



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



MODELAGEM E AVALIAÇÃO DE EVAPORADORES DE TRIPLICE EFEITO PARA CONCENTRAÇÃO DE SODA CÁUSTICA EM ESTADO ESTACIONÁRIO.

Mestrando: César Augusto Monte Nunes

Orientadores: Prof^o.Dr. José Jailson Nicácio Alves

Prof^o.Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos

Campina Grande - Paraíba
Março de 2006.

CÉSAR AUGUSTO MONTE NUNES

MODELAGEM E AVALIAÇÃO DE EVAPORADORES DE TRIPLICE EFEITO PARA
CONCENTRAÇÃO DE SODA CÁUSTICA EM ESTADO ESTACIONÁRIO.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campina Grande – Paraíba

Março de 2006

Mestrando: César Augusto Monte Nunes

Orientadores: Prof^o.Dr. José Jailson Nicácio Alves

Prof^o.Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos

CÉSAR AUGUSTO MONTE NUNES

MODELAGEM E AVALIAÇÃO DE EVAPORADORES DE TRIPLICE EFEITO PARA
CONCENTRAÇÃO DE SODA CÁUSTICA EM ESTADO ESTACIONÁRIO.

Defesa apresentada no dia ____/____/____.

Nota: _____ (_____)

COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Sc. José Jailson Nicácio Alves
Orientador

Dr. Sc. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos
Orientador

Dr.Sc. Luiz Stragevitch
Examinador externo

Dr.Sc. Romildo Pereira Brito
Examinador interno

PhD Michel François Fossy
Examinador interno

Campina Grande – Paraíba
Março de 2006

A minha família e amigos pela paciência e compreensão durante esta jornada.

Agradecimentos

Gostaria de externar meu sincero agradecimento às pessoas e instituições que foram e serão de extrema importância para conclusão deste, e de outros trabalhos que viram.

- Ao professor Westphalen, que com muita presteza dedicou-se esclarecer às minhas primeiras dúvidas conceituais sobre este assunto.
- Aos meus colegas de trabalho, por todas as horas de debates e pelas dúvidas esclarecidas ao longo deste tempo.
- A Braskem, pelo suporte para conclusão deste trabalho.
- Aos professores Luiz, Jailson e Romildo, pela compreensão, apoio e estímulo para trilhar os caminhos da dissertação.
- Ao professor João Inácio Solleti, pelas primeiras discussões sobre o modelo e incentivo para a continuidade deste trabalho.

Índice

Pagina

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Nomenclatura

| | | |
|----------|--|----|
| <i>1</i> | <i>Introdução</i> | 1 |
| 1.1 | Descrição do Sistema | 5 |
| 1.2 | Caracterização do Problema | 8 |
| 1.3 | Objetivos | 10 |
| <i>2</i> | <i>Modelagem</i> | 11 |
| 2.1 | Propriedades Físicas Empregadas na Modelagem | 11 |
| 2.1.1 | Temperatura de Ebulição de Água | 11 |
| 2.1.2 | Elevação do Ponto de Ebulição | 12 |
| 2.1.3 | Entalpias de Vapor e Condensado | 13 |
| 2.1.3.1 | Condensando | 14 |
| 2.1.3.2 | Vapor Saturado | 14 |
| 2.1.4 | Entalpia da Solução Ternária NaOH-NaCl-H ₂ O | 15 |
| 2.2 | Coeficientes Globais de Transferência de Calor em Evaporadores | 23 |
| 2.3 | Equações de Projeto para Evaporadores Funcionando em Múltiplo Efeito | 26 |
| 2.4 | Balanços de Massa | 29 |
| 2.5 | Balanços de Energia | 33 |
| 2.5.1 | Efeito Flash | 35 |
| 2.5.2 | Primeiro Efeito | 36 |
| 2.5.3 | Segundo Efeito | 37 |
| 2.5.4 | Terceiro Efeito | 38 |
| 2.6 | Algoritmo | 41 |
| <i>3</i> | <i>Resultados Obtidos</i> | 43 |
| 3.1 | Comparativos entre resultados simulados e condição de projeto | 44 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| 3.2 | Comparativos entre resultados simulados e condições reais | 48 |
| 3.3 | Avaliação das curvas de controle de concentração pela EPE | 51 |
| 3.4 | Avaliação do consumo de vapor em função da vazão de lama de sal | 51 |
| 4 | <i>Conclusão</i> | 54 |
| 5 | <i>Sugestão para Trabalhos Futuros</i> | 55 |
| | <i>Abstract</i> | 56 |
| | <i>Referências Bibliográficas</i> | 57 |
| <i>Apêndice A</i> | <i>Dados do Sistema</i> | 61 |
| A.1 | Dados de entrada para o modelo nas condições de projeto do evaporador da área 328. | 61 |
| A.2 | Dados de entrada para o modelo nas condições de projeto do evaporador da área 228. | 62 |
| A.3 | Dados de entrada para o modelo nas condições da campanha 1, para o evaporador da área 328. | 63 |
| A.4 | Dados de entrada para o modelo nas condições da campanha 2, para o evaporador da área 328. | 64 |
| <i>Apêndice B</i> | <i>Estimativas para o Sistema</i> | 65 |
| B.1 | Entalpia de NaOH-NaCl-H ₂ O | 65 |
| <i>Apêndice C</i> | <i>Programa Desenvolvido e Fluxograma</i> | 72 |

Lista de Figuras

| | Pagina |
|--|--------|
| Figura 1 - Sistema tríplice efeito com alimentação reversa para concentração de soda. | 7 |
| Figura 2 - Sistema a ser modelado: detalhe do 3º efeito do sistema de evaporação, com detalhes como trocador, condensador barométrico, perna de decantação de sal sólido e bomba de circulação e hidrociclone cortesia Swenson Co. | 8 |
| Figura 3 - Dados experimentais e aproximação para entalpia de vapor e condensado. | 15 |
| Figura 4 - Comparativo entre os erros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais para a curva de um hiperplano e quadrica em relação à concentração de soda. | 18 |
| Figura 5 - Comparativo entre os erros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais para a curva de um hiperplano e quadrica em relação à temperatura. | 19 |
| Figura 6 - Comparativo entre os dados experimentais e simulados pela equação da quadrica em relação à temperatura. | 20 |
| Figura 7 - Comparativo entre os dados experimentais e simulados pela equação da quadrica em relação à concentração de soda. | 21 |
| Figura 8 - Vista tridimensional dos dados experimentais ajustados à curva de uma quadrica – aderência em relação ao valor de entalpia de solução (vista lateral). | 22 |
| Figura 9 - Vista tridimensional dos dados experimentais ajustados à curva de uma quadrica. | 23 |
| Figura 10 - Troca de calor em evaporadores. | 25 |
| Figura 11 - Ilustração da perna de decantação de um evaporador do sistema. | 31 |
| Figura 12 - Diagrama ternário para um sistema NaCl-NaOH-H ₂ O em pernas de elutriação de evaporadores de Soda Cáustica (manual técnico Corpus Christi, 1976). | 33 |

| | |
|---|----|
| Figura 13 - Representação esquemática do efeito flash. | 35 |
| Figura 14 - Representação esquemática do primeiro efeito. | 36 |
| Figura 15 - Representação esquemática do segundo efeito. | 37 |
| Figura 16 - Representação esquemática do terceiro efeito. | 38 |
| Figura 17 – Pontos em vermelho indicando locais de amostragem para determinação analítica de concentração de soda. | 43 |
| Figura 18 – Efeito da elevação da concentração de cloreto na alimentação sobre a temperatura do terceiro efeito, para área 328. | 46 |
| Figura 19 – Efeito da vazão de soda do terceiro efeito sobre a concentração do segundo efeito para uma variação de 100 até 250 gpl, para área 328. | 47 |
| Figura 20 – Efeito da vazão de soda do segundo efeito sobre a concentração do segundo efeito para uma variação de 100 até 250 gpl, para área 328. | 48 |
| Figura 21 - Comparativo de concentração de soda entre dados reais e simulados para a campanha 1. Concentração de alimentação de 10.23% em Soda, 17% em Sal e uma carga de 428 T/d. | 49 |
| Figura 22 - Comparativo de concentração de soda entre dados reais e simulados para a campanha 2. Concentração de alimentação de 12.83 % de Soda, 15.9% de Sal e uma carga de 572 T/d. | 49 |
| Figura 23 - Curvas de operação Vazão Vs EPE do primeiro efeito, para diversas concentrações de soda no licor de alimentação: Curva 1- 146gpl, 2 - 139gpl, 3 - 130 gpl, 4 - 122gpl. | 51 |
| Figura 24 - Efeito da modulação de cada vazão de lama de sal dos evaporadores, em relação ao consumo de vapor no primeiro efeito, avaliado separadamente. | 53 |
| Figura 25 - Fluxograma de blocos para representação do algoritmo | 82 |

Lista de Tabelas

| | Pagina |
|--|--------|
| Tabela 1 - Comparativo entre os erros dos modelos de entalpia propostos para a solução de NaCl-NaOH-H ₂ O. | 17 |
| Tabela 2 - Valores típicos de coeficientes globais de transferência de calor (Westphalen, 1996). | 26 |
| Tabela 3 - Avaliação da composição de solução, baseada no diagrama ternário para um sistema NaCl-NaOH-H ₂ O, em pernas de elutriação de evaporadores de Soda Cáustica (manual técnico Corpus Christi, 1976) | 32 |
| Tabela 4 - Comparativo entre simulado e projeto com dados da área 328, para uma produção de 444 T/d de soda em base seca. | 44 |
| Tabela 5 - Comparativo entre simulado e projeto com dados da área 228, para uma produção de 823 T/d de soda em base seca. | 45 |
| Tabela 6 - Comparativo entre simulado e real com dados da área 328, para campanha 1, produção de 428 T/d de soda em base seca. | 50 |
| Tabela 7 - Comparativo entre simulado e real com dados da área 328, para campanha 2, produção de 572 T/d de soda em base seca. | 50 |
| Tabela A.1 – Dados de entrada para o modelo nas condições de projeto do evaporador da área 328. | 61 |
| Tabela A.2 – Dados de entrada para o modelo nas condições de projeto do evaporador da área 228. | 62 |
| Tabela A.3 – Dados de entrada para o modelo nas condições da campanha 1, para o evaporador da área 328. | 63 |

Tabela A.4 – Dados de entrada para o modelo nas condições da campanha 2, para o evaporador da área 328. 64

Tabela B.1 – Dados de entalpia experimentais e obtidos pelos modelos propostos após ajuste de parâmetros 65

Nomenclatura

| | | |
|---------------------------------|---|-----------------------------|
| y | Concentração em massa de produto | (%) |
| P | Vazão de mássica de produto | Kg/h |
| Sal | Vazão mássica de produto da perna de elutriação | Kg/h |
| E | Vazão mássica de vapor de água que sai do evaporador | Kg/h |
| S | Vazão mássica de vapor das caldeiras para o 1º efeito | Kg/h |
| T | Temperatura | °C |
| h | Entalpia da solução NaOH-NaCl-H ₂ O | Kj/kg |
| P _r | Pressão de operação de cada evaporador | mmHg |
| D | Vazão mássica de dessuper-aquecimento de vapor do 1º efeito | Kg/h |
| EPE | Elevação de ponto de ebulição de cada evaporador | °C |
| U | Coeficiente global de transferência de calor para os trocadores de calor de cada evaporador | Kj/(h. m ² . °C) |
| A | Área de troca térmica para os trocadores de calor de cada evaporador | m ² |
| E _{total} | Capacidade de evaporação total do sistema de evaporadores | Kg/h |
| C ₁ , C ₂ | Coeficientes dos balanços de massa dos evaporadores | Kg/h |
| α,β,γ,δ | Constantes da equação de Capriste e Lozano | - |

| | | |
|-----------------------|--|-------------------|
| a,b,c,d,e,f | Constantes da equação quadrica para ajuste de entalpia da solução NaOH-NaCl-H ₂ O | - |
| ΔT | Diferença de temperatura entre vapor saturado e soda cáustica no evaporador | °C |
| ρ_{Licor} | Densidade do licor de células de alimentação do evaporador | Kg/m ³ |
| C_sal | Concentração de NaCl no licor de alimentação do evaporador | g/l |
| C_lic | Concentração de NaOH no licor de alimentação do evaporador | g/l |
| Q | Carga térmica de cada evapoarador | Kj/h |

Subscrito

| | | |
|--------|---|--|
| 1,2,3 | Numero do efeito | |
| fl | Efeito flash | |
| Útil | Diferença de temperatura entre vapor e terceiro efeito descontando efeitos de EPE | |
| Global | Diferença de temperatura entre vapor e terceiro efeito | |
| P | Referencia ao produto soda | |
| f | Alimentação do evaporador | |
| Sal | Referencia ao produto cloreto de sódio | |
| v | Vapor das caldeiras | |
| c | Condensado | |

| | |
|-----|---|
| p1t | Saída do pre-aquecedor do 1º efeito |
| P2t | Saída do pre-aquecedor do 2º efeito |
| E | Fluxo de evaporado do evaporador |
| D | Dessuper-aquecimento |
| Sat | Temperatura de saturação da água na pressão do evaporador |

Resumo

Nunes, C. A. M. Modelagem e Avaliação de Evaporadores de Tríplex Efeito para Concentração de Soda Cáustica em Estado Estacionário.

Paraíba, 2006. 81 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande.

A modelagem em estado estacionário de evaporadores em triplice efeito para concentração de soda cáustica, contemplando a elevação do ponto de ebulição da solução foi realizada utilizando-se como ferramenta o MatLab®, avaliando os perfis de concentração de soda e temperatura perante diversas variações em variáveis operacionais, a fim de estudar o efeito destas na concentração de produto final e assim gerar uma correlação entre as variáveis de processo e a elevação do ponto de ebulição da solução, que possa ser aplicada para entendimento do controle de concentração de soda no primeiro efeito do sistema. Os objetivos do trabalho são a criação de uma ferramenta para avaliação de processo do evaporador existente, planejamento e controle de produção, criação e entendimento da correlação para controle de concentração de soda no primeiro efeito, para futura implantação no SDCC existente na planta de cloro-Soda da Braskem.

O sistema de evaporadores modelado neste trabalho é de tecnologia pertencente a Swenson e possuem uma característica híbrida entre um cristalizador e um evaporador múltiplo efeito de alimentação reversa, composto de três evaporadores e um vaso de evaporação “flash”. O fluido de processo é uma solução de soda cáustica e água saturada em cloreto de sódio, onde a concentração de soda varia de 10% a 50% em massa.

A validação do modelo foi realizada através de dados de planta e laboratório.

Os resultados do modelo de processo em comparação aos dados extraídos da planta industrial estão bastante aderidos, apresentando assim pequenos desvios, demonstrado que esta abordagem de modelo e algoritmo pode ser utilizada para avaliações da planta industrial entre outras aplicações.

Palavras-chave: Evaporadores, múltiplo efeito, produção de cloro-soda, Soda cáustica, EPE.

1. Introdução

O conhecimento dos princípios da evaporação foram extraordinariamente aprimorados até os dias de hoje. A dependência das forças da natureza foi trocada pelo domínio do calor, e hoje, a evaporação é uma operação de concentração empregada nos mais diversos campos da indústria química e de processamento químico. Alimentos, bebidas, pigmentos, fertilizantes, produtos farmacêuticos são apenas alguns exemplos da aplicação de sistemas de evaporação.

A evaporação é uma operação unitária que tem como objetivo o aumento da concentração de um soluto não volátil num solvente volátil (McCabe, et al., 1985), normalmente água. O princípio deste aumento de concentração é a ebulição seguida de evaporação do solvente através do emprego de calor. A fonte de calor é sempre indireta, ou seja, não há contato direto entre o fluido de aquecimento e a solução sendo concentrada, e o meio de aquecimento mais encontrado nas indústrias de processos químicos é o vapor saturado proveniente de caldeiras.

A operação unitária evaporação também não deve ser confundida com a secagem, onde também se deseja aumentar a concentração de um sólido, entretanto o mecanismo no qual ocorre esta concentração é completamente diferente. Enquanto que na secagem o produto final é uma pasta ou sólido, na evaporação tem-se um fluido. Assim, esta diferença acarreta em geometrias de equipamentos completamente diversas. Além disto, na secagem a principal fonte de calor é direta, através do contato de ar quente com o sólido. Com relação ao mecanismo, na secagem a resistência que limita a velocidade do processo de concentração é a difusão da umidade pelo sólido até a interface com o ar insaturado. A água é, então, arrastada pelo ar insaturado sem que necessariamente esta atinja a temperatura de ebulição. Na evaporação, a resistência que limita o processo é a transferência de calor responsável pela ebulição da água.

Com grande frequência são encontrados os termos “vapor vivo” e “vapor vegetal” para designar, respectivamente, o vapor de aquecimento e o vapor d’água resultante da evaporação.

O paradigma de uma operação unitária isolada também deve ser desfeito. A ênfase atual no projeto de processos é a otimização de um processo como um todo, ao invés da ligação de operações unitárias isoladamente otimizadas.

Esta operação unitária é utilizada numa vasta gama de indústrias químicas, bioquímicas e alimentares, podendo indicar-se como exemplos de processos em que, com certeza, estão presentes evaporadores, a indústria do açúcar (de cana ou de beterraba), pasta de papel e cloro soda com tecnologia diafragma ou membrana.

Uma diferença básica é notada quando comparados os sistemas evaporativos de processos de produção de soda cáustica pelas tecnologias de células diafragma e membrana, e estas são:

Evaporadores para soda tipo diafragma:

- Licor de células (soda cáustica diluída) alimentado no evaporador possui uma concentração de soda que varia entre 9-12 % em massa de soda e 14-18% em massa de cloreto de sódio, entre outros sais.
- Altas concentrações de contaminantes como cloratos, sulfatos e cloretos na soda a ser produzida.
- Cristalização de sais durante o processo evaporativo conferindo a geometria do equipamento uma conformação híbrida entre evaporador e cristalizador e selecionador de cristais.
- Princípio de funcionamento tipo circulação forçada para manutenção dos cristais formados em suspensão na solução de soda.
- Adições constantes de água no sistema para evitar obstruções em linhas e agregação de partículas as paredes do equipamento.

Evaporadores para soda tipo membrana:

- Licor de células (soda cáustica diluída) alimentado no evaporador possui uma concentração de soda que varia entre 30-35% em massa.
- Concentração de contaminantes é baixa, como: cloratos, sulfatos e principalmente cloretos.
- Pelo fato de termos menor quantidade de sais (cloretos e sulfatos principalmente) não há geração de sólidos durante o processo evaporativo, ou seja, cristalização ocorrendo nos evaporadores. Este fato torna a geometria do

sistema bastante diferente dos evaporadores aplicados para processo de produção de soda tipo diafragma.

- Princípio de funcionamento tipo “falling film” com maiores coeficientes de troca térmica.

Westphalen (1996) cita a aparente simplicidade de um sistema de evaporação quando comparado, por exemplo, a uma coluna de destilação, porém um evaporador com 10 efeitos pode ser descrito por 10 equações de balanço material de sólidos, 10 equações de balanço material total e 10 equações de balanço de energia, totalizando 30 equações. Uma coluna de destilação que separa produtos de alta pureza pode chegar até 130 pratos. Considerando, como exemplo, que nesta coluna estejam envolvidos cinco componentes, têm-se 650 equações apenas de balanço material dos componentes. Somando ainda as equações de balanço energético e relações de equilíbrio conclui-se facilmente que a modelagem e simulação de colunas de destilação representa um desafio aparentemente muito maior que a modelagem e simulação de evaporadores. Os evaporadores também são encarados muitas vezes como estruturas do tipo “caixa-preta”, com domínio restrito dos fabricantes deste tipo de equipamento. Esta aparente simplicidade dos evaporadores é logo desfeita numa análise um pouco mais profunda desta operação unitária. As inúmeras possibilidades de configurações dos efeitos em termos de fluxos de líquido e de vapor, a inclusão de acessórios como trocadores de calor, compressores mecânicos, termocompressores e tambores de expansão faz com que aquele pequeno número de equações seja organizado de formas completamente diversas. A necessidade do desenvolvimento de um algoritmo diferente para cada tipo de configuração de um sistema de evaporação inibe completamente o seu estudo de forma sistemática.

Um fator complicador, além de termos diversas configurações possíveis, o que dificulta a elaboração de um modelo padrão para sistemas de evaporação, é a existência do aumento de ponto de ebulição (EPE) das soluções, que é mais proeminente nas soluções de soda cáustica e água estudadas por Westphalen (1996) e por MacMullin (1969) que demonstra o comportamento extremamente não linear das soluções de soda, cloreto de sódio e água em relação ao aumento da concentração da soda na solução em função da pressão de vapor.

Estrada-Pinto & Flores-Pren (1999) propuseram modelos e testaram algoritmos de resolução destes modelos para evaporadores contemplando a EPE, o que pode ser levado em

consideração para avaliação destes evaporadores. Westphalen (1996) avaliou uma lei para determinação de EPE em diversas soluções incluindo soda cáustica e cloreto de sódio baseado no modelo desenvolvido por Capriste & Lozano (1988) que representam uma ótima estimativa para determinação de concentrações nos modelos desenvolvidos para evaporadores.

Estrada-Pinto & Flores-Pren (1999) cita que por conveniência o projeto de sistemas de evaporação costuma ser realizado com áreas de aquecimento iguais para todos os evaporadores de forma a não encarecer o projeto destes. Este desenho é típico para evaporadores de sacarose aplicados na indústria açucareira, porém existem outros processos onde há a necessidade de áreas diferentes em evaporadores específicos do sistema em função de necessidades do processo.

A construção de modelos para avaliação de uma unidade de evaporação baseados em dados de uma planta industrial existente tem sido pouco explorados, já que a abordagem de estado estacionário é amplamente utilizada para avaliação de projeto. Porém tal avaliação pode ser realizada para conhecimento do próprio processo pela avaliação de diversos estados de operação em relação a parâmetros específicos como: incrustações nos evaporadores, tubulações e superfícies de aquecimento, quantidade de água adicionada ao sistema, capacidade de evaporação e comportamento da relação vapor consumido e água vaporizada para diversas condições da planta existente (Coulson et. al.).

Kondorosy & Winkler (1978) realizaram avaliações de eficiência de evaporadores para produção de soda cáustica, para plantas em operação com capacidade de 500t/d, em função de diversos fatores como: Água adicionada, ciclos e lavagem, fluxos de licor e vapor e afirma que se o vapor utilizado é produzido na própria planta a economia de energia do sistema combinado deve ser avaliada e otimizada. Como método de avaliação de sistemas complexos podem se utilizar, através de modelagem em estado estacionário, comparativos com curvas de eficiência para economia de vapor e variações entre diversas variáveis como temperatura de alimentação de licor saturado e as formas de alimentação de licor no sistema evaporativo (Hausbrand, Storow e Coulson).

A cristalização e precipitação de sais em evaporadores de múltiplo efeito não esta plenamente desenvolvida em artigos, teses ou dissertações, tendo neste tema uma oportunidade de desenvolvimento de metodologia para avaliação de cristalização em evaporadores. Existem trabalhos publicados para avaliação taxa de cristalização, massa de cristais e distribuição de

partículas em cristalizadores desenvolvidos por Mersmann (1988), Sen Gupta (1999) e Hock (1985), entre outros, porém este assunto não está claramente abordado para evaporadores.

1.1 Descrição do sistema

As metodologias de modelagem e simulação descritas neste trabalho foram desenvolvidas com base num caso de estudo concreto, de que se descrevem a seguir os aspectos gerais mais relevantes.

O equipamento em questão opera em plantas de cloro e soda que possuem tecnologia tipo diafragma, porém há peculiaridades para cada processo.

O sistema de evaporação na Braskem possui duas áreas de evaporação denominadas de 228 e 328 que possuem capacidades diferentes, Área 228 projetada produzir 824 toneladas de soda por dia, em base seca; E a área 328 projetada para produzir 444 toneladas de soda por dia, também em base seca, onde ambas tem por finalidade concentrar licor cáustico das células de diafragma 13 % para 50 % em hidróxido de sódio. Esta concentração é alcançada através de um sistema de tríplice efeito, com circulação forçada a qual também cristaliza o cloreto de sódio quase em sua totalidade.

O licor de células tem em média uma composição de 13 % em hidróxido de sódio e 15 % em cloreto de sódio, daí a dupla finalidade do sistema, concentração de soda cáustica e recuperação do cloreto de sódio.

O sistema de evaporação adotado pela Braskem foi fornecido pela “Swenson”, empresa pertencente ao grupo da “Whiting Corporation” demonstrado pelas Figuras 1 e 2.

O licor de células a 13 %, é transferido por bombas diretamente do tanque de alimentação ao evaporador do 3º efeito. Após circulação e conseqüente evaporação é o fluxo transferido por bombeamento para um pré-aquecedor sendo em seguida encaminhado ao evaporador do 2º efeito. Após, é o fluxo bombeado para um outro pré-aquecedor onde alcançará a temperatura requerida para entrada no evaporador do 1º efeito, para daí por diferença de pressão ser encaminhado ao efeito flash.

O efeito flash é incorporado como parte do sistema básico para resfriar parcialmente o licor de soda concentrado, quente, do evaporador do 1º efeito, para em seguida ser encaminhado ao sistema de resfriamento.

Os evaporadores estão equipados com hidrociclones que utilizam a queda de pressão das bombas de circulação para seu funcionamento, os quais têm por função clarificação da soda que passa em seu interior, isto é, retirada de sólidos em suspensão presentes no licor de células que está sendo transferido para o efeito seguinte.

O sal precipitado nos três efeitos fluirá em contra corrente ao fluxo de licor, isto é do 1º ao 3º efeito, e será diluído com licor mais frio, e com concentração de soda mais baixa. O sal precipitado no 1º efeito fluirá por diferença de pressão da perna de decantação do 1º efeito para a perna do 2º efeito. Este sal, combinado com o que foi precipitado no 2º efeito, fluirá por diferença de pressão da perna de decantação do 2º efeito para a do 3º efeito. O licor do 2º efeito será usado para fluidizar o sal da perna do 1º efeito, o licor do 3º efeito, será usado para fluidizar o sal da perna do 2º efeito, e o licor de soda a 13 % (composto de licor de células, licor removido do sal nas centrífugas de sal quimicamente puro, água de lavagem das centrífugas de soda, transbordo do tanque de alimentação das centrífugas de sal e o sal removido no sistema de resfriamento) será usado para contra-lavar o sal contido na perna de decantação do 3º efeito.

A combinação de um hidrociclone e perna de decantação para cada efeito têm por função controle da densidade do sal precipitado circulante do sistema.

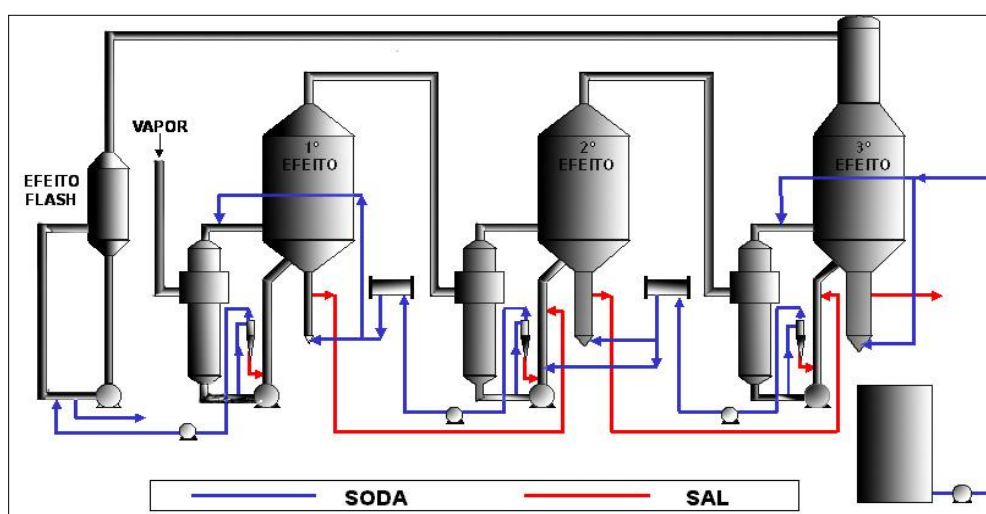


Figura 1 – Sistema triplice efeito com alimentação reversa para concentração de soda.

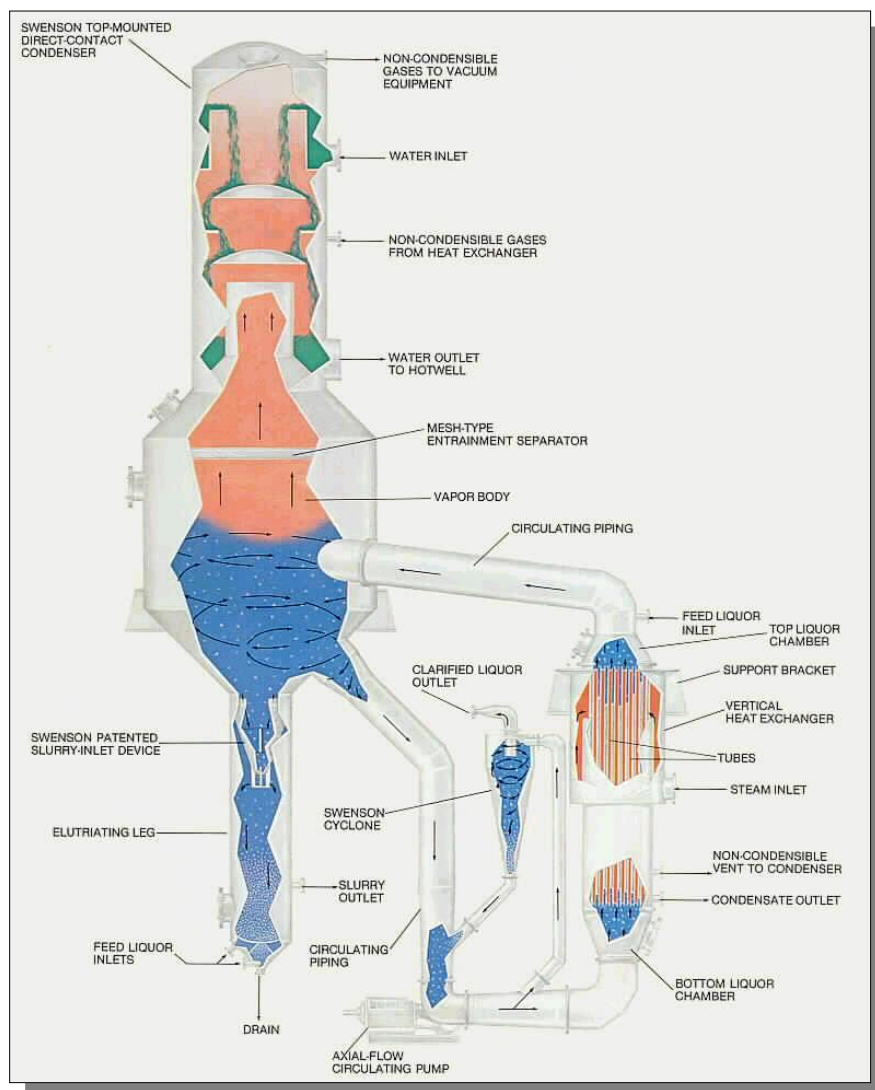


Figura 2 – Sistema a ser modelado: detalhe do 3º efeito do sistema de evaporação, com detalhes como trocador, condensador barométrico, perna de decantação de sal sólido e bomba de circulação e hidrociclone cortesia Swenson Co.

1.2 Caracterização do Problema

O controle de concentração do sistema de evaporação de soda cáustica em questão é realizado pela diferença de temperatura medida entre a solução saturada em soda cáustica, cloreto de sódio e água no interior do evaporador, após a evaporação, onde a solução está próxima ao equilíbrio de massa e temperatura, e o vapor condensado na mesma pressão do evaporador nos tubos do trocador de calor do evaporador seguinte. Esta diferença de temperatura é designada como elevação do ponto de ebulição da solução saturada (EPE) e tal diferença de temperatura ao longo dos efeitos evaporativos pode variar de 5 até 45 °C, sendo esta diferença de temperatura a expressão indireta da concentração de sólidos dissolvidos na solução.

Cada evaporador possui uma concentração de soda cáustica e cloreto de sódio (dissolvido e sólido) especificada, onde esta é determinada pela diferença de pressão e temperatura de cada evaporador. Determinar qual é a concentração correta para cada efeito e quais as variações desta concentração em função de todos os parâmetros operacionais do sistema se torna muito difícil, já que a interação entre os efeitos é bastante forte, fato que é evidenciado pela existência de reciclo de licor (soda cáustica em baixa concentração e saturada em água e cloreto de sódio) através das linhas de retorno de sal entre os evaporadores, bem como pelos próprios distúrbios das variáveis de entrada do sistema.

Esta diferença de temperatura, que expressa a concentração de soda cáustica e sais em cada efeito pode ser analisada se entendermos qual a interação entre os efeitos, reciclos e trocadores de calor periféricos e assim quantificar a variação de concentração em cada um destes efeitos em função de variações operacionais, de forma que possamos prever e corrigir qualquer distúrbio do processo, evitando problemas de especificação de produto final, reduzir custos de produção e problemas operacionais em unidades que recebem produtos do sistema de evaporação.

Todo processo de concentração de soda cáustica e precipitação de cristais de cloreto e sulfato de sódio, no sistema analisado neste trabalho, é comandado principalmente pelo primeiro evaporador do sistema (1º efeito). Neste evaporador é alimentado o vapor proveniente das caldeiras (“vapor vivo”) e pela associação entre a pressão do ultimo evaporador e a carga de vapor alimentada a este evaporador se determinam as diferenças de temperatura que definem as

concentrações do sistema como um todo. Para controlar a concentração neste evaporador e assim definir o perfil do sistema, é modulada a vazão de retirada de produto deste evaporador.

Para perfeito entendimento do controle de concentração e termos uma previsibilidade da concentração desejada nos interior dos evaporadores, bem como dominar o processo de concentração de soda no 1º efeito devem ser obtidas informações de vazão de produto entre os efeitos e analisar estas em relação à concentração dos evaporadores, através de correlações empíricas. Pela dificuldade de medição destas vazões na unidade real e pela dificuldade em obter dados experimentais que tenham abrangência sobre todas as variáveis se faz necessário o desenvolvimento e aplicação de modelos matemáticos do sistema de evaporação.

O controle de concentração proposto para o sistema em estudo baseia-se em uma curva algébrica da forma $A \cdot X - B$, onde A e B são constantes e X é a diferença de temperatura entre a solução saturada no 1º Efeito e a água condensada do vapor deste efeito para uma mesma pressão. Esta correlação pode ser obtida através de modelagem matemática do sistema. Com o desenvolvimento de tal correlação pode-se implantar esta curva para gerar um sinal remoto que alimentará o “set point” do controle de vazão de saída de produto pela válvula de controle de vazão, porém não existe modelo fidedigno para previsão da vazão, entre primeiro efeito e efeito flash, necessária para concentrar o produto até 50% nas diversas condições de variação de processo.

Na literatura são pouco encontradas modelagens e avaliações para evaporadores de soda cáustica de tecnologia diafragma, o qual possui forte não linearidade em função das características termofísicas do licor e inter-relação entre variáveis de processo (pressão, concentração, vazão, temperatura).

Avaliações de precipitação de sólidos também não são totalmente desenvolvidas com enfoque em sistemas evaporativos, sendo esta resumida puramente a modelagem da solução sem contemplar a possibilidade de cristalização ou precipitação de outros compostos que se tornam insolúveis com o aumento de concentração dado licor mãe.

O modelo do processo pode ser construído para prever as concentrações, temperaturas, taxas de vaporização, taxa de produção de cloreto de sódio sólido e suas concentrações entre os evaporadores e ajudar como uma ferramenta para avaliação de desempenho do sistema de

evaporação, bem como futuramente ser implantado em comunicação com o SDCD atualmente instalado na planta, e ainda como ferramenta de RTO (Real Time Optimization) para diagnóstico “on-line” de distúrbios de variáveis de processo.

1.3 Objetivos

Neste trabalho será objetivado modelar o sistema de evaporação de soda cáustica a partir de licor de células, no estado estacionário, adotando premissas pertinentes ao trabalho, de forma que este modelo tenha possibilidade de ser aplicado em avaliações de desempenho do sistema existente.

Dentro da avaliação do trabalho proposto está prevista a criação de ferramentas de análise do sistema:

- Curvas de capacidade de evaporação e eficiência em relação à entrada de água do sistema, temperatura e concentração de licor entre outras variáveis;
- Estudo da curva de correlação de concentração, em forma de EPE, e vazões de saída do sistema;
- Avaliação do consumo de vapor pela variação de variáveis de processo;
- Modelo para futura implantação de ferramenta de otimização associado ao SDCD.

2. Modelagem

O primeiro passo na simulação de processos é a construção de modelos matemáticos dos mesmos, estes modelos são compreendidos de balanços de massa e energia, relações de equilíbrio, equações empíricas para determinação de propriedades físicas e termodinâmicas e equações de projeto do sistema a ser modelado matematicamente. Um dos parâmetros mais importantes da modelagem é a aquisição de dados termodinâmicos seguros, para os compostos químicos, para assim representar os fenômenos físico-químicos e termodinâmicos envolvidos no processo. Algumas das variáveis das unidades são conhecidas outras especificadas como variáveis projeto e outras são encontradas através da simulação. O importante é o conhecimento dos graus de liberdade do sistema para se determinar o mínimo de parâmetros a serem especificados e com isto garantir soluções viáveis para o problema (Westphalen, 1996).

A modelagem de um sistema é entendida neste trabalho, como o desenvolvimento de sistemas de equações que procuram reproduzir, numa estrutura matemática, o comportamento de sistemas físicos e químicos reais e as relações de interdependência de suas variáveis.

2.1 Propriedades Físicas Empregadas na Modelagem

2.1.1 Temperatura de Ebulição da Água

Para determinar a temperatura de ebulição da água à pressão desejada foi utilizada a equação de Antoine (1) a qual determina este valor com suficiente precisão. Este modelo é necessário para prever as temperaturas de saturação da água ou vapor para qualquer pressão determinada nos evaporadores.

$$\ln(p) = A - B/(T + C) \quad (1)$$

Onde:

$$A = 18,3036$$

$$B = 3816,44$$

$$C = -46,13$$

p – pressão (mmhg)

T – Temperatura (K)

2.1.2 Elevação do Ponto de Ebulição (EPE)

Quando um soluto não volátil é dissolvido em água, observa-se que a temperatura de ebulição da solução formada é superior ao valor da temperatura de ebulição da água pura. Este fenômeno é denominado elevação do ponto de ebulição. Informações sobre a elevação do ponto de ebulição de soluções são fundamentais para o projeto e resolução de equações de balanço de diversos tipos de equipamentos, em particular evaporadores em múltiplo efeito. Algumas equações podem ser encontradas na literatura para predição deste parâmetro, porém sua validade é restrita a soluções diluídas ou soluções ideais. No caso de evaporadores, deseja-se aumentar o teor de sólidos de um determinado licor até valores onde uma solução não poderia ser considerada diluída. Além disto, cita-se o exemplo da concentração de soluções de sais, que não podem ser admitidas como soluções ideais. A elevação do ponto de ebulição da solução em cada efeito é meramente uma indicação de várias características termodinâmicas da solução (como calor específico e calor latente de vaporização do solvente) que diferem da água. Quanto maior a elevação do ponto de ebulição maior o desvio das propriedades termodinâmicas em relação à água. No cálculo de evaporadores é necessário saber como estas variáveis interferem no balanço energético. Desta forma, torna-se necessário o uso de dados experimentais da elevação do ponto de ebulição, em função da concentração de sólidos e pressão.

A temperatura da solução em ebulição terá relação direta com a concentração de soda presente na solução e pressão do efeito. Definimos como temperatura da solução o aumento de temperatura de ebulição da água na pressão indicada por presença de sólidos dissolvidos, portanto temos:

$$T_{\text{solução}} = T_{\text{água}} + \text{EPE}_{\text{total}} \quad (2)$$

Capriste e Lozano (1988) desenvolveram modelos que descrevem o comportamento da elevação do ponto de ebulição (EPE) em função da concentração e pressão para diversos tipos de soluções. Este modelo possui a seguinte formulação matemática:

$$\Delta T_{\text{es}} = \alpha (100 w)^{\beta} \exp(\gamma 100 w) P^{\delta} \quad (3)$$

Onde os parâmetros desta equação estão descritos abaixo:

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ – São constantes de Capristee Lozano, e dependem das propriedades do composto.

w – Fração massica do composto na solução

p – Pressão de vapor em KPa

Os parâmetros desta equação para soda cáustica e água, sem a presença de sais dissolvidos na solução de soda cáustica, foram determinados por Westphalen (1996). Onde os mesmos foram:

$$\alpha = 5,29 \times 10^{-2}$$

$$\beta = 1,5314$$

$$\gamma = 1,54 \times 10^{-2}$$

$$\delta = -0,0024$$

2.1.3 Entalpia de Vapor e Condensado

O sistema de evaporação em questão possui diversas correntes de vapor e condensado saturado. Para resolver os balanços de energia do sistema são necessárias equações obtidas através de correlações estatísticas para representar as entalpias de condensado e vapor saturado em relação à temperatura, a fim de tornar a solução do sistema viável para simulação. Tais dados foram correlacionados de tabelas de vapor saturado na faixa de trabalho do sistema modelado, de 0 até 200 °C, disponíveis em literatura (KERN, 1980). Para as aproximações foram utilizadas correlações através de modelos de equações do 2º Grau como exemplificado na figura 3.

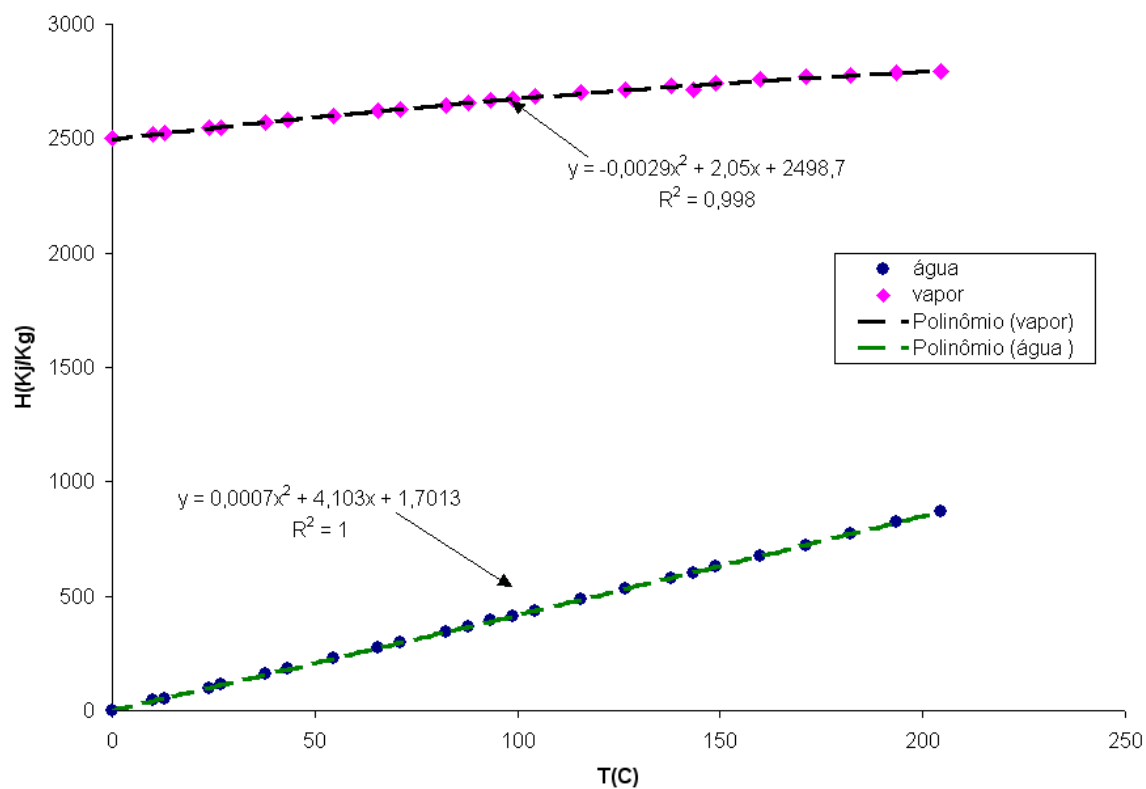


Figura 3 – Dados experimentais e aproximação para entalpia de vapor e condensado.

As equações obtidas pela aproximação de 2º grau estão representadas abaixo:

2.1.3.1 Condensado:

$$h_c = 0.0007 \cdot T_c^2 + 4.103 \cdot T_c + 1.7013 \quad (4)$$

2.1.3.2 Vapor Saturado:

$$h_v = -0.0029 \cdot T_v^2 + 2.05 \cdot T_v + 2498.7 \quad (5)$$

2.1.4 Entalpia da Solução Ternária NaOH-NaCl-H₂O

Para elaboração de balanços de massa e energia em sistemas de evaporação, as propriedades físicas mais importantes a serem consideradas são a entalpia e a temperatura de ebulição da solução que está sendo concentrada. Além disto, propriedades termodinâmicas da água pura são necessárias por se tratar do solvente volátil e também do fluido de aquecimento dos evaporadores.

Se uma solução de soda cáustica concentrada a uma determinada temperatura é dissolvida em água a mesma temperatura uma determinada quantidade de calor é liberada, este calor é chamado calor de diluição; Este calor liberado varia com a quantidade de soda cáustica envolvida e a quantidade de água adicionada, tal variável seria a necessidade de calor a ser adicionado para concentrar a solução. A soma destes fatores resulta em uma complicada situação a qual é mais bem representada pelos diagramas de entalpia (Westphalen, 1996).

Para determinar um modelo consistente é necessário saber a variação de entalpia com a concentração de soda cáustica em água saturada com cloreto de sódio.

A literatura especializada não apresenta correlações de entalpia para soluções de soda cáustica que o sistema de evaporação da Braskem opera, esta apenas cita correlações empíricas para soluções de soda cáustica e água (Westphalen (1996), Omer e Kumar (1996)). Estes modelos para cálculo de entalpia não obtiveram bons resultados quando comparados com dados experimentais apresentados pela tecnologia (Manual Técnico Hooker, 1975), pois as correlações apresentadas por Omer e Kumar (1996) são para soluções de soda cáustica e água apenas.

A correlação de entalpia para a solução ternária de soda cáustica, água e cloreto de sódio tiveram que ser obtidas a partir de regressão de dados experimentais da Hooker Chemical Corporation (1975). Estes dados experimentais levam em consideração a concentração e temperatura da solução de soda cáustica, água cloreto de sódio, tendo uma validade numa faixa de concentração de soda cáustica e temperatura de 10% até 50% e 0 °C até 250 °C, respectivamente.

Para a aproximação destes dados experimentais em uma equação matemática, foram realizadas duas abordagens: Uma através de ajuste de curva de um hiperplano pelo método dos mínimos quadrados e outra através da equação de uma quadrica.

A aproximação dos dados experimentais através de equações matemáticas, para solução de soda cáustica já havia sido testada por Wilson e McCabe (1942) e foi citada por Omer e Kumar (1996), porém para soluções de soda cáustica e água.

A comparação dos modelos propostos foi realizada através do erro em relação aos dados experimentais de entalpia para diversas concentrações de soda cáustica e temperatura, publicados pela Hooker (1975).

A formulação do desvio encontrado foi baseada na equação: ***Erro = (Valor experimental - Valor Simulado)/ Valor experimental***

O erro obtido em relação aos dados experimentais de entalpia foi comparado, de forma gráfica, em relação as variáveis independentes do modelo, concentração de soda em % mássico e temperatura da solução em graus F. O modelo matemático escolhido foi aquele que demonstrou menor erro em relação a estas duas variáveis, bem como menor erro médio global obtido pela media dos erros encontrados entre o modelo e os dados experimentais. A aproximação que obteve o melhor resultado baseado nas premissas citadas foi à equação da quadrica como demonstrado nas figuras de 4 a 9 e na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparativo entre os erros dos modelos de entalpia propostos para a solução de NaCl-NaOH-H₂O.

| | Quadrica | Hiperplano |
|-------------|----------|------------|
| Erro Máximo | 6.79% | 42,56% |
| Erro Médio | 1.94 % | 5.23% |

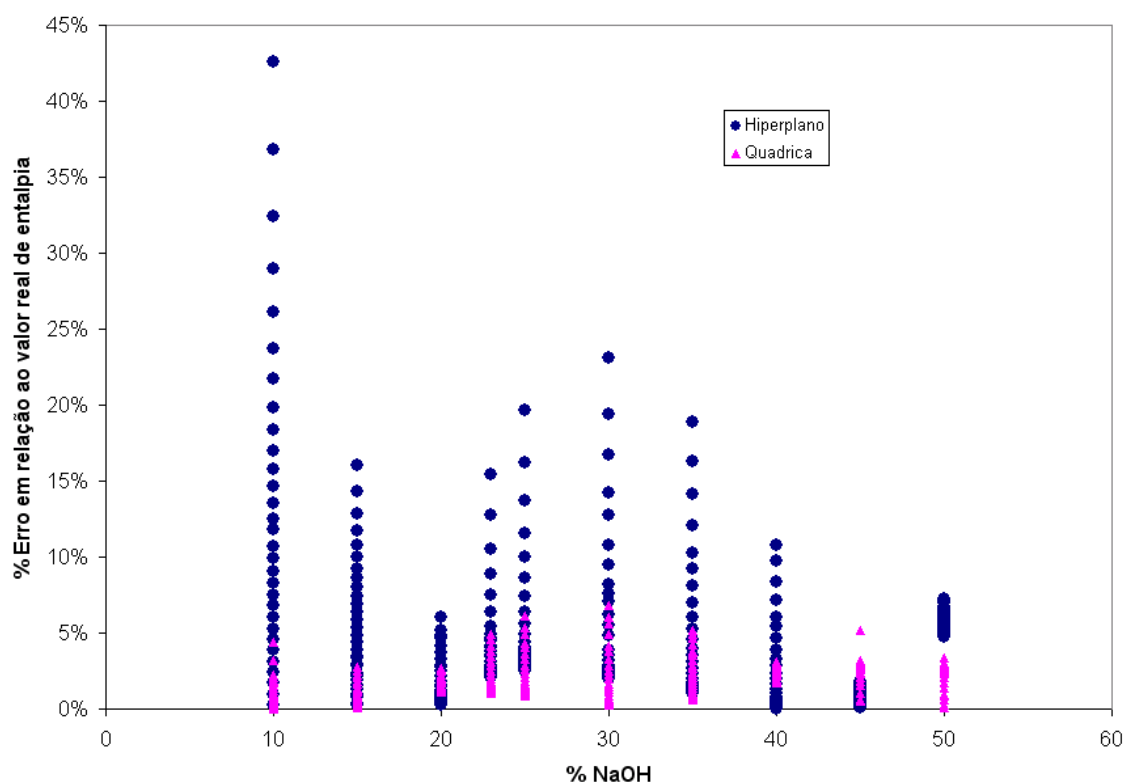


Figura 4 – Comparativo entre os erros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais para a curva de um hiperplano e quadrica em relação à concentração de soda.

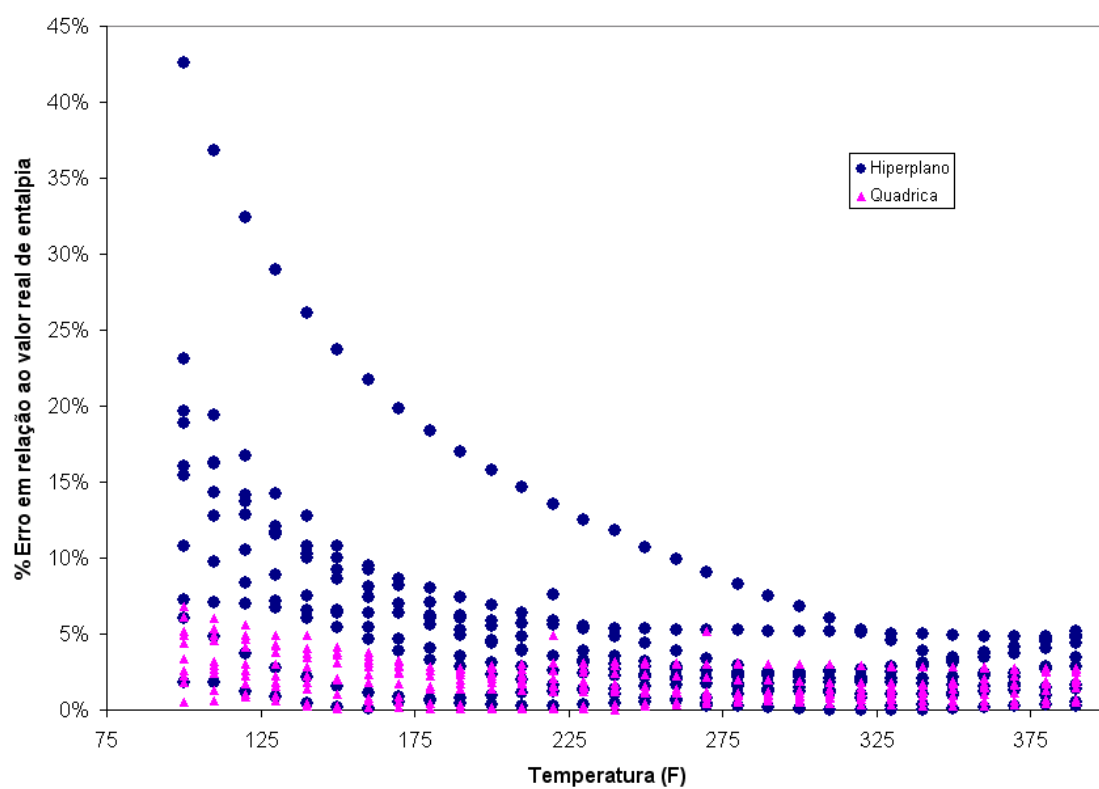


Figura 5 – Comparativo entre os erros obtidos pelo ajuste dos dados experimentais para a curva de um hiperplano e quadrica em relação à temperatura.

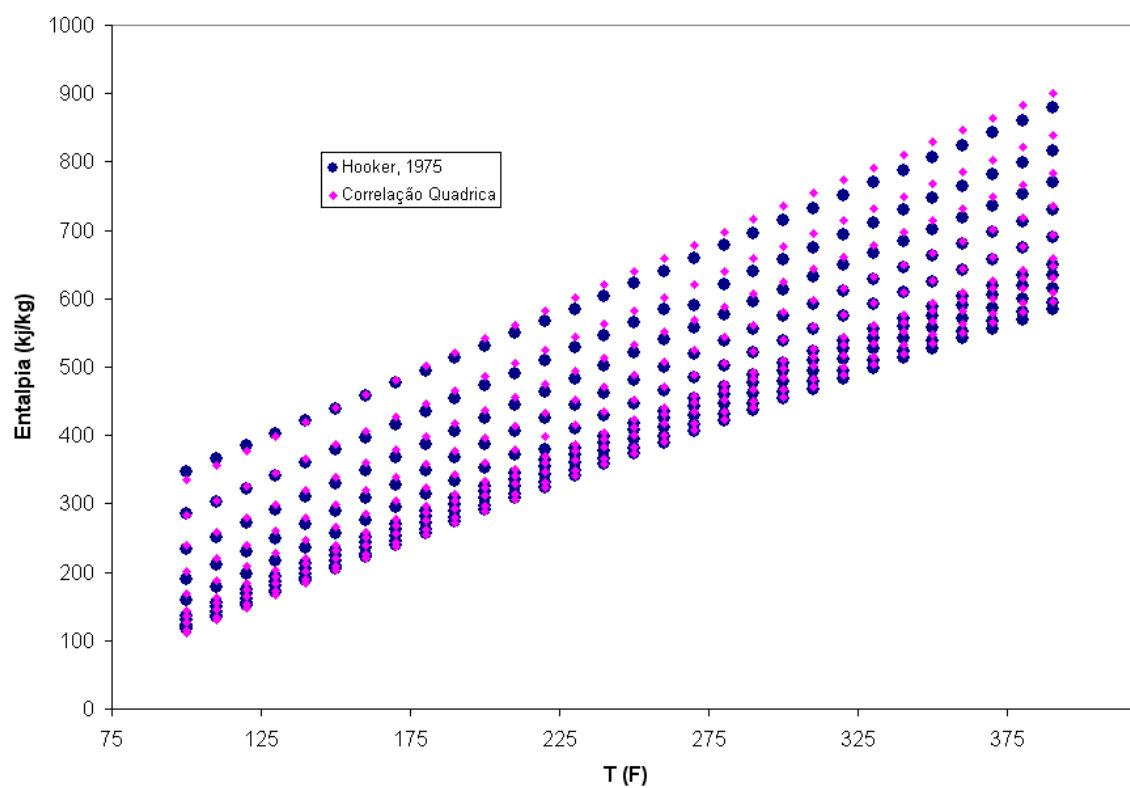


Figura 6 – Comparativo entre os dados experimentais e simulados pela equação da quadrica em relação à temperatura.

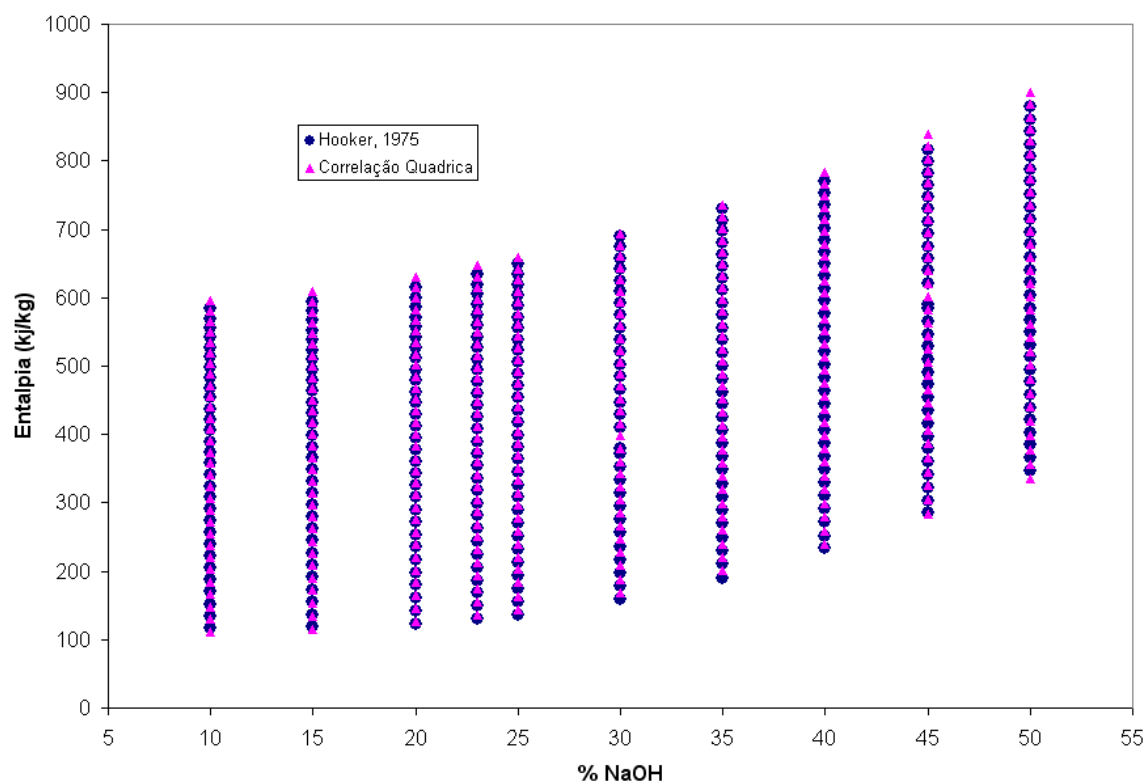


Figura 7 – Comparativo entre os dados experimentais e simulados pela equação da quadrica em relação à concentração de soda.

Correlação para ajuste dos dados de entalpia para Soda, Cloreto de Sódio e água (Hooker, 19

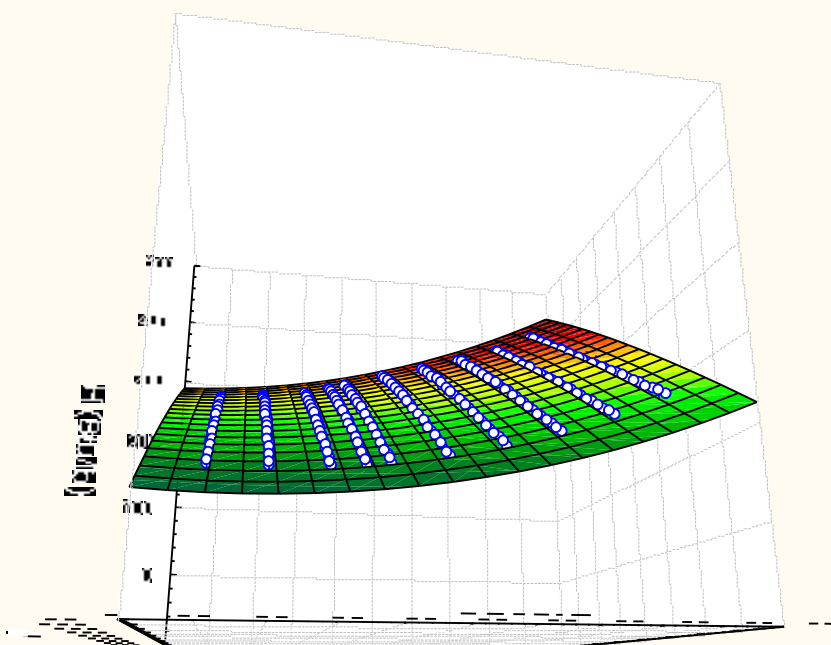


Figura 8 – Vista tridimensional dos dados experimentais ajustados à curva de uma quadrica – aderência em relação ao valor de entalpia de solução (vista lateral).

Correlação para ajuste dos dados de entalpia para Soda, Cloreto de Sódio e água (Hooker, 19

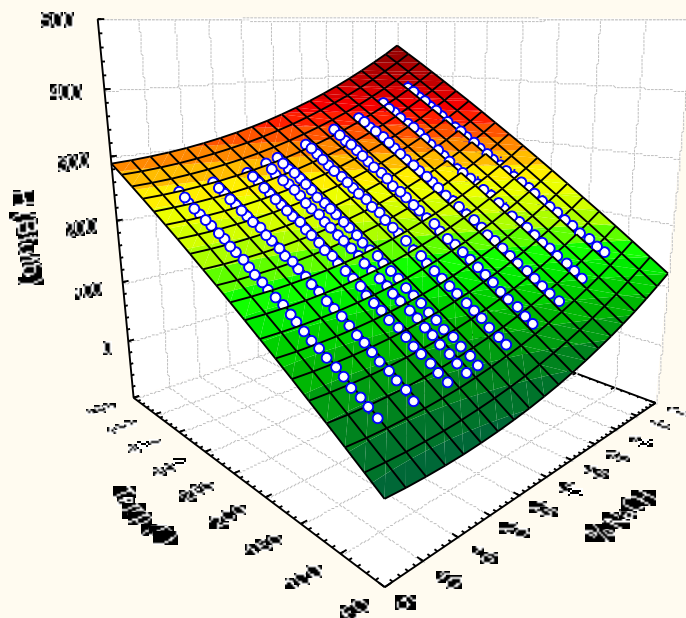


Figura 9 – Vista tridimensional dos dados experimentais ajustados à curva de uma quadrica.

O modelo que descreve o comportamento da entalpia da solução ternária de soda cáustica, cloreto de sódio e água é apresentado então pela seguinte equação:

$$h = \left[a + b \cdot (T \cdot 1.8 + 32) + c \cdot y + d \cdot (T \cdot 1.8 + 32)^2 + e \cdot (T \cdot 1.8 + 32) \cdot y + f \cdot y^2 \right] \cdot \frac{2326}{1000} \quad (6)$$

Onde:

$$a = -25.041$$

$$b = 0.811$$

$$c = -1.434$$

$$d = -0.0002521$$

$$e = 0.003$$

$$f = 0.059$$

2.2 Coeficientes Globais de Transferência de Calor em Evaporadores

O coeficiente de transmissão de calor que se mede com maior facilidade é o coeficiente global. A diferença total de temperatura e a transferência total de calor são grandezas que se podem usualmente medir num trocador de calor de área conhecida.

Muitas vezes os trocadores de calor são caracterizados por meio de coeficientes globais e não pelos coeficientes particulares. A determinação dos coeficientes particulares é muito difícil, pois existem incertezas na medição das temperaturas superficiais (Foust, 1982).

Devido à infinidade de geometrias e configurações que um efeito de evaporação pode ser construído, é impossível reunir em apenas uma equação matemática o cálculo dos coeficientes de transferência de calor par todos os tipos de evaporadores.

A figura 10 representa vapor de aquecimento cedendo calor para uma solução em ebulição, estando estes fluidos separados por uma superfície de troca térmica.

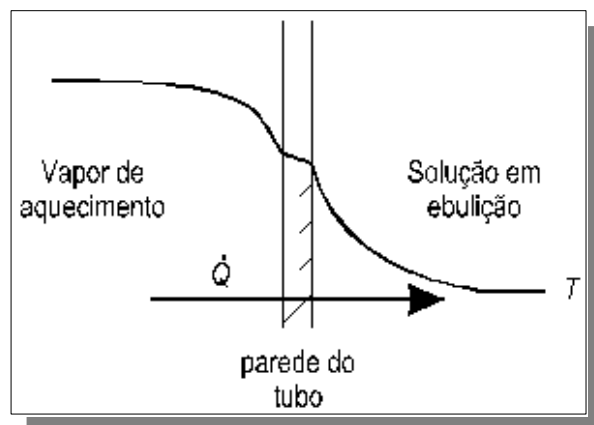


Figura 10- Troca de calor em evaporadores.

O coeficiente global de transferência de calor pode ser calculado pela equação:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_v} + \frac{e}{k_w} + \frac{1}{h_L}}$$

Onde

h_v é o coeficiente convectivo para o vapor de aquecimento a ser concentrado

h_L é o coeficiente convectivo para o líquido a ser concentrado

$\frac{e}{k_w}$ é a resistência térmica ao fluxo de calor para a parede do tubo

No lado do vapor de aquecimento, diversas dificuldades surgem para o cálculo do coeficiente individual de transferência de calor. Este valor, de acordo com a teoria de Nusselt é função da maneira como o vapor condensa, ou seja, se através da formação de gotículas de condensado ou de um filme. Impurezas existentes no vapor como ar ou gases inertes prejudicam a condensação do vapor, diminuindo o valor do coeficiente de transferência de calor (Badger, 1849).

No lado da solução em ebulição, as dificuldades são ainda maiores. Certamente, as condições do regime hidráulico são decisivas, assim como, os diferentes mecanismos de ebulição (nucleação ou ebulição convectiva) são descritos por leis completamente distintas.

Equações empíricas são normalmente desenvolvidas para cada tipo de evaporador, e é comum o uso de valores típicos de projeto, como os apresentados na Tabela 2, adaptados a partir dos dados publicados por Fellows (1988), os quais serviram para ratificar os valores de projeto dos coeficientes de transferência de calor para os evaporadores de circulação forçada propostos neste trabalho.

Tabela 2 – Valores típicos de coeficientes globais de transferência de calor (Westphalen, 1996).

| Tipo de evaporador | Coeficiente global (W/m ² K) |
|---------------------------|---|
| Tacho aberto ou a vácuo | 500 a 1000 |
| Calandra | 570 a 2800 |
| Circulação forçada | 2250 a 6000 |
| Filme descendente | 2000 a 3000 |
| Filme agitado | 2000 a 3000 |
| Placas | 2000 a 3000 |

Valores fixos de coeficientes globais podem ser assumidos ou até expressados por equações geralmente em função de temperatura, concentração ou até vazão de circulação (Newell, 1972).

Omer e Kumar (1996), em seu trabalho utilizam correlações para cálculo de coeficientes de troca térmica em evaporadores para concentração de soda cáustica, extraída de trabalhos publicados por Agarwal (1992). Tal correlação apresenta 3,53% de erro em relação a dados experimentais obtidos em unidades em operação.

$$U = 977.66 \cdot \left(\frac{T}{y}\right)^{0.2823} \quad (7)$$

A modelagem de sistemas de evaporadores tríplice efeito podem utilizar as duas proposições, adotar coeficientes fixos de transferências de calor entre faixas de trabalho definidas em literatura ou assumir estimativas de coeficiente de troca térmica a partir de equações empíricas já conhecidas.

No caso deste trabalho foi adotada a abordagem de utilização de coeficientes de troca térmica constantes fornecidos pelos manuais técnicos do equipamento, já que os testes com a equação de Agarwal (1992) apresentaram coeficientes de troca térmica 60% menores que os de projeto, ficando estes abaixo da faixa recomendada de utilização, apresentada na Tabela 2.

2.3 Equações de Projeto de Evaporadores Funcionando em Múltiplo Efeito

A solução precisa das equações teóricas para o projeto de um sistema de evaporação é limitada pela precisão dos valores dos coeficientes globais de transporte de calor utilizados. Estrada-Pinto e Flores-Pren (1999) citam que uma diferença até de 2%, em relação às temperaturas é aceitável para cálculos de sistemas de evaporadores de múltiplo efeito em função das imprecisões causadas pelas estimativas de EPE e coeficientes globais de transferências de calor. Entretanto, é necessário estimar a área da superfície de trocas térmicas, as condições de operação de cada unidade e o consumo do vapor de aquecimento. Uma consideração básica que se faz é que as áreas de todos os efeitos de uma bateria de evaporadores sejam iguais, ou áreas são conhecidas, de tal maneira que as operações sejam simplificadas. Normalmente os algoritmos de resolução numérica para evaporadores múltiplo efeito são formulados para projeto dos sistemas, ou seja, de forma que o resultado seja o dimensionamento das áreas de troca térmica de cada evaporador (Jesus e Almeida, 1999).

A contribuição maior em um balanço de entalpia realizado em um sistema de evaporação de um único efeito é devida aos calores latentes de condensação para o vapor de aquecimento e de ebulição para a solução a ser concentrada. As contribuições para o balanço de entalpia devidas aos calores sensíveis do líquido de alimentação, do líquido concentrado e do condensado são muito pequenas e se as diferenças que resultam das correntes líquidas para os vários efeitos são desprezíveis, a carga térmica em todos os efeitos será a mesma. Desta maneira podemos escrever a equação de transferência de calor para cada evaporador:

$$Q_n = U_n \cdot A_n \cdot \Delta T_n \quad (8)$$

Onde o índice n se deve a numeração do efeito no qual se realiza o balanço.

Neste caso 1 - significa primeiro efeito, 2 - segundo efeito e 3 - terceiro efeito.

Através de um balanço de calor transferido entre os três efeitos, desconsiderando as perdas de calor sensível e para o ambiente entre os temos:

$$U_1 \cdot A_1 \cdot \Delta T_1 = U_2 \cdot A_2 \cdot \Delta T_2 = U_3 \cdot A_3 \cdot \Delta T_3 \quad (9)$$

Desta relação temos:

$$\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = \frac{U_1 \cdot A_1}{U_2 \cdot A_2} \quad (10)$$

$$\frac{\Delta T_3}{\Delta T_2} = \frac{U_2 \cdot A_2}{U_3 \cdot A_3} \quad (11)$$

$$\frac{\Delta T_3}{\Delta T_1} = \frac{U_1 \cdot A_1}{U_3 \cdot A_3} \quad (12)$$

A definição de diferença de temperatura Útil e Global entre os evaporadores, citada por Estrada-Pinto e Flores-Pren (1999), do sistema é definida como:

$$\Delta T_{\text{util}} = \Delta T_{\text{Global}} - EPE_{\text{Total}} \quad (13)$$

$$\Delta T_{\text{util}} = \Delta T_1 + \Delta T_2 + \Delta T_3 \quad (14)$$

Onde

$$\Delta T_{\text{Global}} = T_v - T_{\text{sat}} \quad (15)$$

A equação (15) corresponde à diferença global de temperatura entre o vapor vivo e a temperatura do vapor que se condensa no ultimo efeito.

Manipulando-se a equação (14) e substituindo nas equações (9), (10) e (11) temos:

$$\Delta T_1 = \Delta T_{\text{util}} \frac{\Delta T_{\text{util}}}{1 + \frac{U_2 \cdot A_2}{U_3 \cdot A_3} + \frac{U_1 \cdot A_1}{U_3 \cdot A_3}} \quad (16)$$

$$\Delta T_2 = \frac{\Delta T_1}{\frac{U_1 \cdot A_1}{U_2 \cdot A_2}} \quad (17)$$

$$\Delta T_3 = \frac{\Delta T_1}{\frac{U_1 \cdot A_1}{U_3 \cdot A_3}} \quad (18)$$

Estas equações determinam a distribuição de temperatura através dos efeitos de um sistema de evaporação múltiplo efeito constituído de três efeitos.

2.4 Balanços de Massa

Cada efeito do sistema de evaporação possui correntes de soda cáustica, cloreto de sódio (sólido e solúvel) a diversas concentrações, vapor e condensado que entram e saem dos evaporadores como descrito anteriormente.

Omer e Kumar (1996) citam que na resolução de sistemas de equações em evaporadores é recomendável a redução do numero de equações pela combinação entre os balanços de massa e de energia, de forma a reduzir o esforço computacional e melhorar a convergência do sistema de equações, bem como limitar a entrada de dados dos programas computacionais apenas as variáveis independentes.

Avaliando os graus de liberdade do sistema em questão, se faz necessário especificar como variáveis de projeto as vazões de retiradas de lama de sal de cada efeito bem com as concentrações de entrada e saída de soda cáustica do sistema de evaporação como um todo, pois estas quantidades podem ser determinadas facilmente no sistema real por amostragem ou leitura da indicação dos instrumentos disponíveis na unidade industrial.

Um balanço de massa global é necessário para que seja conhecida a taxa de vaporização global do sistema, conforme equação (19), e assim se faça a estimativa inicial da taxa de vaporização de cada efeito evaporativo simulado no programa.

$$E_{total} = \left(\frac{\rho_{licor} - C_{sal} + C_{lic}}{C_{lic}} - \frac{100 - y_{pfl}}{y_{pfl}} + \frac{C_1}{C_2} \right) \cdot P_{fl} \cdot y_{pfl} \quad (19)$$

Onde:

C_1, C_2 – São constantes que dependem do sistema modelado.

As constantes C_1 e C_2 correspondem à vazão de reciclo de água, soda cáustica que retornam ao sistema de evaporação pelas centrifugas, e estas dependem das condições operacionais destes equipamentos.

Pela resolução dos balanços de massa, são obtidas as concentrações de cada efeito assumindo-se que:

- A solução em todo evaporador esta a mesma concentração, ou seja, a mistura da solução que sai da linha de circulação e vaporiza ao entrar no corpo do evaporador instantaneamente se mistura ao liquido existente, estando a solução na mesma concentração em todo corpo do evaporador.
- Não há gradientes de temperatura entre as fases Liquido-Vapor. O liquido no interior do evaporador esta em equilíbrio térmico com o vapor na interface.
- Calor perdido para o ambiente pode ser desprezado perante o calor latente transferido entre os evaporadores e não subresfriamento do condensado.

Em cada evaporador existe uma perna elutriante localizada na parte inferior do corpo de evaporação, conforme figura 11. Esta perna de elutriação possui a função de selecionar os cristais formados e em crescimento no interior do evaporador injetando-se uma solução de soda cáustica, proveniente do efeito anterior, para fluidização destes cristais acumulados em seu interior. Cada perna elutriante possui uma retirada de lama de sal através de uma válvula temporizada, sendo este temporizador regulado manualmente pelo operador após realização de uma análise do volume de sais decantados. Em virtude desta injeção de soda e do fluxo descendente de soda e cristais de cloreto proveniente do corpo do evaporador torna-se difícil à previsibilidade da concentração de soda na vazão de lama de sal que sai da perna elutriante de cada efeito.

Tal concentração de soda tem grande impacto no balanço de massa de cada evaporador, pois é necessário conhecer a massa de soda que sai na corrente de lama de sal de cada perna de elutriação. Como exemplo do efeito da aproximação da concentração de soda que esta saindo na lama de sal, se considerarmos esta concentração aproximadamente a mesma do interior do evaporador teremos uma grande quantidade de soda cáustica saindo do sistema, pois a concentração de soda no interior do evaporador é maior que na corrente de elutriação, o que pode alterar todo perfil de vazão e por consequência os resultados dos balanços de massa e energia.

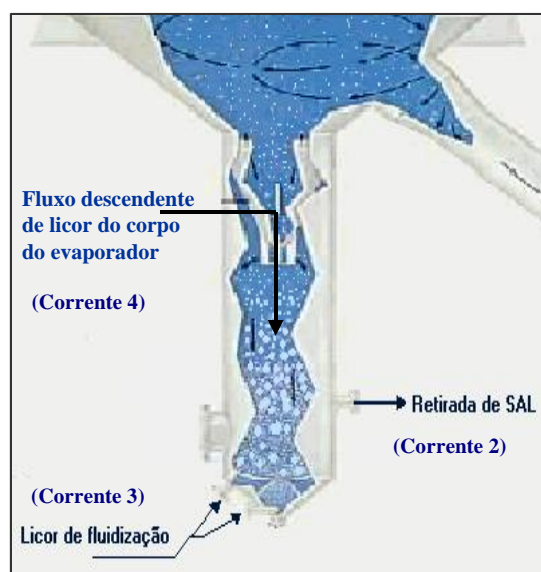


Figura 11 - Ilustração da perna de decantação de um evaporador.

Avaliando os diagramas ternários para composição de soda, cloreto de sódio e água (figura 12) e considerando as razões entre as vazões de soda de fluidização e lama de sal fixas, conforme dados de projeto da área (manual técnico Corpus Christi, 1976), é demonstrado na Tabela 3 que a composição da mistura ternária em um evaporador real, onde a corrente numero 2 é a saída de lama de sal da perna de elutriação, 3 e a corrente de soda de elutriação proveniente do efeito anterior e a corrente 4 e a lama de sal que é proveniente do corpo do evaporador em equilíbrio (figura 11), que a composição de soda cáustica, em massa, presente na lama de sal é aproximadamente o valor da mediana entre as composições de entrada das corrente 3 e 4. Este fato é observado quando a precipitação da corrente número 4 através da baixa velocidade de entrada da perna de elutriação se mistura em iguais proporções a corrente 3, que se torna

enriquecida em NaCl pela dissolução de pequenos cristais. Uma premissa básica para consubstanciar esta hipótese é que a solução está sempre saturada em NaCl. Tal hipótese pode ser assumida, pois a corrente 3 dissolve pequenos cristais quando da passagem desta por pré-aquecedores antes de entrar nos evaporadores e a corrente 4 é proveniente da evaporação de uma solução de soda cáustica e cloreto de sódio em presença de grande quantidades de cristais de NaCl o que garante a saturação da solução.

Tabela 3 – Avaliação da composição de solução, baseada no diagrama ternário para um sistema NaCl-NaOH-H₂O, em pernas de elutriação de evaporadores de Soda Cáustica (manual técnico Corpus Christi, 1976).

| Stream | <u>2</u> | <u>3</u> | <u>4</u> |
|------------------|---------------------------------|----------|----------|
| | <u>Compositions in Weight %</u> | | |
| NaCl | 17.26 | 16.29 | 15.00 |
| NaOH | 13.00 | 10.90 | 15.17 |
| H ₂ O | 69.52 | 72.63 | 69.58 |
| | solid salt, MPPH | | |
| | 108.0 | | 109.8 |

Como premissa do modelo, adota-se que a temperatura na perna de decantação é aproximadamente igual à média entre as temperaturas de entrada de soda de fluidização e solução no interior do corpo dos evaporadores. Isto é baseado na regra de mistura citada no item 2.4. Este fato e pode ser assumido através de avaliação dos balanços entálpicos citados pela detentora de tecnologia (Swenson - DRW U –70286/7/8 e T-55985).

Os balanços de energia têm como variáveis dependentes: vazões de vapor de cada efeito e vapor consumido, portanto temos as seguintes equações de balanços de massa e energia para cada efeito, os quais se baseiam nos desenhos esquemáticos apresentados nas figuras 13,14,15 e 16:

2.5.1 Efeito Flash:

- Balanço de massa global.

$$0 = P_1 - P_{fl} - E_{fl} \quad (20)$$

- Balanço de massa por componente para soda.

$$0 = P_1 \cdot y_{P1} - P_{fl} \cdot y_{Pfl} \quad (21)$$

- Balanço de energia.

$$0 = P_1 \cdot h_{P1} - P_{fl} \cdot h_{Pfl} - E_{fl} \cdot h_{efl} \quad (22)$$

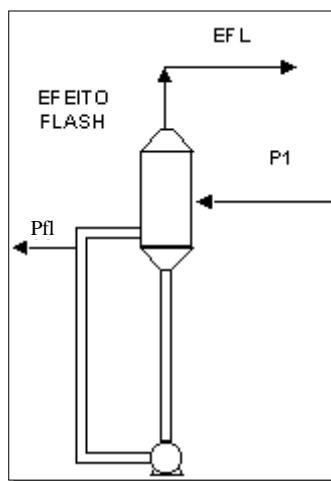


Figura 13 - Representação esquemática do efeito flash.

2.5.2 Primeiro Efeito:

- Balanço de massa global.

$$0 = P_2 - P_1 - Sal_1 - E_1 \quad (23)$$

- Balanço de massa por componente para soda.

$$0 = P_2 \cdot y_{P2} - P_1 \cdot y_{P1} - Sal_1 \cdot \frac{y_{P2} + y_{P1}}{2} \quad (24)$$

- Balanço de energia.

$$0 = P_2 \cdot h_{P2t} - P_1 \cdot h_{P1} - Sal_1 \cdot h_{Sal1} - E_1 \cdot h_{e1} + S \cdot (h_v - h_{c1}) \quad (25)$$

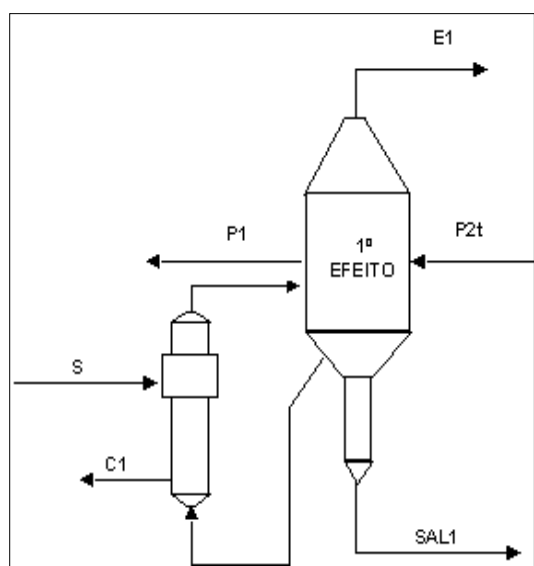


Figura
esquemática do primeiro efeito.

2.5.3 Segundo Efeito:

- Balanço de massa global.

$$0 = P_3 - P_2 + Sal_1 - Sal_2 - E_2 \quad (26)$$

- Balanço de massa por componente para soda.

$$0 = P_3 \cdot y_{P3} - P_2 \cdot y_{P2} + Sal_1 \cdot \frac{y_{P2} + y_{P1}}{2} - Sal_2 \cdot \frac{y_{P3} + y_{P2}}{2} \quad (27)$$

- Balanço de energia.

$$0 = P_3 \cdot h_{P3t} - P_2 \cdot h_{P2} + Sal_1 \cdot h_{Sal1} - Sal_2 \cdot h_{Sal2} - E_2 \cdot h_{e2} + E_1 \cdot (h_{e1} - h_{c2}) + D \cdot h_D \quad (28)$$

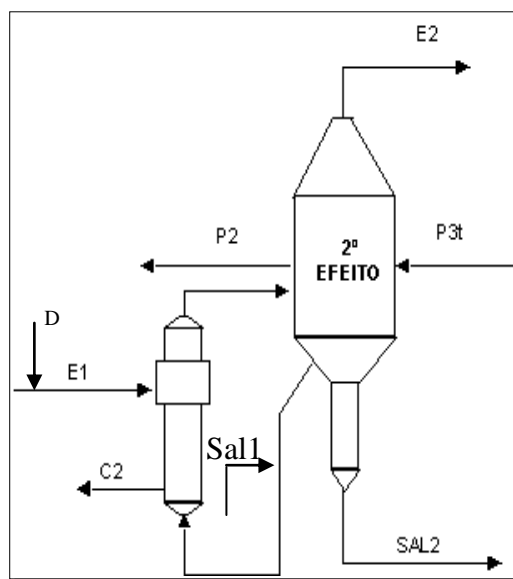


Figura 15 - Representação esquemática do segundo efeito.

2.5.4 Terceiro Efeito

- Balanço de massa global.

$$0 = P_f + Sal_2 - P_3 - E_3 - Sal_3 \quad (29)$$

- Balanço de massa por componente para soda.

$$0 = P_f \cdot y_{Pf} - P_3 \cdot y_{P3} + Sal_2 \cdot \frac{y_{P2} + y_{P3}}{2} - Sal_3 \cdot \frac{y_{Pf} + y_{P3}}{2} \quad (30)$$

- Balanço de energia.

$$0 = P_f \cdot h_{Pf} - P_3 \cdot h_{P3} + Sal_2 \cdot h_{Sal2} - Sal_3 \cdot h_{Sal3} - E_3 \cdot h_{e3} + E_2 \cdot (h_{e2} - h_{c3}) \quad (31)$$

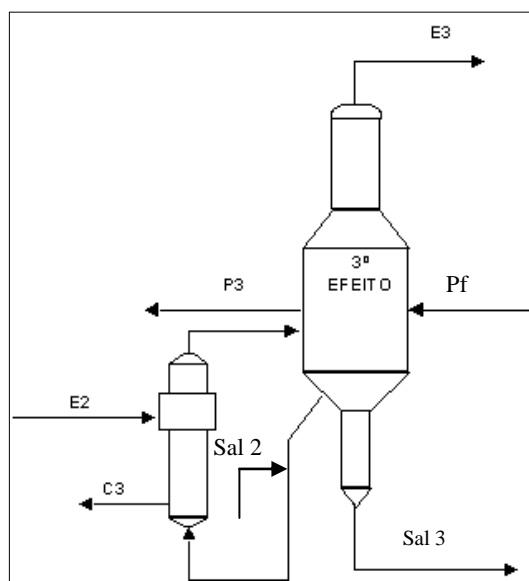


Figura 16 - Representação esquemática do terceiro efeito.

Como citado anteriormente é recomendada a redução do numero de variáveis de entrada através do agrupamento das equações de balanço de massa e energia (Omer e Kumar, 1996). O processo de simplificação e agrupamento de variáveis do modelo depende da resposta desejada para o mesmo, no caso deste trabalho é esperado como resposta do modelo as vazões mássicas de produto, taxas de vaporização, concentrações, temperaturas e consumo de vapor no primeiro efeito, entre outras variáveis. Então o agrupamento de variáveis e equações realizado foi conforme procedimento descrito abaixo:

- Resolver algebricamente as equações de balanço de massa de cada evaporador para a variável de vazão mássica de saída do mesmo.
- Substituir esta resposta na equação de balanço de energia do mesmo evaporador.
- Prosseguir neste processo, evoluindo efeito a efeito, até obter uma simplificação das equações do modelo e como resposta às vazões desejadas.
- Resolver algebricamente as equações de balanço de massa para cada evaporador até obter os modelos de concentração de cada evaporador.

As equações após simplificações do modelo e redução dos dados de entrada para o programa são:

Terceiro Efeito:

$$y_{P3} = \frac{2 \cdot P_f \cdot y_{Pf} + Sal_2 \cdot y_{P2} - Sal_3 \cdot y_{Pf}}{2 \cdot P_3 - Sal_2 + Sal_3} \quad (32)$$

Segundo Efeito:

$$y_{P2} = \frac{2 \cdot P_3 \cdot y_{P3} + Sal_1 \cdot y_{P1} - Sal_2 \cdot y_{P3}}{2 \cdot P_2 - Sal_1 + Sal_2} \quad (33)$$

Primeiro Efeito:

$$y_{P1} = y_{P2} \cdot \frac{2 \cdot P_2 - Sal_1}{2 \cdot P_1 + Sal_1} \quad (34)$$

As equações do modelo para evaporadores tríplice efeito para concentração de soda cáustica, com um efeito flash acoplado, após simplificação algébrica esta descrita nas equações abaixo.

Terceiro efeito

$$(h_{pf} - h_{p3}) \cdot P_f + (-h_{p3} + h_{Sal2}) \cdot Sal_2 + (h_{p3} - h_{Sal3}) \cdot Sal_3 + (-h_{e3} + h_{p3}) \cdot E_3 + (h_{e2} - h_{c3}) \cdot E_2 = 0$$

Segundo efeito

$$(h_{p3t} - h_{p2}) \cdot P_f + (h_{p3t} - h_{Sal2}) \cdot Sal_2 + (-h_{p3t} + h_{p2}) \cdot Sal_3 + (h_{Sal1} - h_{p2}) \cdot Sal_1 + (-h_{p3t} + h_{p2}) \cdot E_3 + (-h_{e2} - h_{p2}) \cdot E_2 + (h_{e1} - h_{c2}) \cdot E_1 + D \cdot h_D = 0$$

Primeiro efeito

$$(-h_{Sal1} + h_{p2t}) \cdot Sal_1 + (h_{p1} - h_{p2t}) \cdot Sal_3 + (h_{p1} - h_{p2t}) \cdot E_3 + (h_{p1} - h_{p2t}) \cdot E_2 + (-h_{e1} + h_{p1}) \cdot E_1 + (h_v - h_{c1}) \cdot S + (h_{p2t} - h_{p1}) \cdot P_f = 0$$

Efeito flash

$$-h_{p1} \cdot Sal_3 - h_{p1} \cdot E_3 - h_{p1} \cdot E_2 - h_{p1} \cdot E_1 + h_{p1} \cdot P_f - h_{pfl} \cdot P_{fl} - h_{pfl} \cdot E_{fl} = 0$$

2.6 Algoritmo

Na literatura, vários autores propuseram métodos diversos para o projeto de evaporadores em múltiplo efeito. Geralmente estes métodos são de dois tipos:

- **Curto ou aproximado**

Nestes métodos se estimam as variáveis e parâmetros mais importantes do sistema. São utilizados geralmente para executar comparações econômicas entre alternativas de projeto (Esplugas e Mata, 1983) e podem ter desvios da ordem de 25-35%.

- **Detalhado.**

Estes são métodos baseados em balanços rigorosos de massa e energia, e são essencialmente aproximações por tentativa-erro (Omer e Kumar (1996), W. O. Ayngbile, E O. Okeke and G.S. G Beveridge (1984), Estrada-Pinto e Flores-Pren (1999)). Geralmente possui a seguinte forma:

1. Supõem-se valores de temperatura nos efeitos.
2. Aplicam os balanços de massa e energia calculando as vazões e composições no sistema.
3. A área de transferência de calor necessário é calculada em cada efeito.
4. Se estas superfícies de aquecimento não são aproximadamente semelhantes, novos valores para as temperaturas de ebulição são calculados e os cálculos descritos nas seções 2 e 3 são repetidos até que as áreas sejam aproximadamente semelhantes.

O método escolhido para elaboração deste trabalho foi o detalhado, pois será necessária a resolução dos balanços de massa e energia do sistema, bem como das equações de projeto, levando-se em consideração a EPE da soda cáustica para obtenção de resultados mais satisfatórios, obtendo como resultado a temperatura, vazão de vapor de cada efeito, vapor de aquecimento, vazão de produto e concentração de cada efeito entre outras variáveis.

Para obtenção de um algoritmo que consiga simular um sistema de evaporação triplice efeito, contemplando a EPE, obtendo como resposta os perfis de temperatura, concentração, vazões de vapor para o primeiro efeito e produto entre os evaporadores é preciso realizar uma

modificação no algoritmo clássico para cálculo de evaporadores múltiplo efeito em contracorrente proposto por Estrada-Pinto e Flores-Pren (1999). Este algoritmo possui diversas rotas de correção de EPE e área de troca térmica. A convergência, neste algoritmo é alcançada quando as áreas são iguais e as diferenças de temperatura entre evaporadores são corrigidas pela média das áreas. A modificação neste algoritmo é realizada na estrutura de convergência e correção da diferença de temperatura entre os evaporadores, assim fornecendo as áreas de troca térmica de cada evaporador do sistema e definindo como condição de convergência que a diferença entre as áreas calculadas e as áreas de troca térmica reais do sistema seja menor que uma tolerância definida. Com este algoritmo é possível calcular qualquer sistema de evaporadores onde as áreas de troca térmica sejam conhecidas.

O algoritmo base utilizado foi proposto por Estrada-Pinto e Flores-Pren (1999), com algumas alterações nas rotinas de convergência, o qual foi adaptado do proposto por McCabe (1993) onde o mesmo desenvolve a rotina descrita para o método detalhado, apresentada na forma de fluxograma (Figura 25).

3. Resultados Obtidos

A modelagem e simulação foram realizadas para as duas unidades industriais chamadas de área 328 e 228.

Os dados de entrada para o modelo são informações de laboratório, através de coleta de amostras na unidade, e dados de temperatura e vazão coletados da planta a cada duas horas, de forma que estas variáveis estão disponíveis facilmente para qualquer simulação.

As amostragens, para determinação de concentração de soda, foram realizadas nos pontos indicados conforme figura 17. Estes pontos de amostragem podem representar com bastante proximidade os pontos relacionados nos dados de simulação, pois sofrem pouca interferência de fatores externos.

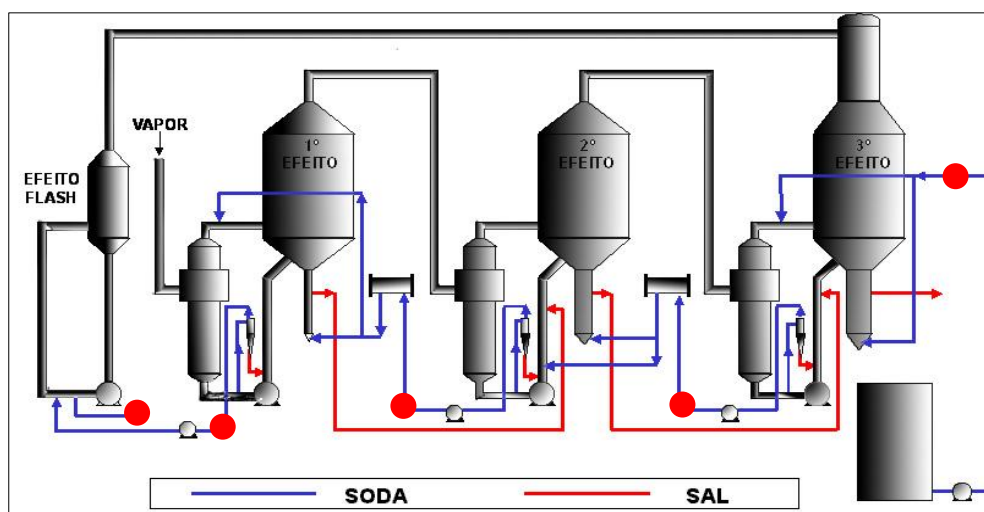


Figura 17 – Pontos em vermelho indicando locais de amostragem para determinação analítica de concentração de soda.

A validação do modelo, para diferentes dados de entrada, foi realizada comparando as variáveis de resposta em duas situações:

- Condições de projeto para as áreas 228 e 328.
- Casos reais, onde foram coletadas amostras de soda cáustica em cada evaporador da área 328 e no mesmo período de tempo foram registradas as informações de temperatura e vazões do sistema pelo SDCCD.

A modelagem da unidade de evaporação tem como variáveis de interesse:

- O calor requerido pelo sistema de evaporação - determinação da vazão mássica de vapor de água saturado a ser utilizado para elevar a concentração de uma solução de soda cáustica (licor).
- A distribuição de temperatura ao longo do sistema de evaporação
- A capacidade de evaporação do sistema – massa de água evaporada para se alcançar concentração desejada.
- Concentração média de cada efeito – predizer a concentração aproximada de cada efeito do sistema.

O modelo foi implementado em MatLab[®] 6 e possui código fonte descrito no apêndice C.

As tabelas A.1 e A.2 apresentam as variáveis de entrada do modelo em relação à simulação realizada para a condição de projeto para as áreas 328 e 228 respectivamente.

As tabelas A.3 e A.4 apresentam as variáveis de entrada do modelo em relação à simulação realizada para duas condições reais da área 328.

3.1 Comparativos entre resultados simulados e condição de projeto

Tabela 4 - Comparativo entre simulado e projeto com dados da área 328, para uma produção de 444 T/d de soda em base seca.

| A-328 | projeto | simulado | delta |
|---|----------------|-----------------|--------------|
| Concentração do primeiro efeito | 44,2 | 45,5 | 2,90% |
| Concentração do segundo efeito | 23,1 | 26,0 | 12,34% |
| Concentração do terceiro efeito | 15 | 15 | 0,00% |
| Temperatura do primeiro efeito (C) | 149 | 149,7 | 0,46% |
| Temperatura do segundo efeito (C) | 87 | 93,15 | 7,07% |
| Temperatura do terceiro efeito (C) | 52 | 57,47 | 10,52% |
| Consumo de vapor (kg/h) | 52140 | 52666 | 1,01% |
| Taxa de evaporação primeiro efeito (Kg/h) | 38864 | 39344 | 1,24% |
| Taxa de evaporação segundo efeito (Kg/h) | 34880 | 34928 | 0,14% |
| Taxa de evaporação terceiro efeito (Kg/h) | 42917 | 39568 | 7,80% |

Tabela 5 - Comparativo entre simulado e projeto com dados da área 228, para uma produção de 823 T/d de soda em base seca.

| A-228 | projeto | simulado | delta |
|---|---------|----------|--------|
| Concentração do primeiro efeito | 45 | 47,2 | 4,82% |
| Concentração do segundo efeito | 26,4 | 29,5 | 11,67% |
| Concentração do terceiro efeito | 18 | 18,15 | 0,83% |
| Temperatura do primeiro efeito (C) | 147,2 | 139,8 | 5,04% |
| Temperatura do segundo efeito (C) | 93,9 | 89,3 | 4,90% |
| Temperatura do terceiro efeito (C) | 61,3 | 61,9 | 0,98% |
| Consumo de vapor (kg/h) | 72395 | 70951 | 1,99% |
| Taxa de evaporação primeiro efeito (Kg/h) | 54611 | 54573 | 0,07% |
| Taxa de evaporação segundo efeito (Kg/h) | 49759 | 52292 | 5,09% |
| Taxa de evaporação terceiro efeito (Kg/h) | 59255 | 57647 | 2,71% |

Através dos resultados expostos nas tabelas 4 e 5, a simulação para condição de projeto baseado na concepção original para cada área apresentaram bons resultados, com erros médios entre 2 e 5% para as taxas de evaporação e perfis de temperatura para área 228, e 1 a 7% para os mesmos perfis na área 328.

Os desvios de temperatura para os evaporadores do 3º e 2º efeitos da área 328, quando comparado aos desvios da área 228, em relação ao projeto, possuem influencia da concentração de cloreto de sódio do licor de alimentação desta área que é cerca de 26 gpl menor (223 gpl para área 328 e 197gpl na área 228). Este efeito pode ser considerado, pois as entalpias da corrente de lama de sal foram aproximadas pela entalpia de solução de soda gerando desvios com a variação desta concentração nas taxas de evaporação, em virtude do balanço entálpico no terceiro efeito. Um outro efeito que consolida esta diferença está atrelado aos parâmetros da equação de elevação do ponto de ebulição, que são calculados para soluções de soda sem a presença de cloreto de sódio, onde esta tem participação no cálculo da temperatura de solução de cada efeito conforme equação (2). Tal efeito pode ser visualizado pela figura 18.

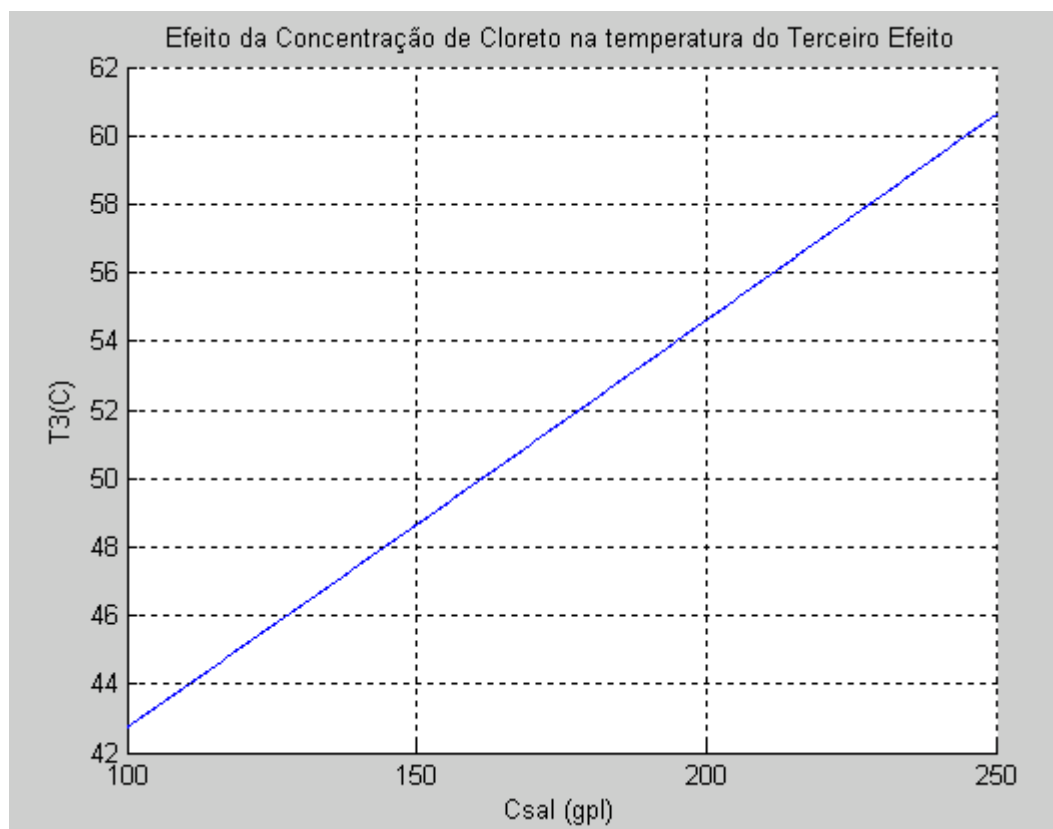


Figura 18 – Efeito da elevação da concentração de cloreto na alimentação sobre a temperatura do terceiro efeito, para área 328.

Os desvios encontrados para as concentrações de soda do segundo efeito para ambas as simulações (10-12%) estão atrelados à redução da vazão de produto entre o segundo e terceiro efeito que possuem variação em relação ao percentual de sal no licor de alimentação conforme simulações apresentado nas figuras 19 e 20. Estas oscilações estão atreladas ao balanço de massa do efeito ser influenciado pela taxa de vaporização do terceiro efeito menor que o projeto e segundo efeito maior que o projeto. Esta combinação influencia o aumento da concentração do segundo efeito conforme equação (33).



Figura 19 – Efeito da vazão de soda do terceiro efeito sobre a concentração do segundo efeito para uma variação de 100 até 250 gpl, para área 328.

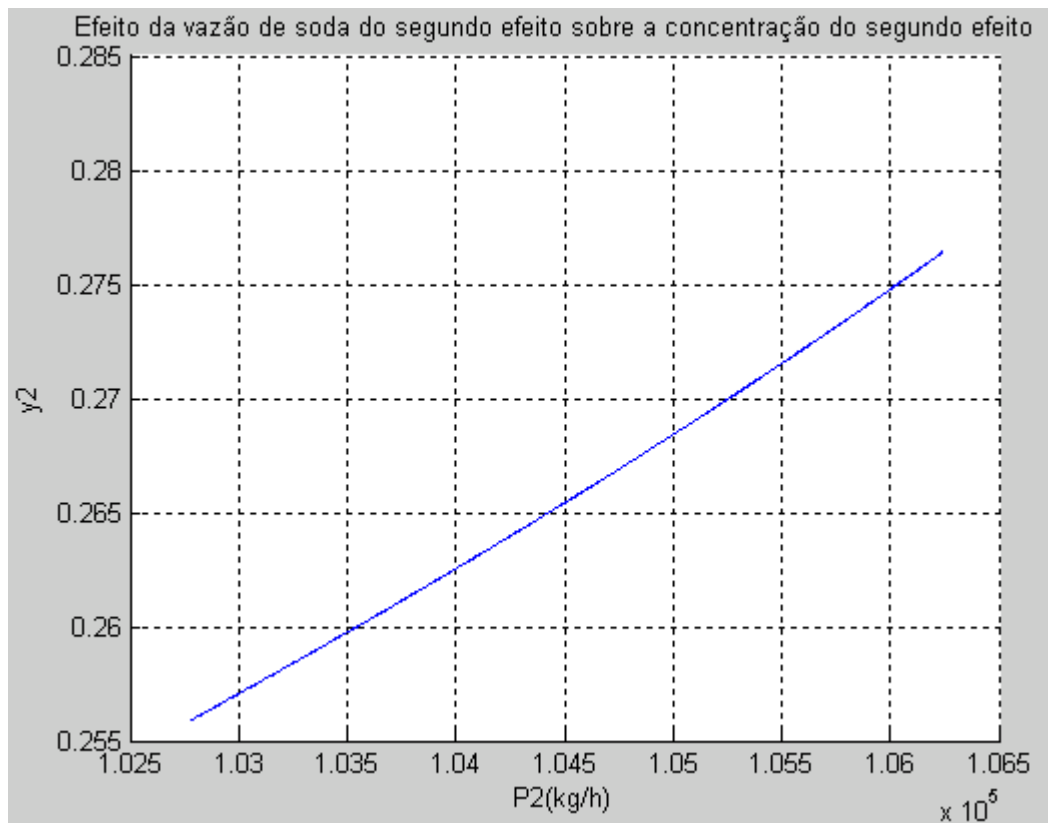


Figura 20 – Efeito da vazão de soda do segundo efeito sobre a concentração do segundo efeito para uma variação de 100 até 250 gpl, para área 328.

3.2 Comparativos entre resultados simulados e condições reais

Outra etapa deste trabalho é o estudo do comportamento do modelo é a comparação entre dados de simulação e da planta industrial, para duas campanhas, uma com carga de produção de soda de 428 t/d e a segunda com uma carga de 572 t/d (+25% em relação à campanha anterior) conforme figuras 21 e 22.

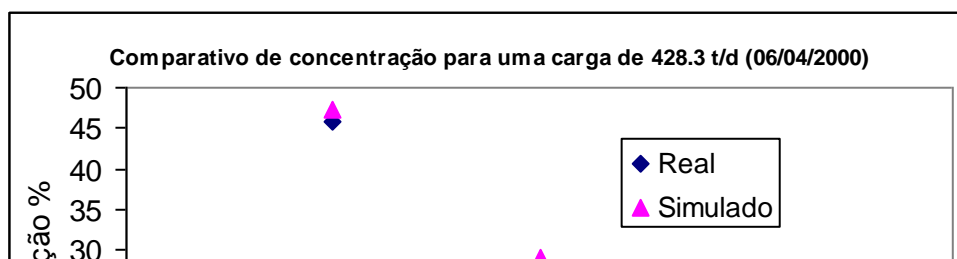


Figura 21 - Comparativo de concentração de soda entre dados reais e simulados para a campanha 1. Concentração de alimentação de 10.23% em Soda, 17% em Sal e uma carga de 428 T/d.

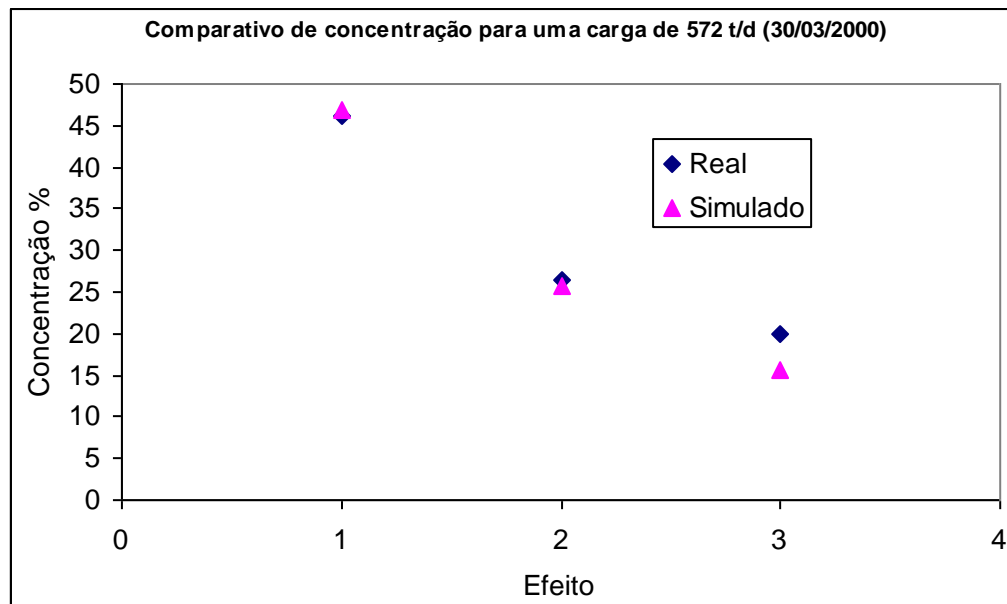


Figura 22 - Comparativo de concentração de soda entre dados reais e simulados para a campanha 2. Concentração de alimentação de 12.83 % de Soda, 15.9% de Sal e uma carga de 572 T/d.

Tabela 6 - Comparativo entre simulado e real com dados da área 328, para campanha 1, produção de 428 T/d de soda em base seca.

| A-328 (6/4/2000) | Real | simulado | delta |
|------------------------------------|-------------|-----------------|--------------|
| Concentração do primeiro efeito | 45,8 | 47,13 | 2,90% |
| Concentração do segundo efeito | 25,28 | 29,02 | 14,79% |
| Concentração do terceiro efeito | 17,68 | 16,12 | 8,82% |
| Temperatura do primeiro efeito (C) | 160 | 152,2 | 4,88% |
| Temperatura do segundo efeito (C) | 102 | 93,48 | 8,35% |
| Temperatura do terceiro efeito (C) | 54 | 53,81 | 0,35% |
| Consumo de vapor (kg/h) | 49687 | 48252 | 2,89% |
| EPE1 efeito | 44,49 | 40 | 10,09% |

Tabela 7 - Comparativo entre simulado e real com dados da área 328, para campanha 2, produção de 572 T/d de soda em base seca.

| A-328 (30/03/2000) | Real | simulado | delta |
|------------------------------------|-------------|-----------------|--------------|
| Concentração do primeiro efeito | 46,15 | 47,08 | 2,02% |
| Concentração do segundo efeito | 26,35 | 26,18 | 0,65% |
| Concentração do terceiro efeito | 20 | 15,88 | 20,60% |
| Temperatura do primeiro efeito (C) | 162 | 153 | 5,56% |
| Temperatura do segundo efeito (C) | 90 | 90,86 | 0,96% |
| Temperatura do terceiro efeito (C) | 52 | 50,65 | 2,60% |
| Consumo de vapor (kg/h) | 48916 | 48294 | 1,27% |
| EPE1 efeito | 45,67 | 40,16 | 12,06% |

Avaliando os dados reais e simulados o modelo apresenta diferenças um pouco maiores (4 - 9%) em relação aos dados de planta que comparado aos dados de projeto, o que parece bastante razoável perante as premissas adotadas, como: grau de mistura do licor no corpo do evaporador (solução muito viscosa com sólidos em suspensão), equilíbrio térmico e regras de mistura para determinação da concentração de soda na perna elutriante (item 2.5).

A diferença de 20% em relação aos dados reais de concentração de soda no terceiro efeito, para a campanha 2, aparenta ser bastante elevado quando comparado a valores normais de operação, este fato pode ser devido a uma menor vazão de lama de sal do terceiro efeito fato que aproxima as concentrações entre o segundo e terceiro efeito ou modificações da razão de fluidização da perna no momento da coleta da amostra.

Comparando a ordem de grandeza dos desvios em relação aos dados de planta sua faixa de operação estes se apresentam bastante razoáveis para utilização do modelo como sistema de avaliação de desempenho do sistema.

3.3 Avaliação das curvas de controle de concentração pela EPE

Após construção do modelo que representasse o processo através das suas variáveis mais importantes foram realizadas avaliações do comportamento da curva de operação, vazão e concentração, com as variações de processo, de forma ser obtida uma correlação para futuramente ser implantada no sistema de controle.

As simulações para obtenção desta curva passam primeiramente pela identificação das variáveis que perturbam os sistema, as quais escolhidas através de experiência operacional. Estas são:

- Vazão de retirada de produto do efeito flash.
- Variação de concentração de licor e cloreto de sódio na alimentação.

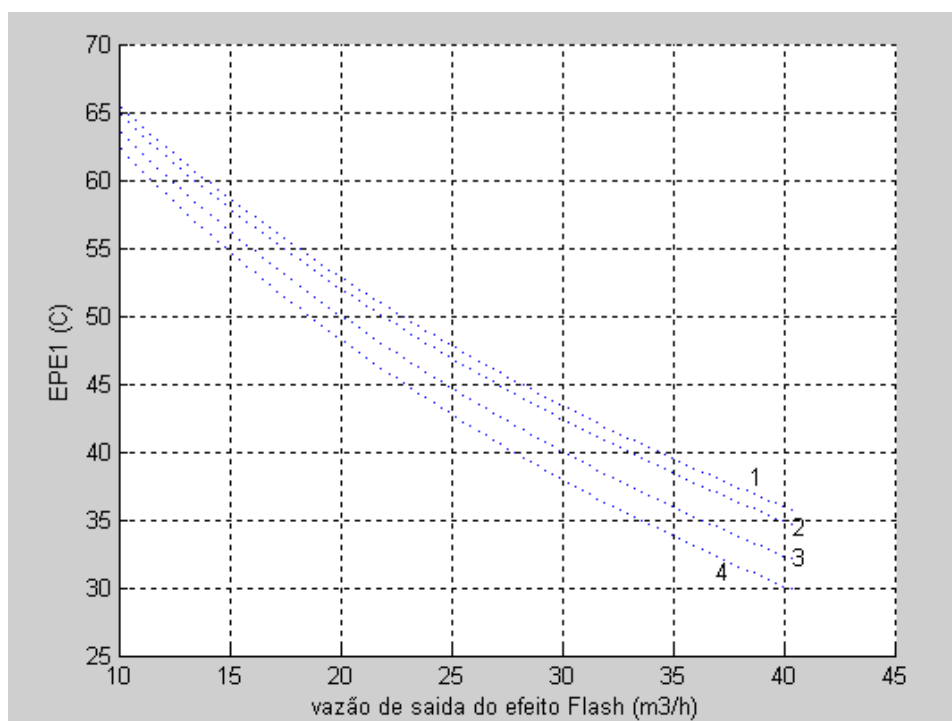


Figura 23 - Curvas de operação Vazão Vs EPE do primeiro efeito, para diversas concentrações de soda no licor de alimentação: Curva 1- 146gpl, 2 - 139gpl, 3 - 130 gpl, 4 -

122gpl.

É entendido pela figura 23, que não há apenas uma curva que represente a operação do sistema em relação a EPE, podendo o valor da EPE se alterar conforme variação de outras variáveis operacionais que não só a vazão de retirada de produto do sistema. Esta avaliação demonstra que o efeito da concentração de soda na alimentação pode alterar o perfil de concentração dos evaporadores, mesmo sem alterar o perfil de vazão, ou seja, mesmo se variar a vazão de retirada de produto a EPE pode variar até 4 °C em função de uma variação de 17gpl na concentração de soda na alimentação. Este fato indica que apenas uma curva de controle construída com auxílio da curva de operação não bastaria para prever a concentração no efeito e assim manter a estabilidade de controle de concentração de soda cáustica final. Por este motivo há fortes indícios do motivo pelo qual a curva atual do sistema, implementada atualmente no SDCCD, não responde bem as variações de processo, e assim o equipamento opera em condições de controle manual.

É recomendado neste trabalho um estudo da condição dinâmica destes evaporadores para gerar um melhor controle, baseado em outras variáveis de processo que possam prever estas variações de EPE e assim corrigir a vazão de retirada de produto.

3.4 Avaliação do consumo de vapor em função da vazão de lama de sal

Teoricamente quanto manipularmos as vazões entre os efeitos mantendo-se o nível destes constante estaremos alterando as taxas de vaporização e suas concentrações, e assim quanto maior a diluição do licor no interior de um evaporador maior o coeficiente de troca térmica e maior a sua eficiência. Em um evaporador comum, como o tipo “Robert” e outros, não é permitido manipular as vazões entre os evaporadores, pois estas estão ligadas ao controle de nível do mesmo, porém os evaporadores Swenson avaliados neste trabalho, diferentemente de outros evaporadores, possuem a flexibilidade de manipularmos algumas correntes entre os mesmos, onde estas correntes seriam as vazões de lama de sal. Assim um estudo do consumo de vapor para o sistema de evaporação foi conduzido para entendermos o melhor ajuste de vazão para este sistema. Os perfis simulados, figura 24, foram gerados a partir dos dados de entrada da campanha 2.

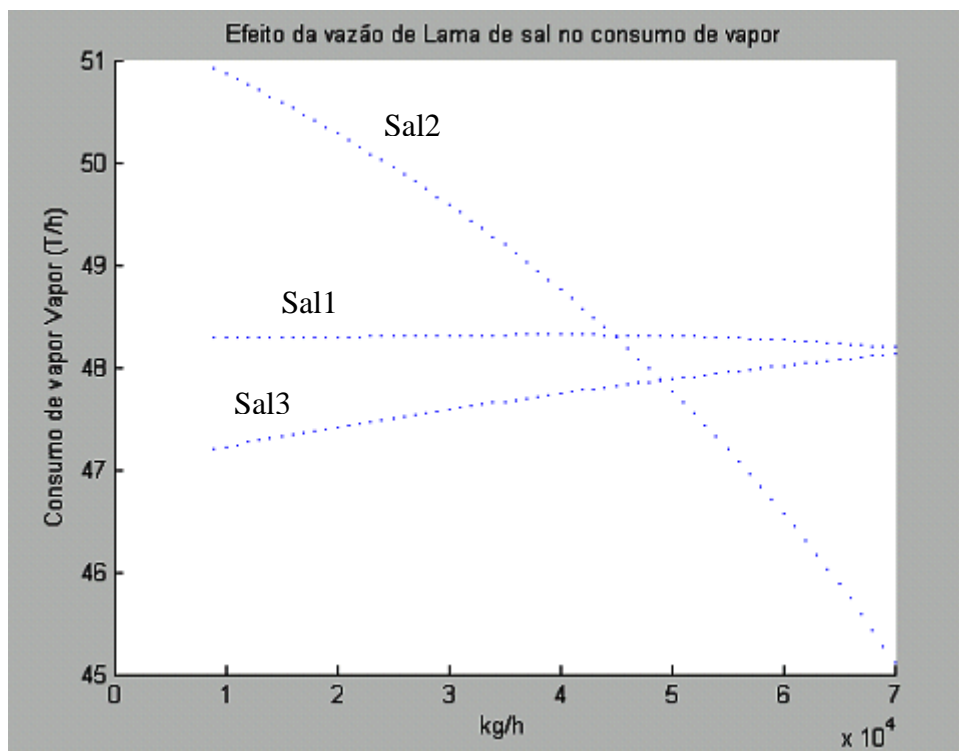


Figura 24 - Efeito da modulação de cada vazão de lama de sal dos evaporadores, em relação ao consumo de vapor no primeiro efeito, avaliado separadamente.

Notamos, numa análise da figura 24, que uma redução de vazão de lama de sal do terceiro efeito propicia uma redução no consumo de vapor do primeiro efeito, bem como um aumento da vazão de sal do segundo efeito também. O aumento da vazão de lama de sal do primeiro efeito propicia um leve queda de consumo de vapor, porém apenas quando os limites de vazão excedem a capacidade de retirada de sal do sistema, tornando-se inviável, nesta condição avaliada, a operação desta.

Assim faz-se necessária a avaliação da condição otimizada do sistema como um todo, para entendermos como se comporta o consumo de vapor em função da abertura das válvulas de timer, sabendo que os aspectos de cristalização deverão ser avaliados, já que o aumento de vazão destas correntes favorece uma diminuição do tamanho médio dos cristais gerados e um aumento do período de fechamento do sistema eleva a probabilidade de incrustações em linhas e paredes do evaporador.

4 *Conclusão*

Neste trabalho é apresentada uma técnica de modelagem para evaporadores em múltiplo efeito, com alimentação reversa, para concentração de soda cáustica, tal que levasse em consideração a elevação do ponto de ebulição. Esta modelagem serve como base para implementação de um algoritmo em forma de rotina em Matlab[®] transformando o modelo em uma ferramenta de simulação para um sistema de evaporação múltiplo efeito robusta e aderente ao processo real existente na Braskem.

Os dados simulados para três campanhas do evaporador (projeto, carga de 428 t/d e 572 t/d), que podem representar pontos extremos de operação da área, estão bastante próximos aos observados na planta industrial.

Avaliando os dados simulados é verificado que os desvios em relação valores reais extraídos da planta, como a concentração, são maiores no segundo e terceiro efeitos, pois são estes que possuem maior quantidade de sal sólido e solúvel, este desvio na concentração se projeta, diretamente, na taxa de evaporação e por consequência na distribuição de vazão concentração e temperatura. Uma fonte de erro pode ser atribuída primeiramente aos parâmetros da equação de cálculo para EPE, já que esta não contempla as interações entre os eletrólitos presentes na solução.

Em relação ao consumo de vapor e perfis de temperatura o modelo apresentou ótimos resultados podendo prever a quantidade de vapor necessário para concentrar o produto.

O modelo apresentado possui diversas vantagens onde algumas destas é a facilidade em avaliar as variações do consumo de vapor, concentração e perfis de temperatura do sistema de evaporação, servindo como excelente ferramenta para avaliações de desempenho e também para estudar modificações de projeto e processo em função das variações de temperatura de alimentação, concentração de alimentação e pressão dos efeitos e fluxos internos de lama de sal, já que estes parâmetros possuem um impacto significativo sobre o consumo de energia do sistema.

Outra utilidade do sistema é a utilização como ferramenta de planejamento de produção para estimativas de produção e capacidade operacional, podendo o planejamento de produção estar embasado nos aspectos operacionais da planta.

Este modelo tem bastante utilidade na indústria para predizer valores de consumo de vapor e taxa de evaporação em função de parâmetros de processo, consolidando os balanços de massa da planta industrial.

A avaliação da curva de concentração em função da EPE foi prevista e considera-se que o controle de concentração não pode ser baseado em apenas uma curva operacional, já que os valores de EPE, como demonstrado na figura 23, variam em função de outras variáveis de processo e não só com a vazão de retirada de produto do efeito flash, sendo necessário estudo dinâmico deste controle.

Perfis de vazão de lama de sal foram avaliados e demonstraram que podemos reduzir o consumo de vapor para o primeiro efeito pela manipulação das aberturas das válvulas de retirada de sal, porém esta condição deve ser avaliada em relação a capacidade, experiência operacional e parâmetros de cristalização, otimizando o consumo de vapor e tamanho de cristais produzidos.

5 Sugestão para Trabalhos Futuros

Alguns trabalhos podem ser desenvolvidos a partir desta publicação, como:

- Correções do modelo de cálculo de EPE em relação à presença de cloreto de sódio em solução, através de dados experimentais disponível na literatura.
- Inserção de uma curva de solubilidade de cloreto de sódio em soluções de soda, para que a partir da elaboração de balanços de massa possa ser prevista a taxa de cristalização.
- Prever os aspectos de cristalização, cálculos de nucleação e balanço populacional de forma a otimizar o tamanho do cristal produzido e o consumo de vapor.
- Avaliação do modelo com diferentes coeficientes de transferência de calor e suas interações no processo.
- Avaliar uma melhor estratégia de controle através de simulação em estado dinâmico do processo de evaporação.
- Gerar ferramenta de comunicação com SDCD para avaliação de processo “on-line”.

Abstract

Nunes, C. A. M. Steady State Modeling and Evaluation of Triple Effect Evaporator for Caustic Soda Concentration].

Paraíba, 2006. 81 p. Dissertation (Master's degree in Chemical Engineering) - Center of Sciences and Technology, Federal University of Campina Grande.

The modelling in steady state of triple effect evaporators for caustic soda concentration, contemplating the boiling point rise, was accomplished being used as tool MatLab[®], evaluating the profiles of soda concentration and temperature before several variations in operational variables, in order to study the effect of these in the final concentration of caustic product and like this to generate a correlation among the process variables and the boiling point rise of the solution, that it can be applied for understanding of the caustic concentration control in the first effect of the system. The objectives of the work is the creation of a tool for process evaluation of the existent evaporator, planning and production control, creation and understanding of the correlation for caustic control in the first effect, for future implantation in the existing Braskem Chlor-Alkali plant CDS.

The evaporators system modeled in this work is Swenson technology and they possess a hybrid characteristic between a crystallizing one and an multiple effect evaporator of reverse feed, composed of three evaporators and a flash effect. The process fluid is a caustic soda solution and water saturated in sodium chloride, where the soda concentration varies from 10% to 50% in mass.

The validation of the model was accomplished through CDS and laboratory data.

The results of the process model in comparison with the industrial plant data are quite adhered presenting small deviations, Showing that this model approach and algorithm can be used for evaluations of the industrial plant among other applications.

Key Word: Evaporators, multiple effect, Chlor-Alkali production, Caustic soda, BPR.

Referências Bibliográficas

W. F. Beer, K. L. Hock, Design Criteria for Crystalization of an organic Salt from an Aqueous Solution, Chem. Eng. Process, (19), 49-55, 1985.

J. D. Kumana, The Impact of Excess Boiling Point Rise on Evaporators and Crystallizers, Chem. Eng. Progress, 10-14, 1990.

S. Esplugas, J. Mata, Calculator design of multistage evaporators, Che. Eng., 59-61, 1983.

R. B. Newell, D. G. Fisher, Model Development, Reduction, and Experimental Evaluation for an Evaporator, Ind. Eng. Chem. Res., (11), No 2, 213-221, 1972.

P. Kondorosky, R. Winkler, Design of a Caustic Liquor Evaporator Plant Operating with Efficient Use of Energy, Echer Wyss News, No 2, 13-16, 1978.

L. C. To, M. O. Tade, M. Kraetzel, G. P. Le Page, Nolinear Control of a Simulated Industrial Evaporation Process, J. Proc. Cont. (5), No. 3, 173-182, 1995.

C. F. D. De Jesus, P.I.F. de Almeida, Simulação do controle do processo de evaporação de múltiplo efeito utilizado na fabricação de açúcar, EPROMER'99, 1999.

P. Lauret, H. Boyer, J. C. Gatina, Hybrid modelling of a sugar boiling process, Cont. Eng. Pract. (8), 299-310, 2000.

C. A. Estarda-Pinto, L. A. Flores-Pren, Algorithm for the Conceptual Design of Multiple Effect Evaporators, 1999.

R. B. MacMullin, Algorithms for the Vapor Pressure of Water on Aqueous Solution of Salt an Caustic Soda, J. Eletrochemical Society, 116 (3), 416-419, 1959.

A. Mersmann, Design of Cristalizers , Chem. Eng. Process, 23, 213-288, 1988.

Richard C. Bennett, Making Big Crystals , Chem. Engineering, outubro, 90-93, 1997.

Swenson Corp., Diagramas de Projeto, Swenson - DRW U -70286/7/8 e T-55985, 1975.

Livro de Processos Cloro-Soda, Livro II, Corpus Christi, seção VIII, 1976.

W. O. Ayngbile, E O. Okeke and G.S.G Beveridge, Generalised Stady-State Cascade Simulation Algorithm in Multiple-Effect Evaporation, Comp. and Chem. Eng., Vol. 8, No. 3/4, 235-242, 1984.

Badger, W. L. e Lindsay, R. A., 1949, Evaporation, Ind. and Eng. Chem., Janeiro.

Bouman, S. Waalewijn, R., de Jong, P., der Linden, J. H., 1993, Energy-efficient Evaporators in the Dairy Industry, in Energy Efficiency in Process Technology, Ed. P. A. Pilavachi, Elsevier, págs. 455-464.

Crapiste, G. H. e Lozano, J. E., 1988, Effect of Concentration and Pressure on the Boiling Point Rise of Apple Juice and Related Sugar Solutions, J. of Food Science, 53 (3), 865-895.

Fellows, P. J., 1988, Food processing technology – principles and practice, Ellis Horwood Limited, New York,

Foust, A. S., Wenzel, L. A., Clump, C. W., Maus, L., Andersen, L. B., 1960, Principles of Unit Operations, Corr. 2nd Printing, John Wiley & Sons.

Hugot, E., 1986, Handbook of cane sugar Engineering, Amsterdam, Elsevier science publishers B. V., Third edition.

Kern, D. Q., 1980, Processos de transmissão de calor, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro.

Luyben, W. L., 1990, Process Modeling, simulation and control for chemical engineers, 2ª ed., McGraw-Hill Publishing Company, New York.

McCabe, W. L.; 1985, Smith, J. C.; Harriott, P., Unit Operations of Chemical Engineering, Singapore, McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition.

Minton, P. E., 1986, Handbook of Evaporation Technology, Instrument Society of America.

Perry, R. H., Green, D., 1999, Perry's chemical engineering handbook, 7ª ed., McGraw-Hill Book Company, New York.

Swenson Co., sem indicação da data de edição. Swenson Evaporators, Bulletin No. SW-200R.

Smith, J. M. e Van Ness, H. C., 1980, Introdução à termodinâmica da Engenharia Química, Editora Guanabara Dois, 3a. Ed.

Westphalen, D. L., Wolf Maciel, 1996, M. R., Special data structures in evaporators modeling, Anais 12th do International Congress of Chemical and process Engineering – CHISA '96, Praga, República Checa.

Westphalen, D. L., 1999, Modelagem, Simulação e Otimização de Sistemas de Evaporação, Tese D.Sc. ,Universidade de Campinas.

Apêndice A - Dados do Sistema

A.1 – Dados de entrada do modelo

Tabela A.1 – Dados de entrada para o modelo nas condições de projeto do evaporador da área 328.

| | | |
|---|--------|------|
| Vazão de produto Final | 37160 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -1 efeito | 23669 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -2 efeito | 56789 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -3 efeito | 84995 | kg/h |
| Temperatura de soda na saída do pré-aquecedor do 1 efeito | 118 | C |
| Temperatura de soda na saída do pré-aquecedor do 2 efeito | 62 | C |
| Pressão do corpo do evaporador do 1 efeito | 120,79 | Kpa |
| Pressão do corpo do evaporador do 2 efeito | 30,4 | Kpa |
| Pressão do corpo do evaporador do 3 efeito | 7,6 | Kpa |
| Temperatura de Alimentação do licor | 78 | C |
| Concentração de NaOH no licor de alimentação | 127,92 | gpl |
| Concentração de NaCl no licor de alimentação | 223,86 | gpl |
| Concentração de NaOH na Saída do efeito Flash | 49,8 | % |
| Vazão de dessuper-aquecimento | 3175 | kg/h |
| Pressão de vapor para o 1 efeito | 1127,7 | Kpa |

Tabela A.2 – Dados de entrada para o modelo nas condições de projeto do evaporador da área 228.

| | | |
|---|--------|------|
| Vazão de produto Final | 69770 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -1 efeito | 32279 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -2 efeito | 77941 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -3 efeito | 110979 | kg/h |
| Temperatura de soda na saída do pré-aquecedor do 1 efeito | 121,1 | C |
| Temperatura de soda na saída do pré-aquecedor do 2 efeito | 70,6 | C |
| Pressão do corpo do evaporador do 1 efeito | 120,52 | Kpa |
| Pressão do corpo do evaporador do 2 efeito | 37,6 | Kpa |
| Pressão do corpo do evaporador do 3 efeito | 11,33 | Kpa |
| Temperatura de Alimentação do licor | 78,9 | C |
| Concentração de NaOH no licor de alimentação | 162,44 | gpl |
| Concentração de NaCl no licor de alimentação | 197,16 | gpl |
| Concentração de NaOH na Saída do efeito Flash | 49,2 | % |
| Vazão de dessuper-aquecimento | 5280 | kg/h |
| Pressão de vapor para o 1 efeito | 862 | Kpa |

Tabela A.3 – Dados de entrada para o modelo nas condições da campanha 1, para o evaporador da área 328.

| | | |
|---|--------|------|
| Vazão de produto Final | 35647 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -1 efeito | 43500 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -2 efeito | 78960 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -3 efeito | 85995 | kg/h |
| Temperatura de soda na saída do pré-aquecedor do 1 efeito | 141,36 | C |
| Temperatura de soda na saída do pré-aquecedor do 2 efeito | 68,09 | C |
| Pressão do corpo do evaporador do 1 efeito | 154,5 | Kpa |
| Pressão do corpo do evaporador do 2 efeito | 25,58 | Kpa |
| Pressão do corpo do evaporador do 3 efeito | 9,8 | Kpa |
| Temperatura de Alimentação do licor | 58 | C |
| Concentração de NaOH no licor de alimentação | 123,13 | gpl |
| Concentração de NaCl no licor de alimentação | 202,66 | gpl |
| Concentração de NaOH na Saída do efeito Flash | 50,07 | % |
| Vazão de dessuper-aquecimento | 3175 | kg/h |
| Pressão de vapor para o 1 efeito | 1117,9 | Kpa |

Tabela A.4 – Dados de entrada para o modelo nas condições da campanha 2, para o evaporador da área 328.

| | | |
|---|--------|------|
| Vazão de produto Final | 47227 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -1 efeito | 44994 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -2 efeito | 84995 | kg/h |
| Vazão de lama de sal -3 efeito | 47227 | kg/h |
| Temperatura de soda na saída do pré-aquecedor do 1 efeito | 195,58 | C |
| Temperatura de soda na saída do pré-aquecedor do 2 efeito | 68,66 | C |
| Pressão do corpo do evaporador do 1 efeito | 157,45 | Kpa |
| Pressão do corpo do evaporador do 2 efeito | 24,13 | Kpa |
| Pressão do corpo do evaporador do 3 efeito | 10,8 | Kpa |
| Temperatura de Alimentação do licor | 82 | C |
| Concentração de NaOH no licor de alimentação | 139 | gpl |
| Concentração de NaCl no licor de alimentação | 194 | gpl |
| Concentração de NaOH na Saída do efeito Flash | 50,52 | % |
| Vazão de dessuper-aquecimento | 3175 | kg/h |
| Pressão de vapor para o 1 efeito | 1137,5 | Kpa |

Apêndice B – Estimativas para o Sistema

Os dados apresentados neste apêndice dados foram interpolados no Statistica 6.0 e Microsoft Excel.

B.1 – Entalpia de NaOH-NaCl-H₂O

Tabela B.1 – Dados de entalpia experimentais e obtidos pelos modelos propostos após ajuste de parâmetros

| | Dados Hooker (1975) | | | Mínimos quadrados | Desvio (%) | Hiper Plano | Desvio (%) |
|--|---------------------|--------|------------|-------------------|------------|-------------|------------|
| | T (F) | % NaOH | H (BTU/Lb) | | | | |
| | 100 | 10 | 50,3 | 28,89 | 42,56% | 48,098 | 4,38% |
| | 110 | 10 | 57,8 | 36,525 | 36,81% | 55,97859 | 3,15% |
| | 120 | 10 | 65,3 | 44,16 | 32,37% | 63,80876 | 2,28% |
| | 130 | 10 | 72,9 | 51,795 | 28,95% | 71,58851 | 1,80% |
| | 140 | 10 | 80,4 | 59,43 | 26,08% | 79,31784 | 1,35% |
| | 150 | 10 | 87,9 | 67,065 | 23,70% | 86,99675 | 1,03% |
| | 160 | 10 | 95,4 | 74,7 | 21,70% | 94,62524 | 0,81% |
| | 170 | 10 | 102,7 | 82,335 | 19,83% | 102,20331 | 0,48% |
| | 180 | 10 | 110,2 | 89,97 | 18,36% | 109,73096 | 0,43% |
| | 190 | 10 | 117,6 | 97,605 | 17,00% | 117,20819 | 0,33% |
| | 200 | 10 | 124,9 | 105,24 | 15,74% | 124,635 | 0,21% |
| | 210 | 10 | 132,2 | 112,875 | 14,62% | 132,01139 | 0,14% |
| | 220 | 10 | 139,4 | 120,51 | 13,55% | 139,33736 | 0,04% |
| | 230 | 10 | 146,5 | 128,145 | 12,53% | 146,61291 | 0,08% |
| | 240 | 10 | 153,9 | 135,78 | 11,77% | 153,83804 | 0,04% |
| | 250 | 10 | 160,6 | 143,415 | 10,70% | 161,01275 | 0,26% |
| | 260 | 10 | 167,6 | 151,05 | 9,87% | 168,13704 | 0,32% |
| | 270 | 10 | 174,5 | 158,685 | 9,06% | 175,21091 | 0,41% |
| | 280 | 10 | 181,3 | 166,32 | 8,26% | 182,23436 | 0,52% |
| | 290 | 10 | 188,1 | 173,955 | 7,52% | 189,20739 | 0,59% |
| | 300 | 10 | 194,8 | 181,59 | 6,78% | 196,13 | 0,68% |
| | 310 | 10 | 201,3 | 189,225 | 6,00% | 203,00219 | 0,85% |
| | 320 | 10 | 207,8 | 196,86 | 5,26% | 209,82396 | 0,97% |
| | 330 | 10 | 214,3 | 204,495 | 4,58% | 216,59531 | 1,07% |
| | 340 | 10 | 220,6 | 212,13 | 3,84% | 223,31624 | 1,23% |
| | 350 | 10 | 226,9 | 219,765 | 3,14% | 229,98675 | 1,36% |
| | 360 | 10 | 233 | 227,4 | 2,40% | 236,60684 | 1,55% |
| | 370 | 10 | 239,1 | 235,035 | 1,70% | 243,17651 | 1,70% |
| | 380 | 10 | 245 | 242,67 | 0,95% | 249,69576 | 1,92% |
| | 390 | 10 | 250,9 | 250,305 | 0,24% | 256,16459 | 2,10% |
| | 100 | 15 | 50,7 | 42,59 | 16,00% | 49,803 | 1,77% |
| | 110 | 15 | 58,6 | 50,225 | 14,29% | 57,83359 | 1,31% |
| | 120 | 15 | 66,4 | 57,86 | 12,86% | 65,81376 | 0,88% |

| | | | | | | | |
|--|-----|----|-------|---------|--------|-----------|-------|
| | 130 | 15 | 74,2 | 65,495 | 11,73% | 73,74351 | 0,62% |
| | 140 | 15 | 82 | 73,13 | 10,82% | 81,62284 | 0,46% |
| | 150 | 15 | 89,7 | 80,765 | 9,96% | 89,45175 | 0,28% |
| | 160 | 15 | 97,4 | 88,4 | 9,24% | 97,23024 | 0,17% |
| | 170 | 15 | 105,1 | 96,035 | 8,63% | 104,95831 | 0,13% |
| | 180 | 15 | 112,7 | 103,67 | 8,01% | 112,63596 | 0,06% |
| | 190 | 15 | 120,2 | 111,305 | 7,40% | 120,26319 | 0,05% |
| | 200 | 15 | 127,7 | 118,94 | 6,86% | 127,84 | 0,11% |
| | 210 | 15 | 135,2 | 126,575 | 6,38% | 135,36639 | 0,12% |
| | 220 | 15 | 142,6 | 134,21 | 5,88% | 142,84236 | 0,17% |
| | 230 | 15 | 149,9 | 141,845 | 5,37% | 150,26791 | 0,25% |
| | 240 | 15 | 157,1 | 149,48 | 4,85% | 157,64304 | 0,35% |
| | 250 | 15 | 164,3 | 157,115 | 4,37% | 164,96775 | 0,41% |
| | 260 | 15 | 171,4 | 164,75 | 3,88% | 172,24204 | 0,49% |
| | 270 | 15 | 178,4 | 172,385 | 3,37% | 179,46591 | 0,60% |
| | 280 | 15 | 185,4 | 180,02 | 2,90% | 186,63936 | 0,67% |
| | 290 | 15 | 192,2 | 187,655 | 2,36% | 193,76239 | 0,81% |
| | 300 | 15 | 199 | 195,29 | 1,86% | 200,835 | 0,92% |
| | 310 | 15 | 205,6 | 202,925 | 1,30% | 207,85719 | 1,10% |
| | 320 | 15 | 212,2 | 210,56 | 0,77% | 214,82896 | 1,24% |
| | 330 | 15 | 218,7 | 218,195 | 0,23% | 221,75031 | 1,39% |
| | 340 | 15 | 225 | 225,83 | 0,37% | 228,62124 | 1,61% |
| | 350 | 15 | 231,3 | 233,465 | 0,94% | 235,44175 | 1,79% |
| | 360 | 15 | 237,4 | 241,1 | 1,56% | 242,21184 | 2,03% |
| | 370 | 15 | 243,4 | 248,735 | 2,19% | 248,93151 | 2,27% |
| | 380 | 15 | 249,3 | 256,37 | 2,84% | 255,60076 | 2,53% |
| | 390 | 15 | 255,1 | 264,005 | 3,49% | 262,21959 | 2,79% |
| | 100 | 20 | 53,1 | 56,29 | 6,01% | 54,458 | 2,56% |
| | 110 | 20 | 61 | 63,925 | 4,80% | 62,63859 | 2,69% |
| | 120 | 20 | 69 | 71,56 | 3,71% | 70,76876 | 2,56% |
| | 130 | 20 | 77,1 | 79,195 | 2,72% | 78,84851 | 2,27% |
| | 140 | 20 | 85 | 86,83 | 2,15% | 86,87784 | 2,21% |
| | 150 | 20 | 93 | 94,465 | 1,58% | 94,85675 | 2,00% |
| | 160 | 20 | 101 | 102,1 | 1,09% | 102,78524 | 1,77% |
| | 170 | 20 | 108,8 | 109,735 | 0,86% | 110,66331 | 1,71% |
| | 180 | 20 | 116,7 | 117,37 | 0,57% | 118,49096 | 1,53% |
| | 190 | 20 | 124,5 | 125,005 | 0,41% | 126,26819 | 1,42% |
| | 200 | 20 | 132,2 | 132,64 | 0,33% | 133,995 | 1,36% |
| | 210 | 20 | 139,9 | 140,275 | 0,27% | 141,67139 | 1,27% |
| | 220 | 20 | 147,5 | 147,91 | 0,28% | 149,29736 | 1,22% |
| | 230 | 20 | 155 | 155,545 | 0,35% | 156,87291 | 1,21% |
| | 240 | 20 | 162,5 | 163,18 | 0,42% | 164,39804 | 1,17% |
| | 250 | 20 | 169,9 | 170,815 | 0,54% | 171,87275 | 1,16% |
| | 260 | 20 | 177,3 | 178,45 | 0,65% | 179,29704 | 1,13% |
| | 270 | 20 | 184,6 | 186,085 | 0,80% | 186,67091 | 1,12% |
| | 280 | 20 | 191,8 | 193,72 | 1,00% | 193,99436 | 1,14% |
| | 290 | 20 | 198,9 | 201,355 | 1,23% | 201,26739 | 1,19% |
| | 300 | 20 | 205,9 | 208,99 | 1,50% | 208,49 | 1,26% |
| | 310 | 20 | 212,8 | 216,625 | 1,80% | 215,66219 | 1,35% |
| | 320 | 20 | 219,6 | 224,26 | 2,12% | 222,78396 | 1,45% |
| | 330 | 20 | 226,3 | 231,895 | 2,47% | 229,85531 | 1,57% |
| | 340 | 20 | 232,9 | 239,53 | 2,85% | 236,87624 | 1,71% |

| | | | | | | | |
|--|-----|----|-------|---------|--------|-----------|-------|
| | 350 | 20 | 239,3 | 247,165 | 3,29% | 243,84675 | 1,90% |
| | 360 | 20 | 245,7 | 254,8 | 3,70% | 250,76684 | 2,06% |
| | 370 | 20 | 252 | 262,435 | 4,14% | 257,63651 | 2,24% |
| | 380 | 20 | 258,1 | 270,07 | 4,64% | 264,45576 | 2,46% |
| | 390 | 20 | 264,1 | 277,705 | 5,15% | 271,22459 | 2,70% |
| | 100 | 23 | 55,9 | 64,51 | 15,40% | 58,667 | 4,95% |
| | 110 | 23 | 64 | 72,145 | 12,73% | 66,93759 | 4,59% |
| | 120 | 23 | 72,2 | 79,78 | 10,50% | 75,15776 | 4,10% |
| | 130 | 23 | 80,3 | 87,415 | 8,86% | 83,32751 | 3,77% |
| | 140 | 23 | 88,4 | 95,05 | 7,52% | 91,44684 | 3,45% |
| | 150 | 23 | 96,5 | 102,685 | 6,41% | 99,51575 | 3,13% |
| | 160 | 23 | 104,6 | 110,32 | 5,47% | 107,53424 | 2,81% |
| | 170 | 23 | 112,7 | 117,955 | 4,66% | 115,50231 | 2,49% |
| | 180 | 23 | 120,7 | 125,59 | 4,05% | 123,41996 | 2,25% |
| | 190 | 23 | 128,7 | 133,225 | 3,52% | 131,28719 | 2,01% |
| | 200 | 23 | 136,6 | 140,86 | 3,12% | 139,104 | 1,83% |
| | 210 | 23 | 144,4 | 148,495 | 2,84% | 146,87039 | 1,71% |
| | 220 | 23 | 152,2 | 156,13 | 2,58% | 154,58636 | 1,57% |
| | 230 | 23 | 159,9 | 163,765 | 2,42% | 162,25191 | 1,47% |
| | 240 | 23 | 167,6 | 171,4 | 2,27% | 169,86704 | 1,35% |
| | 250 | 23 | 175,2 | 179,035 | 2,19% | 177,43175 | 1,27% |
| | 260 | 23 | 182,8 | 186,67 | 2,12% | 184,94604 | 1,17% |
| | 270 | 23 | 190,3 | 194,305 | 2,10% | 192,40991 | 1,11% |
| | 280 | 23 | 197,7 | 201,94 | 2,14% | 199,82336 | 1,07% |
| | 290 | 23 | 205 | 209,575 | 2,23% | 207,18639 | 1,07% |
| | 300 | 23 | 212,2 | 217,21 | 2,36% | 214,499 | 1,08% |
| | 310 | 23 | 219,4 | 224,845 | 2,48% | 221,76119 | 1,08% |
| | 320 | 23 | 226,4 | 232,48 | 2,69% | 228,97296 | 1,14% |
| | 330 | 23 | 233,4 | 240,115 | 2,88% | 236,13431 | 1,17% |
| | 340 | 23 | 240,2 | 247,75 | 3,14% | 243,24524 | 1,27% |
| | 350 | 23 | 246,9 | 255,385 | 3,44% | 250,30575 | 1,38% |
| | 360 | 23 | 253,5 | 263,02 | 3,76% | 257,31584 | 1,51% |
| | 370 | 23 | 260 | 270,655 | 4,10% | 264,27551 | 1,64% |
| | 380 | 23 | 266,4 | 278,29 | 4,46% | 271,18476 | 1,80% |
| | 390 | 23 | 272,6 | 285,925 | 4,89% | 278,04359 | 2,00% |
| | 100 | 25 | 58,5 | 69,99 | 19,64% | 62,063 | 6,09% |
| | 110 | 25 | 66,8 | 77,625 | 16,21% | 70,39359 | 5,38% |
| | 120 | 25 | 75 | 85,26 | 13,68% | 78,67376 | 4,90% |
| | 130 | 25 | 83,3 | 92,895 | 11,52% | 86,90351 | 4,33% |
| | 140 | 25 | 91,4 | 100,53 | 9,99% | 95,08284 | 4,03% |
| | 150 | 25 | 99,6 | 108,165 | 8,60% | 103,21175 | 3,63% |
| | 160 | 25 | 107,8 | 115,8 | 7,42% | 111,29024 | 3,24% |
| | 170 | 25 | 116 | 123,435 | 6,41% | 119,31831 | 2,86% |
| | 180 | 25 | 124,1 | 131,07 | 5,62% | 127,29596 | 2,58% |
| | 190 | 25 | 132,2 | 138,705 | 4,92% | 135,22319 | 2,29% |
| | 200 | 25 | 140,2 | 146,34 | 4,38% | 143,1 | 2,07% |
| | 210 | 25 | 148,2 | 153,975 | 3,90% | 150,92639 | 1,84% |
| | 220 | 25 | 156,1 | 161,61 | 3,53% | 158,70236 | 1,67% |
| | 230 | 25 | 163,9 | 169,245 | 3,26% | 166,42791 | 1,54% |
| | 240 | 25 | 171,7 | 176,88 | 3,02% | 174,10304 | 1,40% |
| | 250 | 25 | 179,4 | 184,515 | 2,85% | 181,72775 | 1,30% |
| | 260 | 25 | 187,1 | 192,15 | 2,70% | 189,30204 | 1,18% |

| | | | | | | | |
|--|-----|----|-------|---------|--------|-----------|-------|
| | 270 | 25 | 194,8 | 199,785 | 2,56% | 196,82591 | 1,04% |
| | 280 | 25 | 202,4 | 207,42 | 2,48% | 204,29936 | 0,94% |
| | 290 | 25 | 209,8 | 215,055 | 2,50% | 211,72239 | 0,92% |
| | 300 | 25 | 217,2 | 222,69 | 2,53% | 219,095 | 0,87% |
| | 310 | 25 | 224,5 | 230,325 | 2,59% | 226,41719 | 0,85% |
| | 320 | 25 | 231,7 | 237,96 | 2,70% | 233,68896 | 0,86% |
| | 330 | 25 | 238,9 | 245,595 | 2,80% | 240,91031 | 0,84% |
| | 340 | 25 | 245,8 | 253,23 | 3,02% | 248,08124 | 0,93% |
| | 350 | 25 | 252,7 | 260,865 | 3,23% | 255,20175 | 0,99% |
| | 360 | 25 | 259,5 | 268,5 | 3,47% | 262,27184 | 1,07% |
| | 370 | 25 | 266,2 | 276,135 | 3,73% | 269,29151 | 1,16% |
| | 380 | 25 | 272,8 | 283,77 | 4,02% | 276,26076 | 1,27% |
| | 390 | 25 | 279,2 | 291,405 | 4,37% | 283,17959 | 1,43% |
| | 100 | 30 | 68 | 83,69 | 23,07% | 72,618 | 6,79% |
| | 110 | 30 | 76,5 | 91,325 | 19,38% | 81,09859 | 6,01% |
| | 120 | 30 | 84,8 | 98,96 | 16,70% | 89,52876 | 5,58% |
| | 130 | 30 | 93,3 | 106,595 | 14,25% | 97,90851 | 4,94% |
| | 140 | 30 | 101,3 | 114,23 | 12,76% | 106,23784 | 4,87% |
| | 150 | 30 | 110 | 121,865 | 10,79% | 114,51675 | 4,11% |
| | 160 | 30 | 118,3 | 129,5 | 9,47% | 122,74524 | 3,76% |
| | 170 | 30 | 126,8 | 137,135 | 8,15% | 130,92331 | 3,25% |
| | 180 | 30 | 135,2 | 144,77 | 7,08% | 139,05096 | 2,85% |
| | 190 | 30 | 143,5 | 152,405 | 6,21% | 147,12819 | 2,53% |
| | 200 | 30 | 151,7 | 160,04 | 5,50% | 155,155 | 2,28% |
| | 210 | 30 | 159,9 | 167,675 | 4,86% | 163,13139 | 2,02% |
| | 220 | 30 | 163 | 175,31 | 7,55% | 171,05736 | 4,94% |
| | 230 | 30 | 176,1 | 182,945 | 3,89% | 178,93291 | 1,61% |
| | 240 | 30 | 184,1 | 190,58 | 3,52% | 186,75804 | 1,44% |
| | 250 | 30 | 192,1 | 198,215 | 3,18% | 194,53275 | 1,27% |
| | 260 | 30 | 200,1 | 205,85 | 2,87% | 202,25704 | 1,08% |
| | 270 | 30 | 208,1 | 213,485 | 2,59% | 209,93091 | 0,88% |
| | 280 | 30 | 216 | 221,12 | 2,37% | 217,55436 | 0,72% |
| | 290 | 30 | 223,8 | 228,755 | 2,21% | 225,12739 | 0,59% |
| | 300 | 30 | 231,5 | 236,39 | 2,11% | 232,65 | 0,50% |
| | 310 | 30 | 239,1 | 244,025 | 2,06% | 240,12219 | 0,43% |
| | 320 | 30 | 246,7 | 251,66 | 2,01% | 247,54396 | 0,34% |
| | 330 | 30 | 254,1 | 259,295 | 2,04% | 254,91531 | 0,32% |
| | 340 | 30 | 261,5 | 266,93 | 2,08% | 262,23624 | 0,28% |
| | 350 | 30 | 268,7 | 274,565 | 2,18% | 269,50675 | 0,30% |
| | 360 | 30 | 275,9 | 282,2 | 2,28% | 276,72684 | 0,30% |
| | 370 | 30 | 282,9 | 289,835 | 2,45% | 283,89651 | 0,35% |
| | 380 | 30 | 289,8 | 297,47 | 2,65% | 291,01576 | 0,42% |
| | 390 | 30 | 296,6 | 305,105 | 2,87% | 298,08459 | 0,50% |
| | 100 | 35 | 81,9 | 97,39 | 18,91% | 86,123 | 5,16% |
| | 110 | 35 | 90,3 | 105,025 | 16,31% | 94,75359 | 4,93% |
| | 120 | 35 | 98,7 | 112,66 | 14,14% | 103,33376 | 4,69% |
| | 130 | 35 | 107,3 | 120,295 | 12,11% | 111,86351 | 4,25% |
| | 140 | 35 | 116 | 127,93 | 10,28% | 120,34284 | 3,74% |
| | 150 | 35 | 124,1 | 135,565 | 9,24% | 128,77175 | 3,76% |
| | 160 | 35 | 132,5 | 143,2 | 8,08% | 137,15024 | 3,51% |
| | 170 | 35 | 141 | 150,835 | 6,98% | 145,47831 | 3,18% |
| | 180 | 35 | 149,5 | 158,47 | 6,00% | 153,75596 | 2,85% |

| | | | | | | | |
|--|-----|----|-------|---------|--------|-----------|-------|
| | 190 | 35 | 157,8 | 166,105 | 5,26% | 161,98319 | 2,65% |
| | 200 | 35 | 166,2 | 173,74 | 4,54% | 170,16 | 2,38% |
| | 210 | 35 | 174,4 | 181,375 | 4,00% | 178,28639 | 2,23% |
| | 220 | 35 | 182,6 | 189,01 | 3,51% | 186,36236 | 2,06% |
| | 230 | 35 | 190,8 | 196,645 | 3,06% | 194,38791 | 1,88% |
| | 240 | 35 | 198,9 | 204,28 | 2,70% | 202,36304 | 1,74% |
| | 250 | 35 | 207,1 | 211,915 | 2,32% | 210,28775 | 1,54% |
| | 260 | 35 | 215,2 | 219,55 | 2,02% | 218,16204 | 1,38% |
| | 270 | 35 | 223,3 | 227,185 | 1,74% | 225,98591 | 1,20% |
| | 280 | 35 | 231,3 | 234,82 | 1,52% | 233,75936 | 1,06% |
| | 290 | 35 | 239,2 | 242,455 | 1,36% | 241,48239 | 0,95% |
| | 300 | 35 | 247,1 | 250,09 | 1,21% | 249,155 | 0,83% |
| | 310 | 35 | 254,9 | 257,725 | 1,11% | 256,77719 | 0,74% |
| | 320 | 35 | 262,6 | 265,36 | 1,05% | 264,34896 | 0,67% |
| | 330 | 35 | 270,1 | 272,995 | 1,07% | 271,87031 | 0,66% |
| | 340 | 35 | 277,7 | 280,63 | 1,06% | 279,34124 | 0,59% |
| | 350 | 35 | 285,1 | 288,265 | 1,11% | 286,76175 | 0,58% |
| | 360 | 35 | 292,4 | 295,9 | 1,20% | 294,13184 | 0,59% |
| | 370 | 35 | 299,6 | 303,535 | 1,31% | 301,45151 | 0,62% |
| | 380 | 35 | 306,7 | 311,17 | 1,46% | 308,72076 | 0,66% |
| | 390 | 35 | 313,7 | 318,805 | 1,63% | 315,93959 | 0,71% |
| | 100 | 40 | 100,3 | 111,09 | 10,76% | 102,578 | 2,27% |
| | 110 | 40 | 108,2 | 118,725 | 9,73% | 111,35859 | 2,92% |
| | 120 | 40 | 116,6 | 126,36 | 8,37% | 120,08876 | 2,99% |
| | 130 | 40 | 125 | 133,995 | 7,20% | 128,76851 | 3,01% |
| | 140 | 40 | 133,6 | 141,63 | 6,01% | 137,39784 | 2,84% |
| | 150 | 40 | 141,6 | 149,265 | 5,41% | 145,97675 | 3,09% |
| | 160 | 40 | 149,9 | 156,9 | 4,67% | 154,50524 | 3,07% |
| | 170 | 40 | 158,4 | 164,535 | 3,87% | 162,98331 | 2,89% |
| | 180 | 40 | 166,7 | 172,17 | 3,28% | 171,41096 | 2,83% |
| | 190 | 40 | 174,9 | 179,805 | 2,80% | 179,78819 | 2,79% |
| | 200 | 40 | 183,1 | 187,44 | 2,37% | 188,115 | 2,74% |
| | 210 | 40 | 191,3 | 195,075 | 1,97% | 196,39139 | 2,66% |
| | 220 | 40 | 199,5 | 202,71 | 1,61% | 204,61736 | 2,57% |
| | 230 | 40 | 207,6 | 210,345 | 1,32% | 212,79291 | 2,50% |
| | 240 | 40 | 215,7 | 217,98 | 1,06% | 220,91804 | 2,42% |
| | 250 | 40 | 223,8 | 225,615 | 0,81% | 228,99275 | 2,32% |
| | 260 | 40 | 231,9 | 233,25 | 0,58% | 237,01704 | 2,21% |
| | 270 | 40 | 239,9 | 240,885 | 0,41% | 244,99091 | 2,12% |
| | 280 | 40 | 247,9 | 248,52 | 0,25% | 252,91436 | 2,02% |
| | 290 | 40 | 255,8 | 256,155 | 0,14% | 260,78739 | 1,95% |
| | 300 | 40 | 263,6 | 263,79 | 0,07% | 268,61 | 1,90% |
| | 310 | 40 | 271,4 | 271,425 | 0,01% | 276,38219 | 1,84% |
| | 320 | 40 | 279,1 | 279,06 | 0,01% | 284,10396 | 1,79% |
| | 330 | 40 | 286,7 | 286,695 | 0,002% | 291,77531 | 1,77% |
| | 340 | 40 | 294,3 | 294,33 | 0,01% | 299,39624 | 1,73% |
| | 350 | 40 | 301,7 | 301,965 | 0,09% | 306,96675 | 1,75% |
| | 360 | 40 | 309,1 | 309,6 | 0,16% | 314,48684 | 1,74% |
| | 370 | 40 | 316,4 | 317,235 | 0,26% | 321,95651 | 1,76% |
| | 380 | 40 | 323,7 | 324,87 | 0,36% | 329,37576 | 1,75% |
| | 390 | 40 | 330,8 | 332,505 | 0,52% | 336,74459 | 1,80% |
| | 100 | 45 | 122,6 | 124,79 | 1,79% | 121,983 | 0,50% |

| | | | | | | | |
|--|-----|----|-------|---------|-------|-----------|-------|
| | 110 | 45 | 130,1 | 132,425 | 1,79% | 130,91359 | 0,63% |
| | 120 | 45 | 138,4 | 140,06 | 1,20% | 139,79376 | 1,01% |
| | 130 | 45 | 146,4 | 147,695 | 0,88% | 148,62351 | 1,52% |
| | 140 | 45 | 154,6 | 155,33 | 0,47% | 157,40284 | 1,81% |
| | 150 | 45 | 162,7 | 162,965 | 0,16% | 166,13175 | 2,11% |
| | 160 | 45 | 170,8 | 170,6 | 0,12% | 174,81024 | 2,35% |
| | 170 | 45 | 179,1 | 178,235 | 0,48% | 183,43831 | 2,42% |
| | 180 | 45 | 187,1 | 185,87 | 0,66% | 192,01596 | 2,63% |
| | 190 | 45 | 195,1 | 193,505 | 0,82% | 200,54319 | 2,79% |
| | 200 | 45 | 203,1 | 201,14 | 0,97% | 209,02 | 2,91% |
| | 210 | 45 | 211,1 | 208,775 | 1,10% | 217,44639 | 3,01% |
| | 220 | 45 | 219,1 | 216,41 | 1,23% | 225,82236 | 3,07% |
| | 230 | 45 | 227,1 | 224,045 | 1,35% | 234,14791 | 3,10% |
| | 240 | 45 | 235 | 231,68 | 1,41% | 242,42304 | 3,16% |
| | 250 | 45 | 243 | 239,315 | 1,52% | 250,64775 | 3,15% |
| | 260 | 45 | 251 | 246,95 | 1,61% | 258,82204 | 3,12% |
| | 270 | 45 | 253,9 | 254,585 | 0,27% | 266,94591 | 5,14% |
| | 280 | 45 | 266,8 | 262,22 | 1,72% | 275,01936 | 3,08% |
| | 290 | 45 | 274,7 | 269,855 | 1,76% | 283,04239 | 3,04% |
| | 300 | 45 | 282,5 | 277,49 | 1,77% | 291,015 | 3,01% |
| | 310 | 45 | 290,3 | 285,125 | 1,78% | 298,93719 | 2,98% |
| | 320 | 45 | 298,1 | 292,76 | 1,79% | 306,80896 | 2,92% |
| | 330 | 45 | 305,8 | 300,395 | 1,77% | 314,63031 | 2,89% |
| | 340 | 45 | 313,4 | 308,03 | 1,71% | 322,40124 | 2,87% |
| | 350 | 45 | 321 | 315,665 | 1,66% | 330,12175 | 2,84% |
| | 360 | 45 | 328,4 | 323,3 | 1,55% | 337,79184 | 2,86% |
| | 370 | 45 | 336,1 | 330,935 | 1,54% | 345,41151 | 2,77% |
| | 380 | 45 | 343,6 | 338,57 | 1,46% | 352,98076 | 2,73% |
| | 390 | 45 | 351 | 346,205 | 1,37% | 360,49959 | 2,71% |
| | 100 | 50 | 149,3 | 138,49 | 7,24% | 144,338 | 3,32% |
| | 110 | 50 | 157,2 | 146,125 | 7,05% | 153,41859 | 2,41% |
| | 120 | 50 | 165,3 | 153,76 | 6,98% | 162,44876 | 1,72% |
| | 130 | 50 | 173,1 | 161,395 | 6,76% | 171,42851 | 0,97% |
| | 140 | 50 | 180,9 | 169,03 | 6,56% | 180,35784 | 0,30% |
| | 150 | 50 | 189 | 176,665 | 6,53% | 189,23675 | 0,13% |
| | 160 | 50 | 196,9 | 184,3 | 6,40% | 198,06524 | 0,59% |
| | 170 | 50 | 205 | 191,935 | 6,37% | 206,84331 | 0,90% |
| | 180 | 50 | 212,7 | 199,57 | 6,17% | 215,57096 | 1,35% |
| | 190 | 50 | 220,5 | 207,205 | 6,03% | 224,24819 | 1,70% |
| | 200 | 50 | 228,2 | 214,84 | 5,85% | 232,875 | 2,05% |
| | 210 | 50 | 236 | 222,475 | 5,73% | 241,45139 | 2,31% |
| | 220 | 50 | 243,7 | 230,11 | 5,58% | 249,97736 | 2,58% |
| | 230 | 50 | 251,6 | 237,745 | 5,51% | 258,45291 | 2,72% |
| | 240 | 50 | 259,3 | 245,38 | 5,37% | 266,87804 | 2,92% |
| | 250 | 50 | 267,3 | 253,015 | 5,34% | 275,25275 | 2,98% |
| | 260 | 50 | 275,2 | 260,65 | 5,29% | 283,57704 | 3,04% |
| | 270 | 50 | 283,2 | 268,285 | 5,27% | 291,85091 | 3,05% |
| | 280 | 50 | 291,2 | 275,92 | 5,25% | 300,07436 | 3,05% |
| | 290 | 50 | 299,1 | 283,555 | 5,20% | 308,24739 | 3,06% |
| | 300 | 50 | 307 | 291,19 | 5,15% | 316,37 | 3,05% |
| | 310 | 50 | 315 | 298,825 | 5,13% | 324,44219 | 3,00% |
| | 320 | 50 | 322,9 | 306,46 | 5,09% | 332,46396 | 2,96% |

| | | | | | | | |
|--------|-----|----|-------|----------|--------|-----------|-------|
| | 330 | 50 | 330,7 | 314,095 | 5,02% | 340,43531 | 2,94% |
| | 340 | 50 | 338,6 | 321,73 | 4,98% | 348,35624 | 2,88% |
| | 350 | 50 | 346,5 | 329,365 | 4,95% | 356,22675 | 2,81% |
| | 360 | 50 | 354,2 | 337 | 4,86% | 364,04684 | 2,78% |
| | 370 | 50 | 362,2 | 344,635 | 4,85% | 371,81651 | 2,66% |
| | 380 | 50 | 370 | 352,27 | 4,79% | 379,53576 | 2,58% |
| | 390 | 50 | 377,9 | 359,905 | 4,76% | 387,20459 | 2,46% |
| Máximo | | | 377,9 | 359,905 | 42,56% | 387,2 | 6,79% |
| Mínimo | | | 50,3 | 28,89 | 0,002% | 48,1 | 0,04% |
| Media | | | 192,6 | 192,4795 | 5,23% | 195,9 | 1,94% |

Apêndice C – Programa Desenvolvido e Fluxograma

Este programa foi desenvolvido em MATLAB 6.0

% modelo baseado sem regras de mistura para concentração e balanço energético
% sem dessuper-aquecimento e efeito flash independente do primeiro efeito, com dessuper-
aquecimento.

% Rev.: Mar/06

function Evaporadormod =

Evaporadormod(Pe1,Pe2,Pe3,Pv,csal,clic,yf,Sal1,Sal2,Sal3,Pf,T2p1,T3p2,Tfd,D, delic);

% Modelagem matematica de evaporador multiplo efeito com alimentacao em
% contracorrente para concentraçao de soda cáustica de Tecnologia Swenson
% Co.

% Modelado e Escrito por: Cesar Augusto Monte

% Braskem S.A

% Maceio-Alagoas-Brasil

% correio: cesar.nunes@braskem.com.br

% Tel.: 3218-2250

% Algoritmo para resolução do modelo para o sistema de evaporadores triplice efeito
% contemplando a EPE da soda cáustica

% Iteração inicial

iter=0;

% calculo da taxa de evaporação global, vazao de alimentação, concentração
% de licor e fração massica de soda em cada evaporador para estimativa inicial do modelo

yfd=clic/delic;

EVP=((((delic-(csal+clic))/clic)-(100-yf*100)/(yf*100)+8.25/17.51)*Pf*yf;

Eest=EVP/4;

P=Pf+Sal3+EVP;

P3=P+Sal2-Sal3-Eest;

P2=P3+Sal1-Sal2-Eest;

P1=P2-Eest-Sal1;

A=[P1 0 0
-P1 (P2-Sal1) 0
0 0 P3-Sal2];

B=[Pf*yf;0;(P-Sal3)*yfd];

%Estimativa inicial para as concentrações de soda no interior dos evaporadores assumindo
mistura homogenea

Y=A\B;

y1=Y(1,1);

y2=Y(2,1);

y3=Y(3,1);

%aproximação das EPES

EPE3=EPE(y3,Pe3);

EPE2=EPE(y2,Pe2);

EPE1=EPE(y1,Pe1);

$$EPE_{tot}=EPE3+EPE2+EPE1;$$

%aproximação para o coeficiente global de troca termica, Manual Sweson

%Fd-228-1244-04, P 18/23

$$U1=8400;$$

$$U2=8360;$$

$$U3=6100;$$

%Areas de troca termica dos efeitos

$$A1=491.9;$$

$$A2=629.9;$$

$$A3=629.9;$$

%Calculo da diferença de temperatura global em função da pressão do

%terceiro efeito

$$TVP3=T_v(P_{e3})+EPE3;$$

$$DT_{global}=T_v(P_v)-T_v(P_{e3});$$

$$DT_{util}=DT_{global}-(EPE1+EPE2+EPE3);$$

% Estimativas para as diferenças de temperatura entre os evaporadores

$$DT1=DT_{util}/(1+U1*A1/(U2*A2)+U1*A1/(U3*A3));$$

$$DT2=U1*A1*DT1/(U2*A2);$$

$$DT3=U1*A1*DT1/(U3*A3);$$

%Convergencia pelas áreas de troca termica dos evaporadores

while (abs(A1-492) > 0.001 | abs(A2-630) > 0.001 | abs(A3-630) > 0.001)

%Ajuste das diferenças de temperatura pelas area de trocatermica (distribuição de DTs)

$$DT1=DT1*A1/492;$$

$$DT2=DT2*A2/630;$$

$$DT3=DT3*A3/630;$$

%Calculo das EPEs

$$EPE3=EPE(y3,Pe3);$$

$$EPE2=EPE(y2,Pe2);$$

$$EPE1=EPE(y1,Pe1);$$

%Calculo das temperaturas de equilibrio dos evaporadores

$$T1=T_v(P_v)-DT1;$$

$$T2=T1-EPE1-DT2;$$

$$T3=T2-EPE2-DT3;$$

%Assumindo equilibrio termico entre liquido e vapor para calcular a

%temperatura do vapor

$$TE1=T1;$$

$$TE2=T2;$$

$$TE3=T3;$$

%Construção do lado direito da equação $AX=B$ correspondente ao arranjo dos

%balanços de energia para os evaporadores

$$BE3=-P*(entalp(yfd,Tfd)-entalp(y3,T3))-Sal2*(entalpsal2(y3,y2,T3p2,T2)-entalp(y3,T3))-Sal3*(entalp(y3,T3)-entalpsal3(y3,yfd,T3,Tfd));$$

$$BE2=-P*(entalp(y3,T3p2)-entalp(y2,T2))-Sal2*(entalp(y3,T3p2)-entalpsal2(y3,y2,T3p2,T2))-Sal3*(entalp(y2,T2)-entalp(y3,T3p2))...$$

$$-Sal1*(entalpsal1(y2,y1,T2p1,T1)-entalp(y2,T2))-D*(vapor(T1-EPE1));$$

```
BE1=-Sal1*(entalp(y2,T2p1)-entalpsal1(y2,y1,T2p1,T1))-Sal3*(entalp(y1,T1)-
entalp(y2,T2p1))-P*(entalp(y2,T2p1)-entalp(y1,T1));
```

```
BEflash=Pf*(entalp(yf,(Tv(Pe3)+EPE(yf,Pe3))))-P*entalp(y1,T1)+Sal3*entalp(y1,T1);
```

```
BG=EVP;
```

```
%Matriz de coeficientes do balanço de energia e massa
```

```
B=[BE3; BE2; BE1; BEflash; BG];
```

```
%Matriz de variaveis para resolução do sistema de equações para as variaveis
```

```
%E3,E2,E1,S,Eflash
```

```
A=[-vapor(TE3)+entalp(y3,T3)    vapor(TE2)-cond(T2)    0    0    0
    entalp(y2,T2)-entalp(y3,T3)    entalp(y2,T2)-vapor(TE2)    vapor(TE1-EPE1)-
    cond(T1-EPE1)  0    0
    entalp(y1,T1)-entalp(y2,T2p1)    entalp(y1,T1)-entalp(y2,T2p1)    entalp(y1,T1)-
    vapor(T1)    vapor(Tv(Pv))-cond(Tv(Pv))  0
    -entalp(y1,T1) -entalp(y1,T1) -entalp(y1,T1)  0    -
    vapor((Tv(Pe3)+EPE(yf,Pe3)))
    1  1  1  0  1];
```

```
%resolução dos balanços de Massa e Energia
```

```
X=A\B;
```

```
%Calculo do calor transferido entre os efeitos
```

```
Q1=X(4,1)*vapor(Tv(Pv));
```

$$Q2=X(3,1)*\text{vapor}(TE1-EPE1);$$

$$Q3=X(2,1)*\text{vapor}(TE2);$$

%correção das areas de troca termica

$$A1=Q1/(U1*DT1);$$

$$A2=Q2/(U2*DT2);$$

$$A3=Q3/(U3*DT3);$$

%calculos do balanço de massa para determinação das concentrações dos

%efeitos

$$P1=X(5,1)+Pf;$$

$$P2=P1+X(3,1)+Sal1;$$

$$P3=P2+Sal2+X(2,1)-Sal1;$$

%calculo das concentrações

$$y1=y2*(2*P2-Sal1)/(2*P1+Sal1);$$

$$y2=(2*P3*y3+Sal1*y1-Sal2*y3)/(2*P2-Sal2+Sal2);$$

$$y3=(2*P*yfd+Sal2*y2-Sal3*yfd)/(2*P3-Sal2+Sal3);$$

$$\text{iter}=\text{iter}+1;$$

end

%fim do algoritmo

%Calculo da temperatura util contemplando as EPES para soda cáustica

$$DT_{\text{utilcalc}}=DT1+DT2+DT3$$

$$DT_{\text{util}}=T_v(P_v)-T_3-(EPE1+EPE2)$$

$$Y3=y3$$

Y2=y2

Y1=y1

SH=X(4,1)

T1=T1

T2=T2

T3=T3

Epe1=T1-Tv(Pe1)

Epe2=T2-Tv(Pe2)

Epe3=T3-Tv(Pe3)

end

%fim do function

%Inicio do Bloco de calculo das propriedades fisicas e termodinamicas das

%correntes

function entalp = entalp(Y,T);

%Função para calculo da entalpia de solução de soda cáustica satureada com

%cloreto de sódio baseada nos diagramas da HOOKER Chemical corp.

%Esta função incorpora as interações da solução e seus eletrólitos (OH⁻,

%Na⁺, H⁺ presentes em solução.

%A aproximação foi tomada pela equação de um hiperplano.

entalp = (-25.041+0.811*(T*1.8+32)-1.434*Y*100-

0.0002521*(T*1.8+32)^2+0.003*(T*1.8+32)*Y*100+0.059*(Y*100)^2)*2326/1000;

end

function cond = cond(Tc);

```
% função para aproximação da entalpia de água saturada extraída das tabelas
% de vapor de água.
```

```
cond = 0.0007*Tc.^2+4.103*Tc+1.7013;
```

```
end
```

```
function vapor = vapor(Tv);
```

```
% função para aproximação da entalpia de vapor saturado extraída das tabelas
% de vapor de água.
```

```
vapor = -0.0029*Tv.^2+2.05*Tv+2498.7;
```

```
end
```

```
function EPE = EPE(Y,P);
```

```
% função para calculo de elevação do ponto de ebulição para solução de soda
% cáustica e água proposta por Capriste e Lozano para uma solução de soda cáustica e
% água
```

```
EPE = 0.0529*(100*Y)^1.5314*exp(0.0154*100*Y)*P^-0.00242;
```

```
end
```

```
function Tv = Tv(Pv);
```

```
% Função para calculo da temperatura de vapor por Antoine supondo saturação
% do vapor de alimentação
```

```
Tv = (-3816.44/((log(1000/133.3*Pv)-18.3036))+46.13)-273.15;
```

```
end
```

% Baseado nos balanços de M&E dos evaporadores da planta Corpus Crist e Fluxograma Swenson a concentração e temperaturas
 %das pernas de elutriação de sal serão a média das entradas e saídas das suas correntes.
 %Abaixo teremos as funções para o cálculo da entalpia para as correntes de
 %saída das pernas de elutriação baseado nas regras de mistura citadas pela
 %Swenson e considerando a entalpia desta corrente como sendo aproximadamente a
 %entalpia de soda cáustica saturada com cloreto de sódio

% Terceiro efeito

function entalpsal3 = entalpsal3(y3,yfd,T3,Tfd);

entalpsal3 = (-25.041+0.811*((T3+Tfd)/2*1.8+32)-1.434*(yfd+y3)/2*100-
 0.0002521*((T3+Tfd)/2*1.8+32)^2+0.003*((T3+Tfd)/2*1.8+32)...
 *(yfd+y3)/2*100+0.059*((yfd+y3)/2*100)^2)*2326/1000;

end

%Segundo efeito

function entalpsal2 = entalpsal2(y3,y2,T3p2,T2);

entalpsal2 = (-25.041+0.811*((T3p2+T2)/2*1.8+32)-1.434*(y2+y3)/2*100-
 0.0002521*((T3p2+T2)/2*1.8+32)^2+0.003*((T3p2+T2)/2*1.8+32)...
 *(y2+y3)/2*100+0.059*((y2+y3)/2*100)^2)*2326/1000;

end

%Primeiro efeito

function entalpsal1 = entalpsal1(y2,y1,T2p1,T1);

```

enthalpsal1 = (-25.041+0.811*((T2p1+T1)/2*1.8+32)-1.434*(y1+y2)/2*100-
0.0002521*((T2p1+T1)/2*1.8+32)^2+0.003*((T2p1+T1)/2*1.8+32)...
*(y1+y2)/2*100+0.059*((y1+y2)/2*100)^2)*2326/1000;

```

```

end

```

```

*****

```

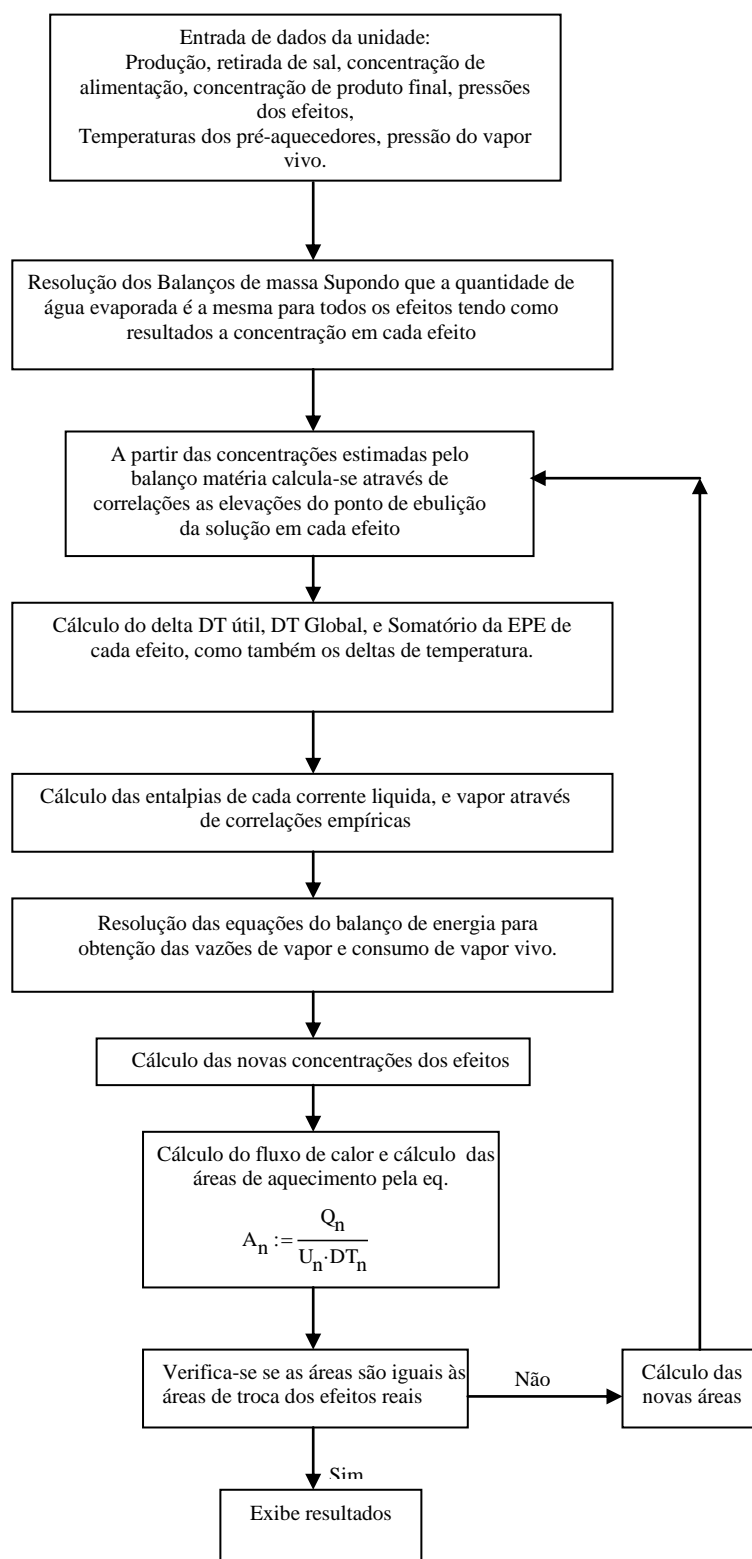


Figura 25 – Fluxograma de blocos para representação do algoritmo