



# 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

## PROCEDIMENTO PARA MINIMIZAÇÃO DA VAZÃO DE EFLUENTES AQUOSOS – APLICAÇÃO EM REFINARIAS

Juliana F. S. Gomes, Eduardo Mach Queiroz, Fernando L. P. Pessoa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> EQ/DEQ/UFRJ - Centro de Tecnologia, Bl. E, s. 209, Cidade Universitária - Ilha do Fundão, CEP:21949-900  
- Rio de Janeiro, RJ, Brazil, pessoa@eq.ufrj.br

**Resumo** – Na indústria química, a abordagem tradicional para o controle da poluição está voltada para a utilização de tecnologias de tratamento de efluentes e tecnologias para controle de emissões. Na última década, essas soluções tradicionais para o problema têm sido substituídas por soluções que priorizam a minimização da geração de efluentes.

Nesse contexto, este artigo apresenta um algoritmo para sintetizar redes de transferência de massa que utilizam água com o máximo reuso.

O algoritmo proposto é aplicado em um problema exemplo com múltiplos contaminantes originados em uma refinaria de petróleo. Três processos da refinaria são considerados: destilação com injeção de vapor (óleo), hidrodessulfurização (H<sub>2</sub>S), e dessalgadora (sal).

O método possibilita a geração do fluxograma para o processo estudado e dá origem a um conjunto de informações que podem ser usadas para estimar o custo do tratamento dos efluentes. O grande número de possibilidades que podem ser geradas faz da metodologia proposta uma opção importante para ajudar aos engenheiros de processo a analisar grande parte das situações que possam surgir nos processos industriais através de cálculos manuais.

Palavras-Chave: Minimização de efluentes, Minimização de água, Síntese de rede de transferência de massa, Rede com múltiplos contaminantes

**Abstract** – In the chemical industry, the traditional approach to pollution control is focused on the output of processes through effluent treatment stations and emission control technologies. For the last ten years, this traditional way of facing the problem has been slowly changed to approaches that the main objective is to minimize effluent generation.

In this context, this paper presents an algorithmic procedure to synthesize water mass-exchange networks to maximize water reuse.

The proposed algorithmic is applied in multiple contaminants systems from a petroleum refining example problem. Three refinery processes are considered: distillation using live steam injection (oil), hydrodesulfurization (H<sub>2</sub>S), and desalter (salt).

The method generates a flowsheet and a set of information that can be used to estimate the cost of effluent treatment. The great number of possibilities that may be generated makes the proposed methodology a serious candidate to help process engineers to analyze almost all the cases that appears in a industry by hand calculations.

Keywords: Wastewater minimization, Water minimization, Water network synthesis, Multiple contaminant networks

## 1. Introdução

Durante as últimas décadas, várias indústrias vêm desenvolvendo e implementando diferentes projetos de prevenção de poluição. As opções técnicas de prevenção de poluição envolvem desde a escolha de matérias-primas, modificações nos processos produtivos, reciclagem de correntes de resíduos, tratamento na fonte e reuso de efluentes como também a escolha de métodos de descarte final que melhor explorem a capacidade dos corpos receptores. Evidentemente que a complexidade combinatória decorrente deste acúmulo de opções requer instrumentos apropriados que possam auxiliar os projetistas de processos.

A Engenharia de Processos que trata de procedimentos para a síntese, a análise e a otimização de processos químicos surge como uma ferramenta para a solução do problema propondo a redução do consumo de água de uma planta industrial através do seu reuso. Desta forma, busca-se diminuir o custo envolvido no tratamento de correntes aquosas residuais e o prejuízo ao meio-ambiente.

Anteriormente, na presença de sistemas com múltiplos contaminantes, a síntese da rede de efluentes aquosos era executada para cada contaminante individualmente. Era obtido um número de redes equivalente ao número de contaminantes no processo e todas eram testadas para verificar qual rede atendia as restrições dos outros contaminantes. Porém esta metodologia mostrou-se inadequada, fazendo-se necessário um procedimento para redução dos cálculos e das possibilidades a serem analisadas e compatibilizadas.

O procedimento para minimização de efluentes aquosos para múltiplos contaminantes utilizado é o proposto na tese "Procedimento para minimização de efluentes aquosos" de J. F. S. Gomes (2002) no caso de uma refinaria de petróleo, e representa uma alternativa ao procedimento tradicional de tratar os contaminantes individualmente. Este procedimento é baseado no Diagrama de Fontes de Água, sendo uma extensão da proposta de Castro et al. (1999) e visa a minimização de consumo de fontes externas primárias de água, o que minimiza a vazão dos efluentes aquosos, maximizando o reuso da água no sistema sem grandes modificações nos projetos já existentes, além de poder considerar outras restrições de processo, tais como, múltiplas fontes de água, restrição de vazão, perdas, ciclos e processos de regeneração nos processos analisados.

## 2. Metodologia

### 2.1. Operações de Transferência de Massa

Considerando um equipamento de transferência de massa onde cada corrente de processo tem uma vazão  $G_k$  e deve ser levada de uma concentração inicial  $C_{PROC, ik}$  até uma composição desejada final  $C_{PROC, Fk}$  da espécie contaminante e cada corrente do agente extrator tem uma vazão  $f_k$ , com uma concentração inicial do contaminante  $C_{ik}$  e uma concentração final  $C_{fk}$ , a taxa de massa de contaminante a ser transferida entre as correntes ( $\Delta m_k$ ) pode ser determinada através do balanço de massa em relação ao contaminante:

$$\Delta m_k = G_k (C_{PROC, ik} - C_{PROC, Fk}) = f_k (C_{fk} - C_{ik}) \quad (1);$$

onde, com C em ppm, e G e F em t/h,  $\Delta m$  encontra-se em g/h. Considerando somente o reuso, quando ele for máximo, o consumo de água primária será mínimo.

### 2.2. Múltiplos Contaminantes

Em problemas com múltiplos contaminantes a transferência dos contaminantes ocorre simultaneamente. Desta forma, existe a possibilidade de ao se analisar um contaminante, as concentrações limites de entrada e/ou saída do outro contaminante sejam violadas. No presente trabalho considera-se que as relações entre as transferências dos contaminantes são lineares nas operações e devem ser preservadas em cada operação. Isto é, considerando um processo qualquer com duas operações e dois contaminantes, o contaminante A irá ser transferido na mesma proporção que o contaminante B, ou seja:

$$\frac{\Delta C_{B,k}}{\Delta C_{A,k}} = cte \quad (2);$$

onde k representa a operação.

Para garantir o máximo reuso de água no processo, um dos contaminantes deve ter seus limites de concentração mantidos como limitantes do processo. Esse contaminante é então chamado de referência. O Diagrama de Fontes de Água desenvolvido considera somente o contaminante de referência escolhido e os cálculos são efetuados com base neste contaminante.

## 3. Estudo de Caso (Wang e Smith (1994))

Uma refinaria de petróleo gera um grande volume de efluentes aquosos que necessitam ser tratados e descartados ao meio ambiente. Visando exemplificar a minimização desses efluentes gerados, será apresentado o

exemplo considerando três operações presentes em uma refinaria de petróleo: dessalinização, hidrodessulfurização (HDS) e destilação a vapor. Os dados limites de processo referentes aos três contaminantes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados para o estudo de caso (Wang e Smith (1994)).

Operação k	$f_k$ (t/h)	Contaminante	$C_{i_k, \text{Max}}$ (ppm)	$C_{f_k, \text{max}}$ (ppm)	$\Delta m_k$ (kg/h)
1 (Destilação a vapor)	45	(A) Hidrocarboneto	0	15	0,675
		(B) H <sub>2</sub> S	0	400	18
		(C) Sal	0	35	1,575
2 (HDS)	34	(A) Hidrocarboneto	20	120	3,4
		(B) H <sub>2</sub> S	300	12500	414,8
		(C) Sal	45	180	4,59
3 (Dessalinização)	56	(A) Hidrocarboneto	120	220	5,6
		(B) H <sub>2</sub> S	20	45	1,4
		(C) Sal	200	9500	520,8

### 3.1. Opção de Máximo Reuso

Para o estudo de caso, aplicando a Equação 2, tem-se que:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_{A1}}{\Delta C_{B1}} &= \frac{15-0}{400-0} = 0,038 & \frac{\Delta C_{A2}}{\Delta C_{B2}} &= \frac{120-20}{12500-300} = 0,008 & \frac{\Delta C_{A3}}{\Delta C_{B3}} &= \frac{220-120}{45-20} = 4,0 \\ \frac{\Delta C_{A1}}{\Delta C_{C1}} &= \frac{15-0}{35-0} = 0,429 & \frac{\Delta C_{A2}}{\Delta C_{C2}} &= \frac{120-20}{180-45} = 0,741 & \frac{\Delta C_{A3}}{\Delta C_{C3}} &= \frac{220-120}{9500-200} = 0,011 \\ \frac{\Delta C_{B1}}{\Delta C_{C1}} &= \frac{400-0}{35-0} = 11,429 & \frac{\Delta C_{B2}}{\Delta C_{C2}} &= \frac{12500-300}{180-45} = 90,370 & \frac{\Delta C_{B3}}{\Delta C_{C3}} &= \frac{45-20}{9500-200} = 0,003 \end{aligned}$$

O contaminante A é o contaminante que exige a menor concentração para o reuso, e este será o contaminante de referência. Analisando então os valores de concentração de entrada para o estudo de caso considerando o contaminante A como referência, têm-se os valores apresentados da Tabela 2. Note que, apesar do reuso para os contaminantes A e C serem possíveis, existe a restrição de concentração de entrada para o contaminante B. Faz-se necessário um ajuste das concentrações de entrada do contaminante A de forma a possibilitar o reuso também para o contaminante B.

Utilizando a relação de transferência dos contaminantes na operação dada pela Equação 2, conclui-se que, a concentração do contaminante B de 300ppm na operação 1 equivale a uma concentração de 11,25ppm do contaminante A (relação de transferência = 0,038), e, a concentração do contaminante B de 20ppm na operação 1 equivale a uma concentração de 0,75ppm do contaminante A (relação de transferência = 0,038). Os novos valores de concentração para o estudo de caso, tomando A como referência, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2: Valores de concentração para os contaminantes A, B e C nas operações 1, 2 e 3 (contaminante A como referência).

Contaminantes	Concentrações					
	A:	0	15	20	120	220
B (OP.1):	0	400	-	-	-	-
B (OP.2):	-	-	300	12500	-	-
B (OP.3):	-	-	-	20	-	45
C (OP.1):	0	35	-	-	-	-
C (OP.2):	-	-	45	180	-	-
C (OP.3):	-	-	-	200	9500	-

Tabela 3: Problema adaptado ao contaminante A.

Operação k	$f_k$ (t/h)	Contaminante	$C_{ik,max}$ (ppm)	$C_{fk,max}$ (ppm)	$\Delta m_k$ (kg/h)
1	45	A	0	15	0,675
		B	0	400	18
		C	0	35	1,575
2	34	A	11,25	111,25	3,4
		B	300	12500	414,8
		C	45	180	4,59
3	56	A	0,75	100,75	5,6
		B	20	45	1,4
		C	200	9500	520,8

Com os novos limites de concentração definidos na Tabela 3, determina-se no Diagrama de Fontes de Água, conforme Figura 1, a vazão mínima de água consumida considerando máximo reúso e a partir dos resultados obtidos monta-se a Rede de Transferência de Massa (RTM) para o mínimo consumo de água primária, conforme mostrado na Figura 2. Percebe-se que todas as restrições de concentração e taxa de transferência de massa para todas as correntes foram atendidas nas operações 1, 2 e 3, demonstrando a facilidade de obtenção do fluxograma visando a minimização da vazão de água através do procedimento para minimização de efluentes aquosos proposto.

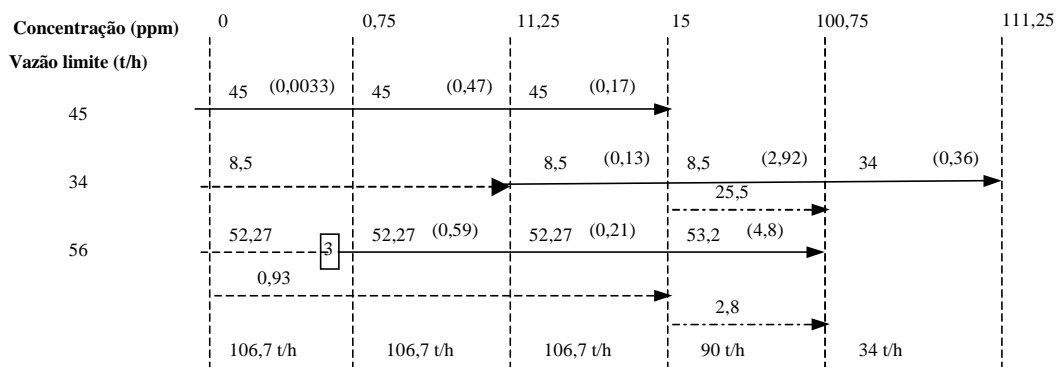


Figura 1: Representação no DFA das vazões das correntes considerando o contaminante A como referência. Entre parênteses estão as cargas do contaminante A em cada intervalo. Na parte inferior o consumo total de água em cada intervalo.

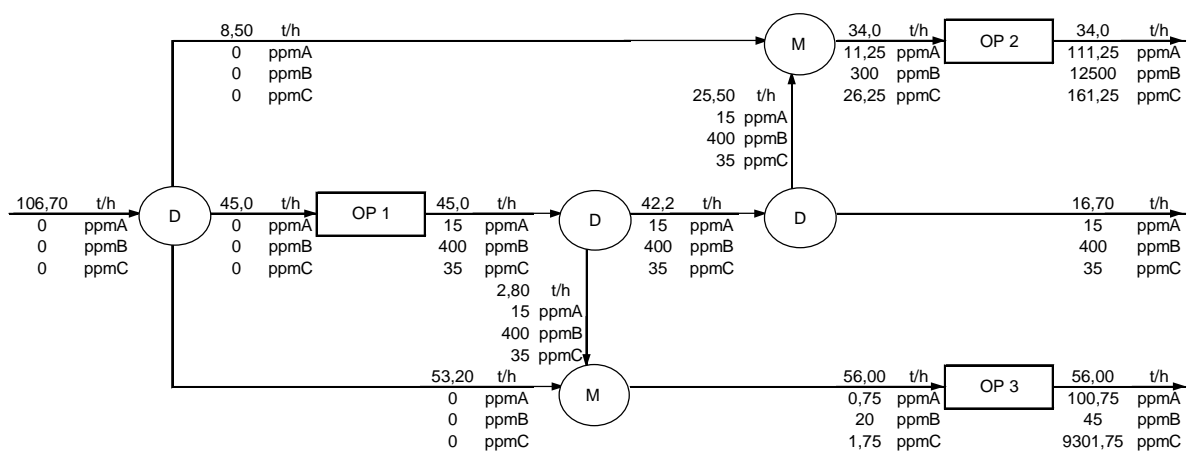


Figura 2: Rede de transferência de massa para o máximo reúso considerando o contaminante A como referência.

### 3.2. – Análise dos Resultados

Comparando os resultados obtidos através do procedimento proposto com os resultados apresentados na literatura, conforme demonstrado na Tabela 4, verifica-se que os resultados são bastante parecidos aos já encontrados por outros métodos, comprovando a eficácia do procedimento proposto.

Tabela 4: Comparação dos resultados encontrados para o estudo de caso com os resultados da literatura.

Referências	Resultados de vazão e		Distribuição normal sem reuso	Reuso
	concentração para as fontes de água utilizadas			
Resultados Encontrados	Vazão (t/h)	Concentração (ppm)	133,0	106,7
Referência 1	Vazão (t/h)	Concentração (ppm)	133,0	105,7
Referência 2	Vazão (t/h)	Concentração (ppm)	-	0
Referência 3	Vazão (t/h)	Concentração (ppm)	-	105,7
Referência 4	Vazão (t/h)	Concentração (ppm)	-	0
Referência 1	Vazão (t/h)	Concentração (ppm)	133,0	109,5
Referência 2	Vazão (t/h)	Concentração (ppm)	0	0
Referência 3	Vazão (t/h)	Concentração (ppm)	-	104,7
Referência 4	Vazão (t/h)	Concentração (ppm)	-	0

Onde:

Referência 1: Wang e Smith, 1994, estudo de caso

Referência 2: Doyle e Smith, 1997, exemplo 1

Referência 3: Alva-Argáez, Vallianatos e Kokossis, 1999, exemplo 1

Referência 4: Bagajewicz, 2000, tabela 5

## 4. Conclusão

O presente trabalho propõe um algoritmo para o projeto de redes de transferência de massa em sistemas que utilizam água. O procedimento é de fácil aplicação e todos os cálculos podem ser feitos manualmente. Ele visa a minimização de consumo de fontes externas primárias de água, maximizando o reuso da água no sistema sem grandes modificações nos projetos já existentes.

O uso de processos de regeneração intermediários pode ser incorporado na metodologia reduzindo a necessidade de água primária no processo. Um grande número de possibilidades que podem ser geradas faz da metodologia proposta uma opção importante para os engenheiros de processo analisarem a maioria das situações que possam surgir nos processos industriais de forma simples e prática, sem depender de programas computacionais comerciais de otimização, pois o procedimento é de fácil implementação em qualquer ambiente.

O procedimento proposto apresenta grandes vantagens ao ser comparado com outros algoritmos já propostos na literatura, tais como, a possibilidade de cálculos manuais, apresenta uma mesma metodologia de cálculo para diversas restrições do problema, não apresenta quebra nas operações, além de propor mínimas modificações nos projetos considerados e possibilitar a geração do fluxograma para o processo estudado.

Neste contexto, outros trabalhos podem ser desenvolvidos complementando o algoritmo aqui proposto, visando a minimização do custo total anual, sistematização da escolha do tipo de equipamento a ser utilizado, bem como elaboração de projetos de equipamentos que permitam a avaliação de seu custo e a escolha do melhor sistema de regeneração a ser utilizado.

## 5. Referências

- CASTRO, P., MATOS, H., FERNANDES, M.C., PEDRO NUNES, C. Improvements for Mass-Exchange Networks Design. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1649-1665, 1999.
- EL-HALWAGI, M. M., AND MANOUSIOUTHAKIS, V. Synthesis of Mass Exchange Networks, *AIChE J.*, 35 (8), 1233-1244., 1989.
- KUO W.C.J, SMITH R. Design of Water-Using Involving Regeneration, *Trans IchemE*, 76: (B) 94-114, 1998b.
- TAKAMA, N., KURIYAMA, T., SHIROKO, K. AND UMEDA, T. Optimal water allocation in a petroleum refinery, *Comp. Chem. Engng.*, 4, 251-258., 1980.

WANG, Y P AND SMITH, R. Wastewater Minimization, *Chem Eng Sci.*, 49, 981-1006, 1994.

WANG, Y P AND SMITH, R. Wastewater Minimization with Flowrate Constrains, *Trans I Chem.*, 73(A), 889-904, 1995.

GOMES, J. F. S., PESSOA, F. L. P., QUEIROZ, E. M. Procedimento para Minimização de Efluentes Aquosos. Tese de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, UFRJ, 2002.