ m}^3/\text{h}$.
- 5) Precipitação é capaz de identificar diluições acima de $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$.
- 6) Evaporação é capaz de identificar diluições acima de $5,6 \text{ m}^3/\text{h}$.

Observa-se, por esta análise, que os modelos da digestão e troca térmica são menos sensíveis em detectar uma diluição ilegal no processo, ao contrário dos modelos da evaporação, filtração e os dois estágios da precipitação, que se demonstram capazes de detectar uma mangueira de água de lavagem de área que possui uma vazão de $7 \text{ m}^3/\text{h}$ aberta para o processo.

Considerando-se que quando se simulou a alimentação da precipitação foi incluída a troca térmica. Pode-se concluir que o sub processo da troca térmica deve ser simulado em conjunto com os equipamentos que alimentam a precipitação do que analisar simplesmente a troca térmica. Isto porque a amostragem no ponto de saída da troca térmica é composta por um tanque de baixa capacidade em volume, o que já não ocorre se se coletar a

amostra no tanque 45A, que é o tanque da alimentação da precipitação com maior volume e homogeneização. Com isto, pode-se, então, dizer que o único modelo que não é preciso para detectar uma diluição ilegal é o da digestão, já que, considera-se que o “Modelo da Troca Térmica” faz parte do “Modelo da Alimentação da Precipitação”.

É importante citar que o método apresentado neste capítulo é um poderoso processo de decisão e que a capacidade de detecção de entrada ilegal de água está entre $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$ e $8,1 \text{ m}^3/\text{h}$, excluindo o “Modelo da Digestão”. Como a planta possui uma necessidade de aumento de capacidade de evaporação de 3 t/h , como já descrito no item IV.1, para sair da condição negativa economicamente, de acordo com o gráfico representado na Figura IV.1, pensando na filosofia de eliminação de desperdícios, deve-se atacar as entradas ilegais antes de se investir em aumento de capacidade de evaporação.

CAPÍTULO V

V. CONCLUSÃO E POSSIBILIDADES DE TRABALHO FUTURO

Os modelos do software “Aspen Plus”:

- Trocadores de calor
- Tanques de “flash”
- Lavadores simples
- Lavadores de múltiplo estágio em contra corrente
- Reatores estequiométricos e
- Misturadores

podem representar o processo Bayer com a utilização de métodos alternativos que auxiliam o aplicativo. Portanto, o software não é auto-suficiente. De acordo com os obstáculos alcançados, conclui-se que é necessário, para construção de modelos de planta, utilizando os modelos do “Aspen”, que se conheça o aplicativo e também muito bem o processo. Além do conhecimento do processo, é muito importante entender como as informações estão disponíveis e em que base de unidades se encontram, pois o poderoso banco de dados do aplicativo pode nos direcionar erroneamente, se a interface de informações entre planta e aplicativo não for corretamente entendida.

Os desvios encontrados estiveram entre 0 e 3 % em módulo, demonstrando uma boa precisão entre os resultados do modelo e os valores reais encontrados em planta baseado em concentrações.

Os modelos que apresentaram maior precisão foram:

- a) Filtração
- b) Alimentação da precipitação (incluindo a troca térmica)
- c) Precipitação e
- d) Evaporação

A equação de densidade da solução cáustica calculada pelo “Aspen” apresentou, para soluções eletrolíticas, um grande desvio, sendo que, utilizando a mesma, não seria possível obter os baixos desvios apresentados.

A equação de Russel apresentou boa precisão e foi a base para o desenvolvimento dos métodos de tradução das concentrações base TA, TC e Al_2O_3 para a linguagem iônica entendida pelo “Aspen” (OH^- , Na^+ , AlO_2^- e CO_3^{2-}), deste modo, possibilitando a execução da simulação. Também, a mesma equação foi a base para promover o processo inverso, para transformar as massas iônicas dos modelos para concentrações, possibilitando a validação do modelo através das comparações entre concentrações geradas pelo modelo com as de planta.

Através dos baixos desvios encontrados, pode-se concluir que a equação de NRTL, considerando apenas as interações locais entre íon-molécula, apresentou-se precisa para representar as não idealidades da solução cáustica do processo Bayer e prover bons resultados do algoritmos de “flash”, ponto de bolha e orvalho.

Os balanços de massa e energia do processo Bayer obtidos pelos modelos do “Aspen”, “Modelo da Digestão”, “Filtração”, “Troca Térmica”, “Alimentação da Precipitação” e da “Precipitação” em conjunto com os métodos alternativos geraram bons resultados.

O “Aspen” não possui a forma molecular do produto de dessilicação (DSP), sendo necessário o desenvolvimento desta fórmula para o futuro. Neste trabalho foi utilizada a analcinita para representar o DSP e, portanto, uma reação alternativa foi criada para uma maior precisão do balanço de massa da digestão.

O Aspen não possui modelos de filtros que representem um filtro de pressão como também o filtro rotativo. O que melhor representou o filtro rotativo foi o lavador simples e os filtros de pressão, lavadores de múltiplos estágios de contra corrente.

A versão do “Aspen” trabalhada (9.1), não apresentou-se amigável e foi necessário trabalhar com planilhas em “Excel” para a utilização dos métodos alternativos desenvolvidos.

O Simulador possui as seguintes oportunidades para aprimoramento da precisão:

- A equação de densidade da solução de processo do ASPEN não representou a realidade, sendo necessária a utilização da equação de densidade de Russel.
- Os modelos de filtros não representaram bem a realidade, sendo necessária a utilização de lavadores para representar esta operação.
- O ASPEN não possui a fórmula e propriedade do produto de dessilicação, sendo necessária a utilização da analcinita como método alternativo.

A aplicação do “Modelo do Processo Bayer” apresentou-se abrangente e de grande utilidade para gerar benefícios econômicos a uma Refinaria de Alumina, sendo possível a utilização em :

- a) Planejamento estratégico operacional
- b) Ajuste do TC da planta na evaporação
- c) Diferenças e perdas de energia nos aquecedores
- d) Identificação de diluições ilegais no processo.

Diante do estudo econômico entre a evaporação e a adição de água de lavagem na Filtração, comparando-se com os preços atuais de matéria prima , a evaporação necessária para a Refinaria de Poços de Caldas equilibrar as perdas com o que é recuperado é de 78 t/h, para a presente capacidade de produção. Isto pode representar uma redução no custo de produção de US\$ 328.000,00/ano.

A unidade de evaporação deve ser operada com um fluxo de solução cáustica maximizado pelos trocadores de calor para um troca térmica otimizada. Entre uma vazão de 334 m³/h e 396 m³/h através dos aquecedores, o ganho em energia poderá ser de até 0,7 MMcal/h.

Como trabalhos futuros são recomendados:

- Aplicação da Tecnologia Pinch no processo Bayer
- Desenvolvimento da fórmula e das propriedades para o produto de dessilicação da reação entre a kaolinita e a soda cáustica.
- Desenvolvimento de um algoritmo para o cálculo de “flash” para eletrólitos, utilizando o modelo NRTL, para aplicação on-line no processo produtivo.

CAPÍTULO VI

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aly, F. A. , and Lee, L.L., “Self Consistent Equations for Calculating the Ideal Gas Heat Capacity, Enthalpy, and Entropy”. *Fluid Phase Equilibria.*, v.6, p. 169, 1981.
2. Aspen Plus Manual, “Physical Property Method & Models”. Élan License Manager, release 9.1 July 1996.
3. Bell, G. M., “Alumina Losses in Bayer Process,” Part I. Behaviour of silicate Minerals in Digestion”. *Progress Report*, 3-70-1, 1970, Oct. 9.
4. Bielfeldt, K., Kampf, F., and Winkhaus G., “Der Warmeverbrauch zur Erzeugung von aluminumoxide”. *Erzmetall* v. 29, n3, p. 120-125, 1976.
5. Bromley, L. A, “Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solution”. *AICHE Journal*, v. 18, p. 313, 1973.
6. Brown, N., “The Heat of Crystalization of Aluminum Trihidroxide Derived from Equilibrium Solubility Data”. “*Light Metals the Metallurgical Society of AIME*, v. 3, p. 673, 1974.
7. Chen C. C., Britt H.I., Boston J. F. and Evans L. B., “Local Compositions Model for excess Gibbs Energy of Electrolyte System”. Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte System, *AICHE J.*, v.28, n. 4, p. 588-596, 1982.
8. Chen C. C., Britt, H. I., Boston, J. F., and Evans L. B., “Thermodynamical Property Evaluation in Computer-Based Flowsheet Simulation for Aqueous Electrolyte System”. Paper presented at Denver AIChE Meeting, August, 1983.

9. Chen C. C., and Evans L. B., "A local composition Model for the excess Gibbs Energy for Aqueous Electrolyte Systems". *AIChE J.*, v. 32, n. 3, p. 444-459, 1986.
10. Criss, C. M., and Cobble J. W., *Journal of American Chemical Society*, v.86, p. 53-85, 1964.
11. Fish, W. M. and French, E. F., "Heat of Decomposition of Bayer Hydrate". Report n. 3-55-4, June 1955.
12. Fürst, W., and Renon H., "Representation of Excess Properties of Electrolyte Solutions Using a New Equation of State". *AIChE Journal*, v.39, n.2, p. 335-343, 1993.
13. Goheen, R. H., "Determination of Bayer Liquor Composition from Density, Ultrasonic Velocity, and Conductivity Measurements". *Data Letter*, November 1975.
14. *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, CRC Press, 1975, P.E-1
15. Horvath, A.L., "Handbook of Aqueous Electrolyte Solution". Ellis Horwood, Chichester, 1985. Chapter 2.17: Latent heat of vaporation, integral and differencial p. 207-231.
16. Hudson, L. K., "Alumina Production". Alcoa Research Laboratories, Pittsburg, 1982. Chapter 1: The Bayer Process and its Chemistry, p. 1-46.
17. Lang, G., Solymar, K., Steiner J., "Prospects of Bayer Plant Energy Conservation". *Light Metals*, The Metalurgical Society of AIME, p. 201-214, 1981.
18. Langa, J. M., Gacka, P., Shah, V.B., "The Application of Aspen Flowsheet Simulator at Alcoa". *American Institute for Chemical Engineers Symposium Series*, Pittsburg, v.78, n.214, p. 56-65, 1983.
19. Mauer, G., "Electrolyte Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, v.13, p. 269, 1983.

20. McCoy, B. N., and Dewey J. L., "Equilibrium Composition of Sodium Aluminate Liquors". Light Metals the Metallurgical Society of AIME, 1982.
21. Meissner H. P., and Kusik, C. L., "Aqueous Solutions of Two or More Strong Electrolyte System: A New Thermodynamical Model". Ind. Eng. Chem. Process Research Develop, v. 12, p. 205, 1973.
22. Meyer, C.A., McClintok, R.B., Silvestri G.J., Spencer Jr., R.C., "ASME Steam Tables - Thermodynamic and Transport Properties of Steam". 6th ed., New York, p.5-187, 1997.
23. Misra, C., "Solubility of Aluminum Trihydroxide in sodium Hydroxide Solutions". Chem. Ind. n. 19, p. 619-623, 1970 May 9.
24. Mock B., Evans L.B. and Chen C. C, "Phase Equilibria in Multiple-Solvent Electrolyte Systems: A New Thermodynamic Model". Proceedings of the 1984 Summer Computer Simulation Conference, p. 558.
25. Mock B., Evans L.B. and Chen C. C., "Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed Solvent Electrolyte System". AIChE J., v. 32, n. 10, p. 1655-1664, 1986.
26. Oku, T., and Yamada K., "The dissolution Rate of Quartz and the Rate of Desilication in the Bayer Liquor". Light Metals, the Metallurgical society of AIME, 1971.
27. Pearson T. J., "The Chemical Background of the Aluminum Industry". The Royal Institute of Chemistry, London, 1955.
28. Perry, K. W., "Modification to Bauxite Digestion". Proceedings of Second International Symposium of ICSOBA, v. 1, p. 43-57, 1970.
29. Perry, H. R., Green, D.W., Maloney, J.O., "Perry's Chemical Engineers Handbook". MacGraw Hill, 6th ed., p. 1953 – 1965, 1984.
30. Pevzner, I. Z., Dvorkic, A. S. Fiterman, M. Y., Yeregin, N. I. and Rozen, V. B., "Mathematical Simulation of Aluminate Liquor Desilication". Tsvet Met., v.7, p. 49-52, 1975

31. Pitzer, K. S., "Thermodynamics of Electrolytes". Part I: Theoretical Basis and General Equations, *Physic Chemistry Journal*, v. 77, p. 268, 1973.
32. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E.G., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria". Prentice Hall, New Jersey, p. 193-269, 1986.
33. Prausnitz, J.M., Eckert, C.A., Orye, R.V., O'Connell, J.P., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria". Prentice Hall, New Jersey, p.52-85, 1967.
34. Rackett, H.G., *J. Chem. Eng. Data*, volume 15, p. 514, 1970.
35. Renon H., and Prausnitz J.M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures". *AIChE J.*, v. 14, n.1, p. 135-144. 1968.
36. Reid, R. C., Prausnitz, J. M., and Poling B. E., "The Properties of Gases and Liquids". 4th ed., New York: McGraw-Hill, 1987.
37. Russel, A. S., Edwards J. D., Taylor C. S., "Solubility and Density of Hydrate Aluminas in NaOH Solutions". *Journal of Metals*, p. 1123-1128, October, 1955.
38. Sandler S. I., "Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculation". Chapter 7: Models for Electrolyte Solution, p. 601-661, 1993.
39. Smith, J. M., and Van Ness H. C., "Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química". 3^a ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro. Cap. 8: Equilíbrio de Fases, p. 277-346, 1980.

APÊNDICE A

A.1. REVISÃO DA LITERATURA

Uma ativa pesquisa tem sido conduzida no campo da termodinâmica de sistemas eletrolíticos, podendo citar Mauer (1983), Mock et al. (1984), Mock et al. (1986) e Fürst e Renon (1993).

Estes avanços têm possibilitado o desenvolvimento de equações empíricas para modelos de Energia Livre de Gibbs Excedente que correlacionam coeficientes de atividade de íons individuais, coeficientes de atividade iônicos e coeficientes de atividade moleculares de solventes e solutos.

Tem-se, atualmente, um grande número de equações para cálculo de coeficientes de atividade iônicos (para eletrólitos), segundo “Handbook of Aqueous Electrolyte Solution” por Horvath (1985), as quais datam desde 1921 até estudos mais recentes.

A obtenção do coeficiente de atividade para muitas soluções eletrolíticas ainda se dá através de correlações obtidas através de dados experimentais.

A relação entre o coeficiente de atividade e a concentração de uma solução eletrolítica foi iniciada por Lewis & Randall (1921) (citado por Horvath, 1985) baseado na tensão iônica e na molalidade. Debye & Hückel

(1923) (citado por Horvath, 1985) otimizaram esta equação considerando as forças das interações iônicas em soluções aquosas, podendo o coeficiente de atividade ser calculado baseado somente em concentrações expressas em molalidade. A clássica equação de Debye & Hückel foi simplificada por Güntelberg (1926) (citado por Horvath, 1985) através da hipótese de que o tamanho dos íons está ao redor de 3 Angstroms para todas as temperaturas. Muitos estudos posteriores foram realizados para eletrólitos específicos e concentrações definidas, especialmente para altas diluições de eletrólitos em solução aquosa.

Bromley (1973) introduziu parâmetros baseados em tensão iônica e constantes independentes da temperatura, de acordo com o tipo de eletrólito. Meissner e Kusik (1973) estenderam este modelo para sistemas multicomponentes tendo a água como solvente.

Pitzer (1973) desenvolveu uma expressão a qual inclui o efeito de curtas distâncias entre as espécies i e j e um termo para interação tripla quando se têm altas concentrações.

A.2. Cálculo de Coeficientes de Atividade pelo modelo NRTL

A equação NRTL para sistemas eletrolíticos foi desenvolvida com base no conceito de composição local. Este conceito é similar ao utilizado pelo modelo NRTL para sistemas não eletrolíticos (Renon e Prausnitz, 1968). Este modelo foi primeiramente proposto para representar a energia de Gibbs excedente para sistemas eletrolíticos aquosos por Chen et al. (1982) e por Chen e Evans (1986).

Este modelo utiliza:

- ξ parâmetros binários de ajuste,
- ξ parâmetros que representam o fator de não-aleatoriedade
- ξ parâmetros que representam as interações físicas entre pares solvente-solvente, pares solvente-sais e pares sais-sais, de sistemas eletrolíticos aquosos simples e sistemas eletrolíticos de multicomponentes para uma grande faixa de concentrações e temperaturas.
- ξ o estado de diluição infinita para obter o estado de referência para íons.

O modelo é baseado em duas hipóteses fundamentais:

- 1 Repulsão do íon comum

Estados em que a composição local de cátions ao redor de cátions é zero (também para ânions ao redor de ânions). Isto é baseado na hipótese de

que as forças repulsivas entre íons de cargas comuns são extremamente grandes em sua vizinhança.

1 A hipótese da eletroneutralidade local

Estados em que a distribuição de cátions e ânions ao redor de uma espécie molecular central é tal que a carga iônica local líquida é zero. A eletroneutralidade local tem sido observada nos espaços entre as moléculas em cristais de sal.

Chen e Evans (1986) propuseram uma expressão para a energia de Gibbs excedente a qual contém duas contribuições:

- a) Contribuição das interações de uma longa distância entre íon-íon que vai além da vizinhança imediata da espécie iônica central. Esta expressão é baseada na equação de Pitzer-Debye-Hückel.
- b) Contribuição derivada da Equação NRTL por Renon e Prausnitz, que leva em conta as interações locais que existem na vizinhança imediata da espécie iônica central.

O modelo NRTL para sistemas solventes-eletrólitos é capaz de representar o comportamento do equilíbrio de fases dos solventes. A contribuição das interações a uma longa distância, proveniente da expressão de Pitzer-Debye-Hückel, embora usada para o cálculo dos coeficientes de atividade para soluções iônicas e aquosas, foi mostrado que seu efeito é baixo

para se obter o comportamento da água em sua fase de equilíbrio (Chen e Evans, 1986). Deste modo, somente o termo da contribuição das interações locais foi utilizado para o modelo NRTL de sistemas eletrolíticos.

Este modelo foi adotado devido à sua simplicidade e aplicabilidade em misturas que exibem uma fase líquida dividida. O modelo não necessita de volume específico ou dados de área.

No artigo “Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures” de “Renon e Prausnitz”, são demonstradas equações básicas para se obter a equação NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade binários e multicomponentes.

O detalhamento a seguir, (Figura II.1), é baseado em um sistema simples de um eletrólito no estado líquido completamente dissociado que será identificado como “ca” e um solvente “B”. Este conceito será estendido a um sistema multicomponente.

Este sistema poderá ter três arranjos diferentes :

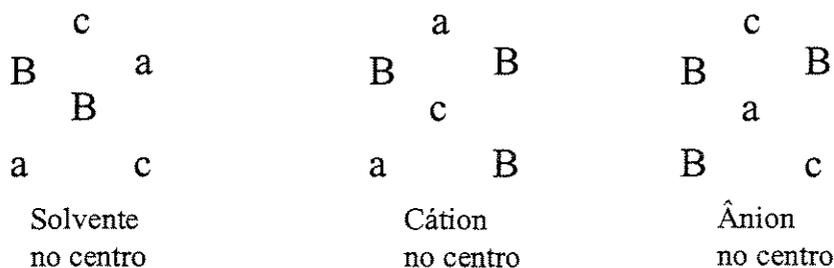


Figura II.I. Células que apresentam os arranjos cátions (c), anions (a) e molécula (B) de acordo com a hipótese da eletroneutralidade local.

No caso de se ter a molécula do solvente com outras moléculas e cátions e ânions em sua vizinhança imediata, o princípio da eletroneutralidade local é seguido. A vizinhança de cátions e ânions que está ao redor do solvente é eletricamente neutra. No caso do elemento central ser o ânion (cátion) e em sua vizinhança imediata tem-se a molécula de solvente e cátion (ânion) o princípio da repulsão do íon comum é seguida (não existe íons de carga comum nesta vizinhança), entretanto, íons de cargas opostas estão presentes muito próximos entre eles.

Para uma solução multicomponentes, considera-se X_{ji} a fração molar local da molécula j e X_{ki} a fração molar da molécula k nas vizinhanças imediatas.

As frações molares locais X_{ji} e X_{ii} das espécies j e i , respectivamente, na vizinhança de i são definidas como:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \left(\frac{X_j}{X_i}\right) G_{ji} \quad (\text{A.1})$$

onde:

$$X_j = x_j C_j \quad (C_j = z_j = \text{carga absoluta do íon e } C_j = 1 \text{ para moléculas})$$

$$G_{ji} = e^{(-\Delta_{ji} Q_j^i)} \quad (\text{A.2})$$

$$\Omega_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (\text{A.3})$$

Δ_{ji} fator de não aleatoriedade

Os parâmetros g_{ji} e g_{ii} são energias de interação entre as espécies j e i , i e i , respectivamente. Ambos g_{ji} e Δ_{ji} são simétricos, ou seja $g_{ji} = g_{ij}$ e

$$\Delta_{ji} = \Delta_{ij}.$$

Similarmente,

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \left(\frac{X_j}{X_i}\right) G_{ji} \quad (\text{A.4})$$

onde:

$$G_{ji,ki} = e^{(-\Delta_{ji,ki} \Omega_{ji,ki})} \quad (\text{A.5})$$

$$\Omega_{ji,ki} = \frac{g_{ji} - g_{ki}}{RT} \quad (\text{A.6})$$

$\Delta_{ji,ki}$ fator de não aleatoriedade

Para sistemas multicomponentes, tem-se o modelo NRTL para a energia livre de Gibbs excedente (Chen e Evans, 1986), considerando B como solvente molecular, “a” ânion e “c” o cátion.

$$\frac{G_m^{E,lc}}{RT} = \sum_B X_B \frac{\sum_j X_j G_{jB} \Omega_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} + \sum_c X_c \frac{\sum_a X_a \frac{\sum_j X_j G_{jc,a} \Omega_{jc,a}}{\sum_{a'} X_{a'} \frac{\sum_j X_j G_{ja,a'} \Omega_{ja,a'}}}{\sum_{a'} X_{a'} \frac{\sum_k X_k G_{ka,a'}}{\neq}}}{\sum_a X_a \frac{\sum_c X_c \frac{\sum_j X_j G_{ja,c} \Omega_{ja,c}}{\neq}}{\sum_{c'} X_{c'} \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'}}{\neq}}} \quad (\text{A.7})$$

onde:

j e k podem ser as espécies a, c ou B.

A equação para o coeficiente de atividade, obtida através da derivação da equação (A.7), para o componente molecular (solvente), é:

$$\ln g_B^{lc} = \frac{\sum_j X_j G_{jB} \Omega_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}}$$

$$\begin{aligned} & \sum_{B'} \frac{X_{B'} G_{BB'}}{\sum_k X_k G_{kB}} \Omega_{BB'} \cdot \frac{\sum_k X_k G_{kB} \Omega_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \div \sum_{a'} \sum_{a''} \frac{X_a}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{Bc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \Omega_{Bc,a'c} \cdot \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \Omega_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \div \\ & \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{Ba,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \Omega_{Ba,c'a} \cdot \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \Omega_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \div \end{aligned} \quad (A.8)$$

A equação do coeficiente de atividade para cátions é dada por “Aspen Manual – Physical Property Methods & Models”.

$$\frac{1}{z_c} \ln g_c^{lc} = \sum_a \frac{X_a}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \Omega_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}}$$

$$\begin{aligned} & \sum_{B'} \frac{X_{B'} G_{cB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \Omega_{cB} \cdot \frac{\sum_k X_k G_{kB} \Omega_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \div \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_c G_{ca,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \Omega_{ca,c'a} \cdot \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \Omega_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \div \end{aligned} \quad (A.9)$$

A equação de coeficientes de atividade para ânions é dada por:

$$\frac{1}{z_a} \ln \mathcal{G}_a^{jc} = \frac{\int_c X_c \int_k X_k G_{ka,c'a} \Omega_{ka,c'a}}{\int_c X_c \int_k X_k G_{ka,c'a}}$$

$$\int_B \frac{X_B G_{aB}}{\int_k X_k G_{kB}} \Omega_{zB} \frac{\int_k X_k G_{kB} \Omega_{zB}}{\int_k X_k G_{kB}} \int_c \int_a \frac{X_a}{\int_a X_a} \frac{X_c G_{ac,a'c}}{\int_k X_k G_{kc,a'c}} \Omega_{ac,a'c} \frac{\int_k X_k G_{kc,a'c} \Omega_{kc,a'c}}{\int_k X_k G_{kc,a'c}}$$

(A.10)

onde

$$G_{cB} = \frac{\int_a X_a G_{ca,B}}{\int_a X_a} \quad (A.11)$$

$$G_{aB} = \frac{\int_c X_c G_{ca,B}}{\int_c X_c} \quad (A.12)$$

$$\tau_{cB} = \frac{\ln G_{cB}}{\alpha_{cB}} \quad (A.13)$$

$$\Omega_{zB} = \frac{\ln G_{aB}}{\Delta_{aB}} \quad (A.14)$$

$$\Omega_{Ba,ca} = \Omega_{zB} = \Omega_{ca,B} = \Omega_{B,ca} \quad (A.15)$$

$$\Omega_{Bc,ac} = \Omega_{zB} = \Omega_{ca,B} = \Omega_{B,ca} \quad (A.16)$$

$$\Delta_{Bc} = \Delta_{cB} = \frac{\int_a X_a \Delta_{B,ca}}{\int_a X_a} \quad (A.17)$$

$$\Delta_{Ba} = \Delta_{aB} \frac{\int_c X_c \Delta_{B,ca}}{\int_c X_c} \quad (\text{A.18})$$

Para cada tipo de interação entre eletrólitos e solventes moleculares ,
seguem as relações de dependência com a temperatura para os parâmetros de
energia do modelo NRTL:

1) Parâmetro binário Molécula-Molécula

$$\Omega_{BB} = A_{BB} \frac{B_{BB}}{T} + F_{BB} \ln(T) + G_{BB} T \quad (\text{A.19})$$

2) Parâmetro em par Eletrólito-Molécula

$$\Omega_{ca,B} = C_{ca,B} \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \frac{\Delta T^{ref}}{T} + \ln \frac{T}{T^{ref}} \quad (\text{A.20})$$

$$\Omega_{B,ca} = C_{B,ca} \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \frac{\Delta T^{ref}}{T} + \ln \frac{T}{T^{ref}} \quad (\text{A.21})$$

3) Parâmetro em par Eletrólito-Eletrólito

$$\Omega_{c'a,c'a} = C_{c'a,c'a} \frac{D_{c'a,c'a}}{T} + E_{c'a,c'a} \frac{\Delta T^{ref}}{T} + \ln \frac{T}{T^{ref}} \quad (\text{A.22})$$

$$\Omega_{ca',ca''} = C_{ca',ca''} \frac{D_{ca',ca''}}{T} + E_{ca',ca''} \frac{\Delta T^{ref}}{T} + \ln \frac{T}{T^{ref}} \quad (\text{A.23})$$

onde :

$$T^{ref} = 298,15K$$

A partir da hipótese da eletroneutralidade local e repulsão de íon comum, demonstrado pela Figura II.1, no arranjo em que o solvente é o componente central, observa-se que a fração de ânions ao redor do solvente (X_{aB}) é igual à fração de cátions ao redor do solvente (X_{cB}):

$$X_{aB} = X_{cB} \quad (\text{A.24})$$

Isto é explicado quando observa-se ao redor da molécula solvente quantidades iguais de cátions e ânions.

Combinando a expressão (A.24) com as frações de efetividade molal local dada pelas equações (A.1) e (A.4), obtém-se a seguinte igualdade:

$$G_{aB} = G_{cB} \quad (\text{A.25})$$

As seguintes relações também podem ser assumidas com relação ao fator de não-aleatoriedade:

$$\Delta_{aB} = \Delta_{cB} \quad ca,B \quad (\text{A.26})$$

$$\Delta_{Bc,ac} = \Delta_{Ba,ca} \quad B,ca \quad (\text{A.27})$$

e

$$\Delta_{ca,B} = \Delta_{B,ca} \quad (\text{A.28})$$

Pode-se inferir das equações (A.1), (A.4) e (A.25) a (A.28) que:

$$\Omega_{aB} = \Omega_{cB} = \Omega_{ca,B} \quad (\text{A.29})$$

$$B_{c,ac} = B_{a,ca} = B_{ca} \quad (\text{A.30})$$

Completando as relações citadas acima, tem-se que:

$$G_{ii} = 1 \quad (\text{A.31})$$

$$\Omega_i = 0 \quad (\text{A.32})$$

Analisando-se as equações (A.8), (A.9) e (A.10) e a solução em estudo composta pelo solvente água e os íons sódio, aluminato e carbonato, que se encontram na forma líquida, não ocorre a interação íon-íon, pois não existem sais precipitados que vão se interagir com os sais líquidos e também não ocorre a interação molécula-molécula, pois somente existe a água como solvente.

Os parâmetros necessários para obtenção dos coeficientes de atividade para o licor são:

- a) G_{aB} e G_{cB} que, de acordo com as equações (A.11) e (A.12), estão em função de $G_{ca,B}$ que, por sua vez, através da equação (A.5), estará em função dos parâmetros $\Delta_{ca,B}$ e $\Omega_{ca,B}$.
- b) $G_{BB'}$ não ocorre, pois somente existe uma molécula.
- c) $G_{aB'}$ e $G_{cB'}$ não ocorre, pois somente existe uma molécula.
- d) $G_{Bc,a'c}$, de acordo com a equação (A.5), está em função de $\Delta_{Bc,a'c}$ e $\Omega_{Bc,a'c}$.

Utilizando a igualdade (A.30), tem-se que $\Omega_{Bc,a'c}$ é igual à $\Omega_{B,ca'}$, portanto,

$G_{Bc,a'c}$ está em função de $\Delta_{Bc,a'c}$ e $\Omega_{B,ca'}$.

e) $G_{Ba,c'a}$, de acordo com a equação (A.8), está em função de $\Delta_{Ba,c'a}$ e $\Omega_{Ba,c'a}$.

Utilizando a igualdade (A.30), tem-se que $\Omega_{Ba,c'a}$ é igual à $\Omega_{B,c'a}$, portanto,

$G_{Ba,c'a}$ está em função de $\Delta_{Ba,c'a}$ e $\Omega_{B,c'a}$.

f) $G_{ca,c'a}$ não ocorre pois não existe interação íon-íon.

g) $\Omega_{ca,B}$ e $\Omega_{B,ca}$ seguindo a equação (A.29), é igual à $\Omega_{ca,B}$.

h) Ω_{BB} não ocorre, pois somente existe uma molécula.

i) $\Omega_{Bc,a'c}$, segundo a equação (A.30), é igual à $\Omega_{B,ca'}$.

j) $\Omega_{Ba,c'a}$, segundo a equação (A.30), é igual à $\Omega_{B,c'a}$.

Conclui-se que, para se obter o coeficiente de atividade para o solvente molecular, cátion e ânion, de acordo com as equações (A.8), (A.9) e (A.10), para uma solução contendo água e os íons sódio, aluminato e carbonato, são necessários os fatores de não aleatoriedade e os parâmetros de energia para interação molécula-cátion/ânion ($\Omega_{B,ca}$) e a interação cátion/ânion - molécula ($\Omega_{ca,B}$), ou seja, obtém-se os fatores de não aleatoriedade e através das equações (A.20) e (A.21), calcula-se o coeficiente de atividade utilizando o modelo NRTL para o licor.