



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Efeito da troca térmica sobre o processo de ustulação para produção de zinco metálico

Fabricia Araújo Sales

Campina Grande, Paraíba, Brasil
©Fabricia Araújo Sales, 20 de março de 2020



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Efeito da troca térmica sobre o processo de ustulação para produção de zinco metálico

Fabricia Araújo Sales

Dissertação de Mestrado apresentado à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - Campus de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Modelagem e Simulação

Romildo Pereira Brito, D.Sc.

Orientador

Campina Grande, Paraíba, Brasil

©Fabricia Araújo Sales, 20 de março de 2020

S163e Sales, Fabricia Araújo.
Efeito da troca térmica sobre o processo de ustulação para produção de zinco metálico / Fabricia Araújo Sales. – Campina Grande, 2020.
84 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.
"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito".

Referências.

1. Engenharia Química. 2. Modelagem e Simulação. 3. Troca Térmica. 4. Óxido de Zinco. 5. Vapor. I. Brito, Romildo Pereira.
II. Título.

CDU 66.01-034.5(043)

Efeito da troca térmica sobre o processo de ustulação
para produção de zinco metálico

Fabricia Araújo Sales

Dissertação de Mestrado apresentada em 20 de março de 2020



Romildo Pereira Brito, D.Sc.

Orientador



Michel François Fossy, D.Sc.

Componente da Banca



Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, D.Sc.

Componente da Banca

Campina Grande, Paraíba, Brasil, 20 de março de 2020

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Nilson e Severina.

Agradecimentos

A Deus, sobre todas as coisas, por ter me dado forças nos momentos mais difíceis ao longo dessa caminhada.

Aos meus pais, por sempre terem feito o possível e o impossível por mim. Por sempre colocarem a minha educação como prioridade e por fazerem com que eu sempre acreditasse que só eu poderia escolher o meu destino. Por todo amor, obrigada.

A todos da minha família que sempre se mostraram compreensivos diante das minhas ausências, principalmente meus irmãos, Lucas e Flávia.

A Gabriel, por todo apoio, pelo incentivo a sempre entregar o melhor de mim e por me ajudar nos momentos que mais precisei. Obrigada pelo amor e carinho.

Aos meus amigos do LARCA, em especial, Neto, Gilvan, Girrad e Gladson, por terem acompanhado e compartilhado toda dificuldade no decorrer deste trabalho.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram nas minhas escolhas e também compreenderam minhas ausências, Jéssica, Júlio Cezar, Luana, Luize, Malisson e Samuel.

Ao Prof. Romildo Pereira Brito, pela orientação e por todos os ensinamentos que vão além da vida acadêmica, sempre inspirando a "insistir e persistir" nos nossos objetivos.

Ideias, e somente ideias, podem iluminar a escuridão.

—Ludwig von Mises

Resumo

O foco da intensificação de processos está nos processos que envolvem principalmente sistemas líquido-líquido e gás-líquido, enquanto as aplicações de manuseio de sólidos são mais limitadas. Neste trabalho, o objetivo é propor um modelo fenomenológico completo do processo de ustulação para a produção de zinco metálico, com foco na avaliação do efeito da troca térmica em diferentes pontos do processo, visando aumentar a produção de óxido de zinco e a geração de vapor. O modelo implementado no Aspen PlusTM abrange desde a alimentação do ustulador até a etapa de resfriamento e lavagem dos gases gerados pelas reações de oxidação dos sulfetos. Dados de planta foram utilizados para validar os resultados obtidos pelo modelo. Os resultados mostram que o estudo de alternativas que permitam o aumento da produção de óxido de zinco e da geração de vapor deve considerar onde ocorre o aumento da área de troca térmica. A análise de sensibilidade mostrou que, sem investimento de capital, as mudanças operacionais possibilitam um aumento de aproximadamente 10% na produção de óxido de zinco, no entanto, implicando uma redução de aproximadamente 8,6% na geração de vapor. Com o uso de investimento de capital, é possível obter condições operacionais que aumentam a produção de óxido de zinco em até 25%, além da redução do consumo de água na etapa de resfriamento dos gases.

Palavras-chave: Modelagem e simulação. Troca térmica. Óxido de zinco. Vapor.

Abstract

Process intensification focuses in processes involving mainly liquid-liquid and gas-liquid systems, while solid handling applications are more limited. In this work, the main goal is to propose a complete phenomenological model of the roasting process for metallic zinc production, emphasizing the evaluation of the thermal exchange effect in different points of the process, aiming at increasing the zinc oxide production and steam generation. The model implemented in Aspen PlusTM covers from the roaster feed to the stage of cooling and washing the gases generated by the sulfide oxidation reactions. Plant data were used to validate the model results. The results show that the study of alternatives allowing the increase in zinc oxide production and steam generation must take into consideration where the enlargement in thermal exchange area happens. Sensitivity analysis show that, without capital expenditure, operational adjusts make it possible to increase in approximately 10% the zinc oxide production, however, implying in a decrease of around 8,6% in steam generation. With capital expenditure it is possible to obtain operating conditions that increase zinc oxide production up to 25% while also reducing water consumption at the gases cooling stage.

Keywords: Modeling and simulation. Thermal exchange. Zinc oxide. Steam.

Lista de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Fluxograma simplificado do processo <i>Roast-Leach-Electrowin (RLE)</i> | 22 |
| 2.2 | Diagrama de blocos do processo Integrado Silicato-Sulfeto. | 24 |
| 2.3 | Fluxograma simplificado do processo de ustulação. | 25 |
| 2.4 | Diagrama de Predominância para o sistema Zn-O-S com a pressão do O ₂ fixa. | 27 |
| 3.1 | Esquema da estratégia de controle desenvolvida por Nyberg [2004]. | 32 |
| 4.1 | Diagrama com opções fornecidas pelo Aspen Plus TM para escolha do modelo termodinâmico. | 39 |
| 4.2 | Perfis de solubilidade do SO ₂ em água | 43 |
| 4.3 | Métodos numéricos utilizados no modelo do processo da ustulação | 45 |
| 4.4 | Implementação do <i>Optimization</i> no Aspen Plus TM | 48 |
| 4.5 | Fluxograma do processo de ustulação implementado em Aspen Plus TM | 50 |
| 4.6 | Implementação do ustulador | 52 |
| 4.7 | Implementação da caldeira de recuperação | 54 |
| 4.8 | Implementação da scrubber | 56 |
| 4.9 | Histogramas e boxplots dos históricos de dados | 58 |
| 5.1 | Análise de sensibilidade para a vazão de ar de fluidização do leito | 62 |
| 5.2 | Excesso de O ₂ na saída do forno e temperatura dos gases na saída da caldeira em função da vazão de ar | 63 |
| 5.3 | Temperatura dos gases na saída da caldeira em função da vazão de água de circulação | 64 |
| 5.4 | Vazão de água direta no leito e temperatura dos gases na entrada da scrubber em função da vazão de ar | 65 |

| | | |
|-----|--|----|
| 5.5 | Temperatura do ustulador e dos gases na entrada da scrubber em função da vazão de ar | 65 |
| 5.6 | Matriz resultante da análise de sensibilidade considerando as quatro variáveis selecionadas | 67 |
| 5.7 | Fluxograma do processo de ustulação com a inclusão do trocador de calor à jusante da caldeira de recuperação | 71 |
| 5.8 | Fluxograma do processo de ustulação com a inclusão do trocador de calor na recirculação da scrubber | 74 |
| 5.9 | Make-up de água e purga da scrubber em função da área de troca térmica do novo trocador de calor | 75 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Principais minérios de zinco do Brasil | 20 |
| 4.1 | Comparação dos valores de solubilidade do SO ₂ em H ₂ O | 44 |
| 4.2 | Métodos numéricos utilizados como padrão pelo Aspen Plus TM | 45 |
| 4.3 | Componentes utilizados na modelagem | 49 |
| 4.4 | Dados de entrada para o caso base | 51 |
| 4.5 | Informações adicionais para a implementação do ustulador | 53 |
| 4.6 | Informações adicionais para a implementação da caldeira de recuperação | 55 |
| 4.7 | Informações adicionais para a implementação da scrubber | 57 |
| 4.8 | Validação do modelo | 57 |
| 5.1 | Relações entre as variáveis alvo e as variáveis de decisão | 61 |
| 5.2 | Resultados da análise de sensibilidade em relação ao ar de fluidização | 66 |
| 5.3 | Dados para a análise de sensibilidade (configuração I) | 67 |
| 5.4 | Restrições operacionais do processo de ustulação | 68 |
| 5.5 | Principais resultados da análise de sensibilidade (Configuração I) | 69 |
| 5.6 | Dados para a análise de sensibilidade (configuração II) | 70 |
| 5.7 | Principais resultados da análise de sensibilidade (Configuração II) | 72 |
| 5.8 | Dados para a análise de sensibilidade (configuração III) | 76 |
| 5.9 | Principais resultados da análise de sensibilidade (Configuração III) | 76 |
| 5.10 | Comparação em termos de área de troca térmica das configurações avaliadas | 78 |

Lista de símbolos e abreviaturas

| | | |
|------------|--|----|
| J_{O_2} | Coeficiente de difusão do O_2 | 27 |
| P_{O_2} | Pressão parcial do oxigênio | 26 |
| P_{SO_2} | Pressão parcial do dióxido de enxofre | 26 |
| CAPEX | Custo de investimento (do inglês, <i>Capital Expenditure</i>) | 68 |
| CFD | Fluidodinâmica computacional (do inglês, <i>Computational Fluid Dynamics</i>) | 16 |
| CISOLID | Conventional Inert Solid | 41 |
| DRX | Difração de raio-X | 30 |
| DTA | Análise térmica diferencial | 30 |
| DTGA | Análise termogravimétrica derivada | 31 |
| LME | Bolsa de Metais de Londres (do inglês, <i>London Metal Exchange</i>) | 20 |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura | 31 |
| PFD | Diagrama de fluxo de processo (do inglês, <i>Process Flow Diagram</i>) | 17 |
| RLE | Ustulação-Lixiviação-Eletrólise (do inglês, <i>Roast-Leach-Electrowin</i>) | 16 |
| TGA | Análise termogravimétrica | 30 |
| U | Coeficiente global de transferência de calor | 70 |

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 15 |
| 1.1 | Objetivo geral | 17 |
| 1.2 | Objetivos específicos | 17 |
| 1.3 | Organização | 17 |
| 2 | Ustulação no processo de produção do zinco metálico | 19 |
| 2.1 | Fontes de zinco e metalurgia extrativa | 19 |
| 2.2 | Ustulação | 22 |
| 2.3 | Termodinâmica e reações da ustulação | 25 |
| 2.4 | Considerações finais | 29 |
| 3 | Descrição do problema | 30 |
| 3.1 | Principais abordagens | 30 |
| 3.2 | Troca térmica no processo de ustulação | 33 |
| 3.3 | Considerações finais | 35 |
| 4 | Modelagem e simulação do processo | 37 |
| 4.1 | Ambiente de simulação | 37 |
| 4.2 | Modelos termodinâmicos | 38 |
| 4.2.1 | Peng-Robinson | 40 |
| 4.2.2 | Non-Random-Two-Liquid (NRTL) | 42 |
| 4.3 | Métodos numéricos | 44 |
| 4.3.1 | Método da Secante | 46 |
| 4.3.2 | Método de Broyden | 46 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.3.3 | Otimização limitada por aproximação quadrática (BOBYQA) | 47 |
| 4.4 | Implementação em ambiente simulado (Aspen Plus TM) | 48 |
| 4.4.1 | Ustulador | 51 |
| 4.4.2 | Caldeira de recuperação | 53 |
| 4.4.3 | Scrubber | 55 |
| 4.5 | Validação do modelo | 57 |
| 4.6 | Considerações Finais | 59 |
| 5 | Análise de sensibilidade e novas configurações | 60 |
| 5.1 | Variáveis relevantes para a troca térmica do processo de ustulação | 60 |
| 5.2 | Configuração I: Aumento da serpentina no ustulador | 66 |
| 5.3 | Configuração II: Inclusão de um trocador de calor após a caldeira de recuperação | 70 |
| 5.4 | Configuração III: Inclusão de um trocador de calor na recirculação da scrubber | 73 |
| 5.5 | Comparação entre as alternativas para o aumento da área de troca térmica no processo de ustulação | 77 |
| 5.6 | Considerações Finais | 79 |
| 6 | Conclusão | 80 |
| | Referências bibliográficas | 82 |

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de ferramentas cada vez mais modernas para o monitoramento e controle de processos industriais, traz consigo a possibilidade de tornar as indústrias energeticamente mais eficientes e, conseqüentemente, mais competitivas. No caso dos processos metalúrgicos, fatores como a crescente demanda pelo aumento de produtividade, aliado à redução do consumo energético e às restrições ambientais, são os principais motivadores para a busca por alternativas que permitam realizar tais melhorias.

A metalurgia como um todo ainda é uma área pouco explorada pela engenharia de processos. Isso significa que as soluções desenvolvidas têm como característica principal análises pontuais, sem a investigação do impacto que alterações em um ponto da planta pode gerar no restante do processo. Nesse contexto, uma abordagem desse tipo de processo sob a ótica da engenharia de química, é apresentada neste trabalho. Como estudo de caso, foi utilizado o processo para a produção de zinco metálico de uma indústria do Brasil, mais especificamente, a etapa da ustulação, que consiste em um tratamento do minério sulfetado.

A versatilidade do zinco metálico (Zn) lhe assegura uma posição privilegiada no mercado, dada a sua aplicabilidade que se estende da indústria automotiva até a farmacêutica, passando pela utilização em eletrodomésticos, torres de transmissão elétrica, tintas e revestimentos. Além destas, o zinco se destaca pela sua propriedade anticorrosiva (muito explorada por siderúrgicas) e pela facilidade de combinação com outros metais.

A produção de zinco pode ser realizada por duas rotas distintas: hidrometalúrgica e a pirometalúrgica. A primeira opção é a rota tradicional que inclui o processo *Roast-Leach-*

Electrowin (RLE), apresentando como uma das principais vantagens, a obtenção do metal com elevado grau de pureza [FENEAU, 2002]. Enquanto isso, a rota pirometalúrgica é uma opção menos utilizada atualmente, que faz uso de alto fornos para realizar a redução do óxido de zinco e produzir o vapor de zinco que é condensado para obtenção do zinco metálico. A mesma indústria para a qual esse estudo foi desenvolvido, patenteou uma modificação no processo RLE que viabiliza o tratamento do concentrado silicatado [SOUZA; MENDES, 2001] para a produção de zinco pela rota hidrometalúrgica e, atualmente, utiliza os dois tipos de concentrado (sulfetado e silicatado) simultaneamente.

A ustulação exerce a função de oxidar os sulfetos presentes no concentrado sulfetado, sendo conduzida em fornos ustuladores e operando a temperaturas elevadas, onde ar e oxigênio (O_2) são injetados para promover as reações de oxidação [BALARINI et al., 2008]. Dessa forma, é onde ocorre a transformação do sulfeto de zinco (ZnS), em óxido de zinco (ZnO), o qual é encaminhado para as etapas de lixiviação, purificação e eletrólise.

Processos envolvendo ustulação são caracterizados pela geração de um grande volume de gases SO_2 a altas temperaturas, os quais geralmente são direcionados para uma caldeira de recuperação com o objetivo de gerar uma parte do vapor necessário para atender outras áreas da planta, nesse caso: autoclaves e lixiviações. Uma vez que se dispensa a utilização de combustíveis fósseis para a geração desse vapor, o mesmo também é denominado como “vapor verde”. Portanto, um aumento na alimentação de concentrado sulfetado pode refletir não só na produção final de zinco, como também na disponibilidade de vapor da planta, uma vez que o vapor gerado nessa etapa atende em torno de 30% da demanda total do processo.

Os estudos relacionados à ustulação normalmente têm focado em questões associadas à alimentação do ustulador, uma vez que é comum a utilização de diversos tipos de concentrados sulfetados em um mesmo processo. Além disso, é comum observar a abordagem de problemas que se referem ao forno isoladamente, como a fluidização do leito, por exemplo. Entre as abordagens avaliadas, destacam-se: *black box*, Fluidodinâmica Computacional (CFD), lógica Fuzzy e trabalhos experimentais.

Nesse contexto, esse trabalho tem como motivação o desenvolvimento de alternativas que permitam tornar a metalurgia extrativa do zinco mais sustentável, atuando não só no aumento de produtividade da etapa da ustulação, mas na autossuficiência do processo

produtivo do zinco em termos de consumo de vapor. A partir modelagem da etapa da ustulação, que abrange desde o forno ustulador até a limpeza dos gases, foram levantados cenários com diferentes combinações de condições operacionais, tornando possível avaliar o impacto que alterações na alimentação e na capacidade de troca térmica da ustulação exercerá no processo como um todo.

1.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da troca térmica no processo de ustulação para a produção de zinco metálico.

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desejados com a realização deste trabalho são os listados a seguir:

- Implementar e validar o modelo fenomenológico do processo de ustulação em ambiente simulado (Aspen PlusTM);
- Estudar as variáveis com maior influência em pontos importantes do processo para serem avaliadas na análise de sensibilidade;
- Propor e implementar alterações no *Process Flow Diagram* (PFD) com foco no aumento da área de troca térmica do processo;
- Avaliar a performance das configurações propostas em termos de produtividade de óxido de zinco (ZnO) e geração de vapor por meio de uma análise de sensibilidade, comparando ao caso base.

1.3 Organização

Este texto está organizado da seguinte maneira: no Capítulo 2 é apresentada uma visão geral do processo produtivo do zinco e, mais especificamente, da etapa de ustulação; no Capítulo 3 se discorre a respeito dos limitadores do processo de ustulação, com foco na capacidade de troca térmica; além disso, são apresentadas as principais abordagens da literatura no

tratamento de concentrados sulfetados; no Capítulo 4 são discutidos os detalhes relacionados à implementação e validação do modelo desenvolvido; no Capítulo 5 são apresentados os critérios para a escolha de variáveis que compõem a análise de sensibilidade, assim como as novas configurações propostas em prol do aumento da área de troca térmica do processo e otimização de parâmetros importantes do processo; por fim, são reunidas todas as conclusões a respeito do trabalho desenvolvido, além das oportunidades identificadas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Ustulação no processo de produção do zinco metálico

Neste capítulo é apresentado, de modo resumido, o contexto em que o processo de ustulação está inserido, o que inclui a ocorrência, propriedades e as formas de extração do zinco. São descritas as diferenças entre os tipos de processo utilizados para o processamento desse metal, assim como as tecnologias pertencentes à cada classificação. Em seguida, uma seção é dedicada à descrição geral do processo de ustulação com destaque para algumas questões relacionadas às reações e aos aspectos termodinâmicos desta etapa.

2.1 Fontes de zinco e metalurgia extrativa

O zinco (Zn) pode ser encontrado na natureza na forma de diversos minérios, e comumente apresenta-se associado a sulfetos de chumbo (Pb), ferro (Fe), e cobre (Cu), por exemplo. Os minérios sulfetados são definidos como ocorrências primárias de zinco, sendo responsáveis por cerca de 90% da produção mundial de concentrado [CORTEZ, 2002].

O minério na forma de sulfeto pode sofrer transformações na zona de oxidação e formar óxidos, carbonatos e silicatos, dando origem às chamadas "ocorrências secundárias" de zinco, geralmente encontradas em depósitos superficiais [FEIJÓ, 2007]. A Tabela 2.1 apresenta os principais minérios de zinco encontrados no Brasil e seus respectivos teores de zinco (% Zn).

As reservas brasileiras representam apenas 1,2% das reservas mundiais, e possuem em

Tabela 2.1: Principais minérios de zinco do Brasil

| Mineral | Componentes | %Zn (em mol) |
|-------------|--|--------------|
| Esfarelita | ZnS | 67,0 |
| Willemita | Zn ₂ SiO ₄ | 59,0 |
| Franklinita | (Zn,Fe,Mn)(Fe,Mn)O ₄ | 15,0 a 20,0 |
| Calamina | Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ,H ₂ O | 54,2 |

Fonte: adaptado de Cortez [2002].

torno de 6,5 milhões de toneladas de zinco contido no minério. Essas reservas apesar de distribuídas entre os estados de Minas Gerais, Bahia, Mato Grosso e Rio Grande do Sul, concentram-se principalmente nos municípios de Vazante (MG) e Paracatu (MG), onde se observa 86,2% das ocorrências conhecidas do Brasil. Os depósitos de Vazante são de mineral oxidado, willemita e calamina, com teores de zinco variando entre 16% e 39% (em massa), e as reservas de Paracatu são de minério sulfetado (esfalerita), com teor de cerca de 5% (em massa) de zinco contido [NEVES, C. A. R., 2010; CORTEZ, 2002].

O fato do zinco ser um produto negociado no mercado financeiro mundial, mais especificamente, pela Bolsa de Metais de Londres (LME), o define como uma *commodity*. Ou seja, não há uma diferenciação entre o zinco proveniente de diferentes indústrias, o que torna o mercado pulverizado e sujeito a um cenário mundial de negociação.

Entre as aplicações possíveis para o zinco metálico, destacam-se sua grande facilidade de combinação com outros metais para a fabricação de ligas e o seu uso na galvanização de aços estruturais, folhas, chapas, dentre outros. Além destas, sua aplicação também se estende à construção civil, indústria automobilística, eletrodomésticos e à indústria farmacêutica.

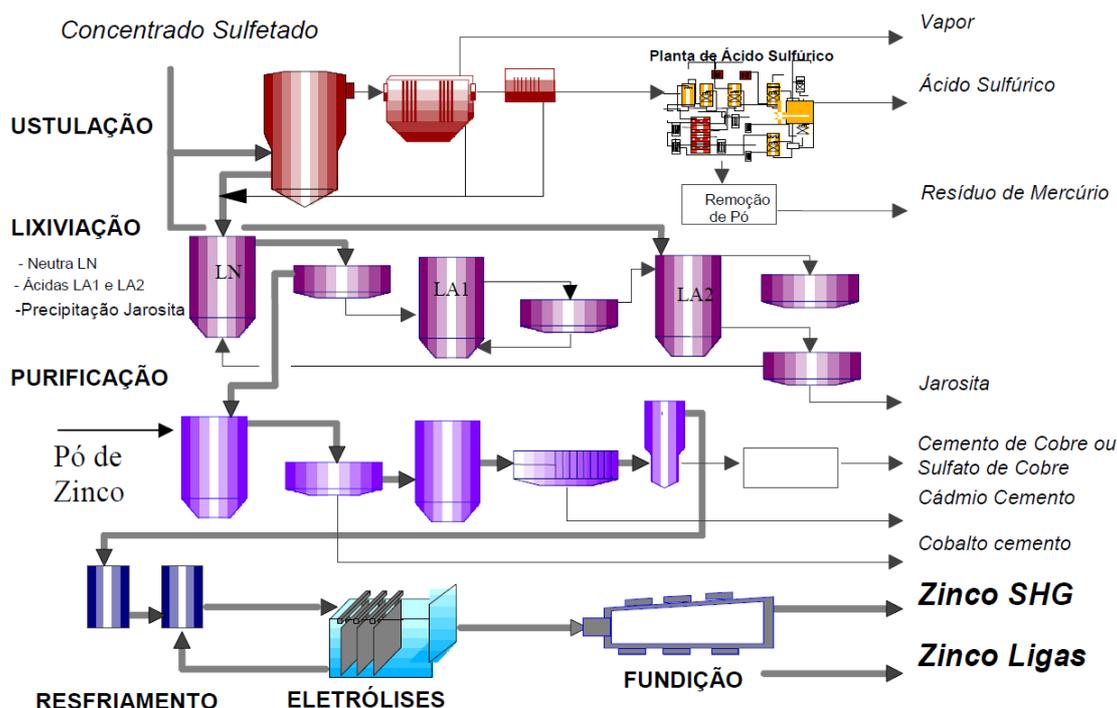
Apesar de não haver uma uniformidade no conceito que se refere às formas de extração do zinco, com base nos trabalhos de Souza [2005], Feijó [2007] e Boyanov, Peltekov e Petkova [2014], é possível afirmar que a produção de zinco pode ser realizada por duas rotas distintas: pirometalúrgica e a hidrometalúrgica. Como dito anteriormente, a rota hidrometalúrgica inclui o processo RLE, praticado por mais de 85% das plantas de zinco do mundo e que

será abordado com mais detalhes neste trabalho. Para cada uma dessas rotas, existem tecnologias específicas que são detalhadas por Souza [2005] e Feijó [2007] e listadas a seguir.

- Processo *Roast-Leach-Electrowin* (RLE): tem como principais etapas a ustulação, lixiviação e eletrólise, para a extração do zinco. Por conta disso, também é conhecido como "processo eletrolítico", apresentando como principal vantagem a obtenção do metal com elevado grau de pureza [FENEAU, 2002].
- Processo Integrado Silicato-Sulfeto: tecnologia patenteada por Souza e Mendes [2001], na verdade implica em uma alteração do processo RLE, e atualmente é utilizada apenas por uma planta no mundo, localizada no Brasil.
- Processo *Imperial Smelting Furnace* (ISF): apesar de estar em desuso, é uma tecnologia pertencente à rota pirometalúrgica, que também inclui a etapa de ustulação. Entretanto, ao invés do ZnO seguir para as etapas de lixiviação e eletrólise (como no processo RLE), o mesmo é reduzido por carvão em um forno *Imperial Smelting* para produzir o zinco metálico na forma de gás e, em seguida, ser condensado em um banho de chumbo líquido.
- Processo de Lixiviação Direta Atmosférica (ZDL): trata-se de uma tecnologia onde o concentrado sulfetado é tratado com uma solução rica em ferro (III), advinda da etapa de lixiviação ácida do processo RLE. A etapa de oxidação do ferro é realizada em condições atmosféricas com oxigênio (O_2) de alta pureza.
- Processo de Lixiviação sob Pressão (ZPL): segue a mesma premissa da tecnologia de lixiviação direta, entretanto, diferencia-se pelo fato das reações serem conduzidas em vasos de pressão. Além disso, destaca-se pelo consumo de O_2 , que chega a ser o dobro da quantidade utilizada no processo de lixiviação direta atmosférica.
- Processo Zincex Modificado (MZP): assim como no caso do processo integrado silicato-sulfeto, esse caso também consiste em uma alteração do processo RLE, onde a etapa de purificação é substituída por uma etapa de extração por solventes para a purificação do licor concentrado obtido após a lixiviação ácida.

Com base nas alternativas mais utilizadas para a produção de zinco, com exceção do Processo *Imperial Smelting Furnace* (ISF), as outras tecnologias compreendem alterações que possuem como referência o processo RLE. Nesse sentido, a Figura 2.1 apresenta um esquema simplificado das etapas desse processo e que será detalhado na próxima seção como foco na etapa de ustulação.

Figura 2.1: Fluxograma simplificado do processo *Roast-Leach-Electrowin* (RLE)



Fonte: Souza [2005].

2.2 Ustulação

O processo de ustulação estudado neste trabalho está inserido no processo de produção de zinco Integrado Silicato-Sulfeto, o que faz da etapa de ustulação um ponto ainda mais importante para a sustentabilidade do processo.

A ustulação corresponde a um processo de oxidação de sulfetos, geralmente conduzido em fornos ustuladores e que atingem elevadas temperaturas [BALARINI et al., 2008]. Esta etapa tem como função transformar o concentrado, constituído principalmente de sulfeto

de zinco, em óxido de zinco (ZnO), que seguirá para as etapas de lixiviação, purificação e eletrólise.

Uma das principais características de processos de ustulação é a geração de um grande volume de gases SO_2 a altas temperaturas, os quais geralmente são direcionados para uma caldeira de recuperação com o objetivo de gerar uma parte do vapor necessário para a operação da planta. Nesse caso específico, o vapor advindo da ustulação atende parte da demanda das autoclaves e lixiviações. A Figura 2.2 apresenta um diagrama de blocos do processo Integrado Silicato-Sulfeto, onde é possível observar que além do concentrado sulfetado, esse processo também utiliza, simultaneamente, uma segunda matéria-prima, denominada de concentrado silicatado e que apresenta na sua composição os minérios willemita e calamina.

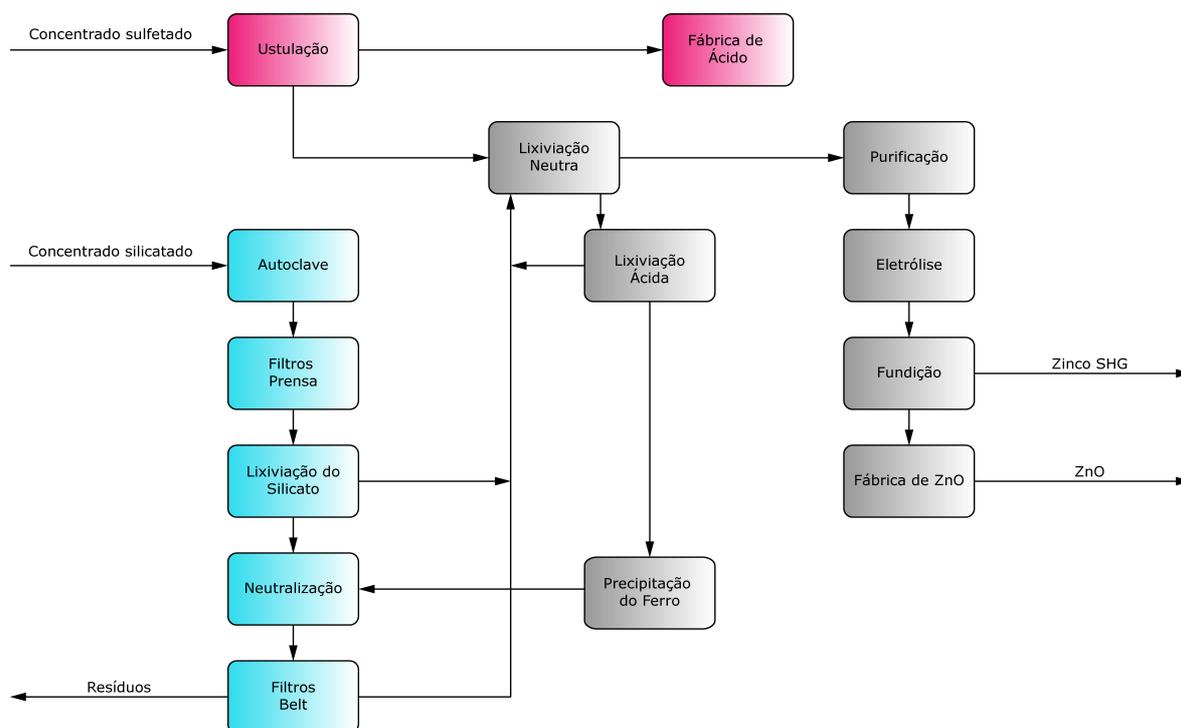
Nesse processo, o maior consumidor de vapor é a área das autoclaves, responsável pela solubilização do magnésio presente no concentrado silicatado. Sendo assim, o papel da etapa de ustulação vai além da produção do ZnO , uma vez que a mesma fornece em torno de 30% da demanda de vapor da planta e gera os gases SO_2 , que ao serem encaminhados para a fábrica de ácido, são convertidos em SO_3 e, na sequência, em H_2SO_4 , a ser utilizado nas etapas de lixiviação.

A ustulação ocorre de modo a garantir o contato do concentrado sulfetado com o ar enriquecido com O_2 , que além de garantir a fluidização do leito, é o responsável pela promoção das reações de oxidação, caracterizadas pela alta liberação de energia. Uma vez iniciado, o processo é autógeno, ou seja, nenhum calor externo é necessário devido à natureza exotérmica das reações.

Do ponto de vista de processo, o forno de ustulação consiste em um reator de leito fluidizado, que além de possuir uma grelha por onde passa o ar necessário, conta com uma serpentina que auxilia no resfriamento do forno. Outra estratégia utilizada em conjunto com a serpentina para o controle de temperatura do forno, é a adição de água (H_2O) diretamente no leito.

De acordo com a literatura, o controle de temperatura utilizando injeção direta de água é uma prática comum se tratando de fornos ustuladores, como mostram os trabalhos de Themelis e Freeman [1984] e Taskinen et al. [2008]. Sendo assim, convencionou-se que enquanto a quantidade de água adicionada no leito varia em função da temperatura, o enriquecimento do ar com O_2 é função do balanço de massa do enxofre (S) na forma de ZnS

Figura 2.2: Diagrama de blocos do processo Integrado Silicato-Sulfeto.



Fonte: Elaborada pelo autor.

no ustulado.

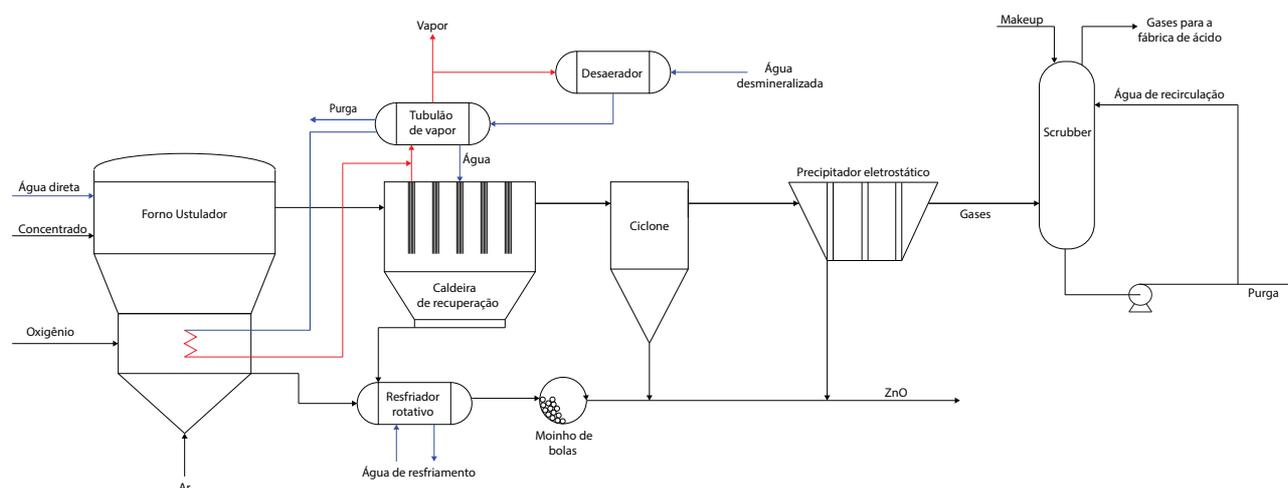
Após o ustulador, a caldeira de recuperação garante o aproveitamento do calor dos gases gerados durante as reações de oxidação, para a geração de vapor saturado. Além disso, uma quantidade considerável de particulados (ustulado) acompanha esses gases que seguem para a caldeira, os quais também são recuperados a partir de batedores existentes no interior da mesma, juntamente com os ciclones e os precipitadores eletrostáticos localizados na saída da caldeira. A preocupação em retirar esses sólidos justifica-se por dois motivos: recuperar a maior quantidade possível de ustulado e promover a limpeza dos gases que alimentarão a scrubber.

O desaerador é responsável por remover os gases não condensáveis, como O_2 e dióxido de carbono (CO_2), presentes na água que alimenta a caldeira, responsáveis pelo aumento da corrosão. Além disso, o desaerador possibilita o pré-aquecimento da água antes de alimentar o vaso de vapor, que tem como função separar a água nas fases líquida e vapor, visto que as correntes de saída da serpentina do forno e da caldeira de recuperação são bifásicas.

Os gases produzidos na ustulação, após a passagem pela caldeira de recuperação, ciclones

e precipitadores eletrostáticos, são direcionados para a scrubber, com o intuito de reduzir a temperatura através do contato direto com água, para que estes possam seguir para a fábrica de ácido, para a produção de H_2SO_4 . A Figura 2.3 apresenta o fluxograma mais detalhado da etapa de ustulação.

Figura 2.3: Fluxograma simplificado do processo de ustulação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3 Termodinâmica e reações da ustulação

A versatilidade do processo de ustulação para o tratamento de diferentes minérios exige o entendimento de alguns aspectos químicos e termodinâmicos considerados relevantes. Nesse caso, destaca-se o sistema Zn-S-O, utilizado na avaliação das regiões de estabilidade de diferentes fases do processo de ustulação para a produção de zinco.

O primeiro ponto a ser levado em consideração é o fato de que a performance da ustulação não está condicionada apenas à composição mineralógica e elemental do concentrado sulfetado, temperatura e às das pressões parciais do O_2 , SO_2 e SO_3 ; de modo que parâmetros como granulometria, tempo de reação e o tipo do ustulador também afetarão as características do ustulado.

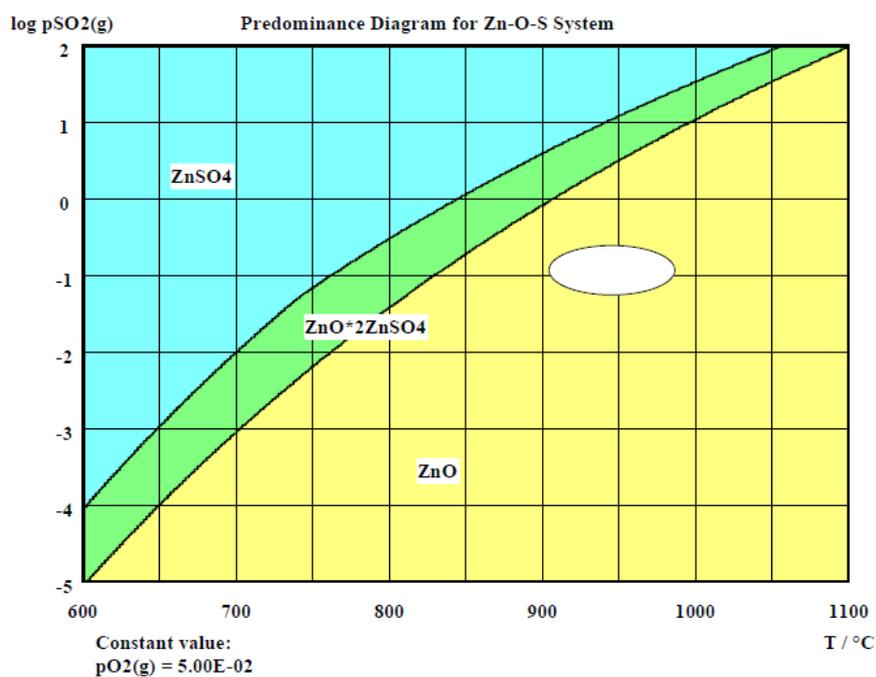
Além desses fatores, como mencionado anteriormente, a vazão de ar de fluidização enriquecida com O_2 é manipulada com base na quantidade de enxofre presente no meio. Somado

a isso, o grau de eliminação do enxofre também depende do grau de afinidade dos elementos minerais pelo enxofre ou pelo oxigênio. Por exemplo, o sulfeto de ferro (FeS) pode ser oxidado porque o ferro tem mais afinidade pelo oxigênio do que pelo enxofre, enquanto isso, um mineral como o sulfeto de cobre (CuS), tenderá a aparecer em maior quantidade no ustulado como sulfeto, devido à maior afinidade do cobre pelo enxofre do que pelo oxigênio [SHAMSUDDIN, 2016].

Um dos recursos utilizados tanto na indústria como nos estudos desse tipo de processo são os Diagramas de Áreas de Predominância (PAD), também conhecidos como Diagramas de Kellogg. A partir destes, é possível avaliar as condições necessárias para a formação de diferentes produtos, assim como as relações de equilíbrio no sistema.

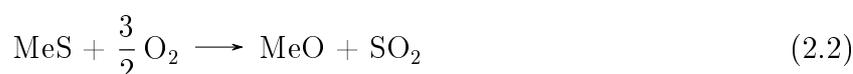
A partir do diagrama apresentado na Figura 2.4 pode-se observar que diferentes produtos são formados (sulfetos, óxidos, sulfatos e silicatos) em condições consideradas típicas de um processo de ustulação de zinco. Esses diagramas também permitem visualizar as fases estáveis para diferentes componentes, com base em variáveis como: a temperatura e as pressões parciais do O_2 (P_{O_2}) e do SO_2 (P_{SO_2}). No caso da Figura 2.4, Nyberg [2004] destaca que a área oval representa as condições típicas de operação do forno avaliado, além de afirmar que uma redução na temperatura resultará na formação de $ZnSO_4$, como será discutido a seguir.

No caso da ustulação para a produção do zinco, o principal minério presente no concentrado é a esfarelita, entretanto, é natural que existam outros componentes além do ZnS, como CuS, FeS, FeS_2 , PbS, dentre outros. De acordo com Shamsuddin [2016], quanto maior a variedade de sulfetos presentes no concentrado, mais complexos serão os mecanismos das reações que ocorrem no ustulador. Entretanto, estudos como o de Boyanov, Peltekov e Petkova [2014] apresentam os mecanismos de reações mais comuns nesse tipo de processo. As reações que apresentam "Me" como reagente ou produto, são representações gerais, válidas

Figura 2.4: Diagrama de Predominância para o sistema Zn-O-S com a pressão do O₂ fixa.


Fonte: Nyberg [2004].

para os metais que geralmente estão presentes junto com ZnS no concentrado sulfetado.



A principal reação característica do processo de ustulação para a produção de zinco é representada por (2.1). Ao se considerar que essas reações podem ser limitadas pelos fenômenos de difusão interna ou pela reação na superfície da partícula, por exemplo, para que essa reação ocorra, é essencial que pelo menos três moléculas de O₂ cheguem à interface para formar duas moléculas de dióxido de enxofre. O coeficiente de difusão do O₂ (J_{O_2}) é maior que o das moléculas de SO₂, mas sempre existe uma razão mínima entre as pressões

parciais do O_2 e SO_2 (P_{O_2}/P_{SO_2}) na atmosfera fora da partícula de concentrado. Portanto, essa relação mínima deve ser mantida de modo que a mesma seja sempre superior ao valor de equilíbrio. Tal fato, justifica a importância da relação entre a quantidade de O_2 no ar de fluidização e a quantidade de enxofre na matéria-prima.

De modo geral, a ustulação do sulfeto de zinco é realizada em temperaturas entre 900 e 980°C para produzir óxido de zinco (ZnO) [NYBERG, 2004]. Tendo isso em vista, Shamsuddin [2016] afirma que a taxa de oxidação dos sulfetos tende a ser muito lenta em temperaturas abaixo de 700°C. Em temperaturas ainda mais baixas, ocorre a formação dos sulfatos, representada por (2.3), (2.4) e (2.5). Em contrapartida, devido ao calor adicional liberado pelas outras reações, a temperatura do meio se eleva até que a maior parte dos sulfatos seja decomposta, de maneira que esses sulfatos, para o caso avaliado, representam menos de 2% da composição do ustulado.

De acordo com Boyanov, Peltekov e Petkova [2014], a ocorrência de outras reações secundárias também é possível, como a formação das ferritas e silicatos dadas por:



O alto teor de ferro (Fe) no concentrado é um dos parâmetros utilizados para definir a qualidade da matéria-prima, uma vez que um alto percentual de Fe no minério tende a facilitar a formação das ferritas, formas muito estáveis e pouco solúveis do ferro que são indesejadas no processo produtivo do zinco devido ao impacto negativo na taxa de lixiviação de zinco [BOYANOV; PELTEKOV; PETKOVA, 2014].

Vale ressaltar que a formação das ferritas também depende muito da natureza física do minério. Visto que se o minério apresentar na sua composição mineralógica o ZnS e o FeS separadamente, estes se oxidarão formando Fe_2O_3 e ZnO, de maneira que a formação da ferrita precisará de mais tempo para ocorrer ao longo do processo. Por outro lado, se o minério original possuir em uma mesma estrutura o ZnS e o FeS, a formação de ferrita será favorecida. Cortez [2002] afirma que, experimentalmente, chegou-se a resultados que demonstram uma menor formação de ferrita de zinco para o caso de processos de ustulação que ocorrem de maneira mais rápida e com temperaturas mais elevadas.

2.4 Considerações finais

Neste capítulo, foi apresentada uma visão geral do processo de ustulação, incluindo desde as formas de ocorrência do zinco até as particularidades sob a ótica termodinâmica e reacional do processo. Foram explicadas as diferenças entre as rotas de produção do zinco, as tecnologias mais utilizadas atualmente, assim como a importância da etapa de ustulação no processo Integrado Silicato-Sulfeto. O intuito ao fazer essa introdução das particularidades do processo a ser estudado é que, ao assimilar a forma como ele opera atualmente, isso sirva de base para compreender melhor as mudanças que serão propostas neste trabalho e o impacto que elas podem causar.

Em seguida, foram apresentados o diagrama de predominância para o sistema Zn-S-O e os principais mecanismos reacionais, com foco especial nas condições que levam à formação das ferritas, produto tido como indesejado ustulação do zinco.

No capítulo a seguir, o problema abordado neste trabalho é descrito, assim como as principais metodologias que vêm sendo aplicadas de acordo com a literatura disponível, tomando como base a introdução desenvolvida neste capítulo.

Capítulo 3

Descrição do problema

Neste capítulo é apresentado um levantamento das principais abordagens do processo de ustulação do zinco encontradas na literatura, com destaque para questões como: controle de temperatura e fluidodinâmica do ustulador, estratégias de blendagem e parâmetros cinéticos das reações de ustulação. Em seguida, uma seção é dedicada à descrição do problema abordado no trabalho e, a partir da visão geral do processo descrita no capítulo anterior, são destacadas as motivações para cada configuração proposta com foco no aumento da área de troca térmica em diferentes pontos do processo de ustulação.

3.1 Principais abordagens

A blendagem adequada do concentrado a ser alimentado no ustulador é um tema recorrente em trabalhos focados na metalurgia extrativa do zinco [BOYANOV; SANDALSKI; IVANOV, 2011; BOYANOV; PELTEKOV; PETKOVA, 2014].

Devido à utilização de diversos tipos de concentrados em uma mesma campanha, Boyanov, Sandalski e Ivanov [2011] realizaram um estudo de caracterização por diferentes métodos, e a partir da utilização de softwares para o cálculo e prognóstico da composição química, assim como das proporções de mistura, o estudo propõe condições que levam ao aprimoramento de índices econômicos ainda que haja variações no concentrado alimentado.

Nessa mesma linha, com base em técnicas de DRX, DTA, TGA e Mössbauer, Boyanov, Peltekov e Petkova [2014] avaliaram diferentes tipos de concentrados com foco no teor de

ferro (%Fe), com o objetivo de definir condições de alimentação que minimizassem a presença de ferritas (ZnFe_2O_4) no ustulado, uma vez que essas espécies dificultam a lixiviação do zinco nas etapas subsequentes do processo RLE.

Além das condições de alimentação adotadas na ustulação, outro ponto de interesse se refere à ocorrência das reações no leito fluidizado. Em Marzoughi et al. [2018] foram investigados os mecanismos e a cinética das reações para a ustulação de um concentrado de esfalerita. Para isso, foram realizados experimentos onde se avaliou o efeito do tempo e da temperatura no grau de oxidação através de aquecimento isotérmico e não isotérmico. Para o ajuste dos dados, os autores adotaram o modelo de encolhimento de núcleo. Devido à abordagem experimental do problema, também foram utilizadas análises termogravimétricas (TGA) e termogravimétricas derivadas (DTGA).

Outra abordagem que vem sendo utilizada nos problemas envolvendo a ustulação faz uso da fluidodinâmica computacional (CFD), alternativa amplamente aplicada para o ajuste de parâmetros (granulometria, massa específica das partículas, velocidade de fluidização, dentre outros) que garantam um alto grau de conversão das reações de ustulação. Trabalhos como o de Dash, Mohanty e Mishra [2017] avaliaram a possibilidade de se alcançar um aumento de conversão das reações do processo de ustulação a partir da modelagem e simulação de um forno ustulador em CFD. O estudo teve como objetivo avaliar o comportamento das partículas com menor granulometria, considerando diferentes vazões de alimentação, e o efeito que a utilização de um ar de fluidização enriquecido com O_2 exerce sobre conversão do ZnS em ZnO.

Ainda sobre a granulometria do concentrado, Balarini et al. [2008] desenvolveu um estudo que também teve como base técnicas de difração de raio-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a caracterização do concentrado sulfetado e do ustulado, de modo que foi identificada uma relação direta entre os tamanhos das partículas dos minérios sulfetados com a ocorrência de ustulação incompleta.

Com base em um ponto de vista focado na termodinâmica do processo, Safarzadeh e Howard [2018] desenvolveram um novo tipo de diagrama para expressar as relações de equilíbrio do sistema metal-enxofre-oxigênio (M-S-O) denominado "Roaster diagrams", onde um dos casos avaliados é justamente o sistema Zn-S-O. De acordo com os autores, embora os diagramas de área de predominância (PADs), que já são consolidados, sejam úteis para

a determinação das fases estáveis nesse tipo de sistema, um diagrama mais útil seria aquele que mostra as áreas de estabilidade de diferentes fases em função da temperatura e do percentual de oxigênio dos gases que saem do ustulador, uma vez que esses são parâmetros que o metalurgista pode manipular durante a operação.

Em termos de controle, Nyberg [2004] realizou a caracterização do processo de ustulação e, a partir disso, propôs uma estratégia de controle baseada em lógica fuzzy, tendo como principal objetivo aumentar a produção de ustulado por meio da otimização da taxa de tratamento dos gases gerados. O autor destaca a importância de se controlar a temperatura do ustulador e a quantidade de O_2 no leito, além de enfatizar o impacto que a performance da caldeira de recuperação exerce no grau de liberdade para manipulação de variáveis do ustulador. A Figura 3.1 mostra um esquema com a estratégia de controle desenvolvida.

Figura 3.1: Esquema da estratégia de controle desenvolvida por Nyberg [2004].



Fonte: Adaptada de Nyberg [2004].

Com o mesmo objetivo, Taskinen et al. [2008] propôs um sistema de controle avançado de um forno ustulador de leito fluidizado utilizando modelos de séries temporais, de modo que seja possível maximizar a alimentação de concentrado, mantendo os parâmetros operacionais do forno dentro dos limites. O sistema de controle proposto baseia-se em um

modelo dinâmico e preditivo, com parâmetros determinados experimentalmente, utilizando o MATLAB/SIMULINK.

Com exceção do trabalho de Nyberg [2004], em geral, os trabalhos mencionados demonstram uma forte tendência em realizar estudos focados exclusivamente no ustulador, de modo que não são investigados os impactos que as alterações propostas podem gerar na caldeira de recuperação e na limpeza de gases, por exemplo. As estratégias propostas por Nyberg [2004] e Taskinen et al. [2008] estão alinhadas com o que é abordado neste trabalho, ou seja, o aumento da vazão de concentrado no ustulador. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo fenomenológico que consiga responder como algumas variáveis-chaves no processo de ustulação se comportarão mediante modificações nos cenários de alimentação e, a partir deste, propor modificações que permitam o aumento da produção de ZnO via concentrado, como descrito na próxima seção.

3.2 Troca térmica no processo de ustulação

No capítulo anterior foi apresentada uma descrição mais detalhada do processo de ustulação, com destaque para a Figura 2.3, que mostra desde a alimentação do ustulador, até a etapa de limpeza dos gases, realizada na scrubber. O modelo desenvolvido neste trabalho também se estenderá até a etapa de limpeza dos gases, em virtude dos pontos críticos identificados e discutidos a seguir.

A etapa de ustulação pertencente ao processo Integrado Silicato-Sulfeto, especificamente, apresenta como um dos seus principais problemas, a dificuldade em encontrar alternativas que possibilitem o aumento da produção de ustulado sem comprometer a operação da planta: equipamentos e produção. Obviamente, o aumento da produção de ustulado só é possível através do aumento da vazão de concentrado para o forno ustulador; entretanto, considerando que um aumento de alimentação de concentrado tem como consequência a elevação das temperaturas ao longo do processo, a dificuldade em realizar essa modificação é limitada pela capacidade de resfriamento do ustulador e de outras partes do processo.

Conforme citado anteriormente, a injeção de água diretamente sobre o leito é uma prática comum nas indústrias. Porém, o aumento da vazão de água para controle da temperatura do forno ustulador é limitado pela capacidade de resfriamento da scrubber, visto que uma

maior quantidade de água sobre o leito fluidizado é diretamente proporcional à vazão de gás que sai do ustulador e segue até a scrubber. Diante disso, com o objetivo de mitigar problemas na scrubber, uma estratégia utilizada atualmente para o controle de temperatura, no caso do processo para o qual o modelo foi desenvolvido, é substituir cerca de 25% em massa da alimentação do forno ustulador com o ustulado já produzido, que no caso de ser utilizado para esses fins, também é denominado como "carga fria".

Ao se considerar essa prática de utilizar carga fria como estratégia para o controle de temperatura, a primeira proposta de modificação avaliada corresponde a uma alteração no próprio ustulador, onde se analisa o impacto que um aumento da área de troca térmica da serpentina pode trazer para o processo mediante uma redução de carga fria e, consequentemente, o aumento da vazão de concentrado.

Outro ponto chave no processo de ustulação é a operação da caldeira de recuperação. As temperaturas de entrada e saída dos gases que passam pela caldeira são diretamente afetadas pelo cenário de alimentação do ustulador. Portanto, uma vez que ocorra alguma elevação de temperatura no ustulador, dadas as condições limites de operação da caldeira, esse efeito será observado nos gases que saem da caldeira e seguem para a scrubber.

Diante disso, a segunda configuração avaliada consiste na inclusão de um trocador de calor entre a caldeira de recuperação e a scrubber, de modo que os gases que saem da caldeira, sejam utilizados para pré-aquecer a água de circulação utilizada na serpentina e na caldeira. Sendo assim, tem-se como objetivo quantificar a capacidade de aumento da vazão de concentrado, desde que os gases de entrada da scrubber estejam em uma temperatura que respeite a capacidade de resfriamento da mesma.

A terceira e última configuração se refere à etapa de limpeza dos gases, uma vez que um aumento da temperatura na alimentação da torre resultará em uma maior temperatura nos gases que saem pelo topo da mesma. Tal alteração implica no aumento da umidade dos gases, o que não é recomendado devidos aos diversos problemas que podem ser causados à jusante desse ponto da fábrica, como a possibilidade de corrosão na fábrica de ácido.

Em virtude disso, nessa configuração tem-se como objetivo avaliar a capacidade de aumento da vazão de concentrado diante da inclusão de um trocador de calor na água de recirculação da própria torre, manipulando em paralelo a vazão de makeup de água de resfriamento.

Ao se definir as propostas de alterações no processo de ustulação, o estudo do efeito da troca térmica em diferentes pontos do processo levou em consideração diversos cenários de alimentação, onde fosse possível reduzir, gradativamente, a contribuição de carga fria na alimentação do ustulador.

Em resumo, o presente trabalho se propõe a avaliar a ustulação sob a ótica da engenharia de processos, onde seja possível aprofundar questões que apesar de serem abordadas pela literatura, ainda são tratadas de maneira pontual, com foco especial no ustulador. Além disso, é importante ressaltar que a motivação de se avaliar o aumento de produtividade, com foco na etapa de ustulação, é justificada pela abertura de uma nova mina que fornecerá concentrado sulfetado. Dessa forma, o trabalho não implica apenas uma otimização do ponto de vista energético e/ou de produção, uma vez que passou a ser uma necessidade de ajuste às novas demandas da planta para a qual o trabalho foi desenvolvido.

Os resultados das simulações foram validados a partir de dados de planta em termos de temperatura, vazão e composição, e permitiu avaliar a sensibilidade do processo à quatro variáveis decisivas: vazão de concentrado, vazão de carga fria, vazão de ar para fluidização do leito e a área de troca térmica em diferentes pontos do processo de ustulação. A manipulação simultânea dessas variáveis gerou uma matriz com centenas de cenários operacionais, tornando possível avaliar aqueles que resultam em aumento de produção de ZnO e de vapor.

3.3 Considerações finais

Neste capítulo, com base na literatura já existente acerca dos tópicos previamente citados neste capítulo e nos problemas identificados na própria operação da planta sob estudo, deseja-se propor modificações na etapa de ustulação do processo Integrado Silicato-Sulfeto, de modo que se torne possível o aumento da produção de ZnO e vapor via concentrado. O objetivo central é aumentar a capacidade de resfriamento do processo a partir de alternativas que exijam um baixo custo de investimento, para que se torne possível a elevação da vazão de concentrado alimentada ao ustulador.

A partir das abordagens apresentadas, também foi explicada a motivação para se realizar um trabalho com um enfoque voltado para a engenharia de processos, demonstrando que uma visão global do processo pode responder questões que ainda não foram aprofundadas

devido ao fato das atenções, na maioria dos trabalhos, estarem voltadas para o ustulador, isoladamente. Além disso, foram definidas as justificativas para cada configuração que será avaliada.

No capítulo a seguir, é realizada a apresentação do modelo de simulação desenvolvido e que será utilizado para propor as modificações, incluindo detalhes relacionados aos métodos numéricos, modelos termodinâmicos e as variáveis de validação do modelo.

Capítulo 4

Modelagem e simulação do processo

Neste capítulo são apresentadas as etapas para a construção do modelo de simulação do processo de ustulação utilizado neste trabalho. Primeiramente, é apresentada e justificada a escolha do ambiente de simulação. Em seguida, são explicados os critérios para a definição dos modelos termodinâmicos para cada parte do processo, assim como as estratégias utilizadas para a escolha dos métodos numéricos responsáveis pela resolução dos balanços de massa e energia do processo como um todo. Na sequência, são mostradas as rotinas adotadas para a implementação do modelo, de forma que seja possível representar os principais fenômenos desde o ustulador até a limpeza dos gases. Por fim, o modelo é validado usando dados de planta que foram fornecidos.

4.1 Ambiente de simulação

Um dos principais critérios para a escolha de uma ferramenta em detrimento de outra é o tipo de resposta que se busca para solucionar um determinado problema. A escolha do ambiente de simulação teve como prioridade garantir a avaliação do processo de ustulação de maneira global mas, ainda assim, ser possível definir novos cenários de operação com o nível de detalhe necessário para viabilizar a implementação da melhor alternativa.

O simulador escolhido foi o Aspen PlusTM, *software* amplamente utilizado para modelar matematicamente processos químicos, se mostrando como uma ferramenta poderosa na resolução de problemas críticos de engenharia de processos que podem surgir desde a con-

cepção de um novo projeto até a otimização das operações de um processo já consolidado. Para isso, este simulador se vale de relações fundamentais da engenharia química, como balanços de massa e energia, equilíbrio de fase e químico e cinética das reações. Uma vez que todos esses equacionamentos são tratados de maneira acoplada, são obtidos modelos complexos que exigem a utilização de estratégias de convergência específicas, como sugerir cortes ótimos no fluxo de informações, métodos numéricos adequados para cada etapa de resolução e estabelecer a sequência de resolução para fluxogramas que necessitam realizar a recirculação de dados.

Outro critério levado em consideração, foi o fato do Aspen PlusTM apresentar como uma de suas principais características um extenso banco de dados, com modelos de propriedades físicas e químicas, métodos de estimativa e modelos termodinâmicos. Tais fatores, são tidos como essenciais para uma boa representatividade do modelo, principalmente em situações onde é preciso prever comportamentos fora da idealidade, como é o caso do processo de ustulação.

Além da possibilidade de desenvolver modelos fenomenológicos para diversos tipos de processo, o simulador se destaca pela sua interface gráfica, que permite o usuário inserir os dados de entrada necessários de maneira bastante intuitiva. As representações gráficas dos equipamentos, assim como a facilidade de conectá-los com correntes de processo permitem uma visão global do processo e, conseqüentemente, um melhor entendimento de como as variáveis podem estar correlacionadas.

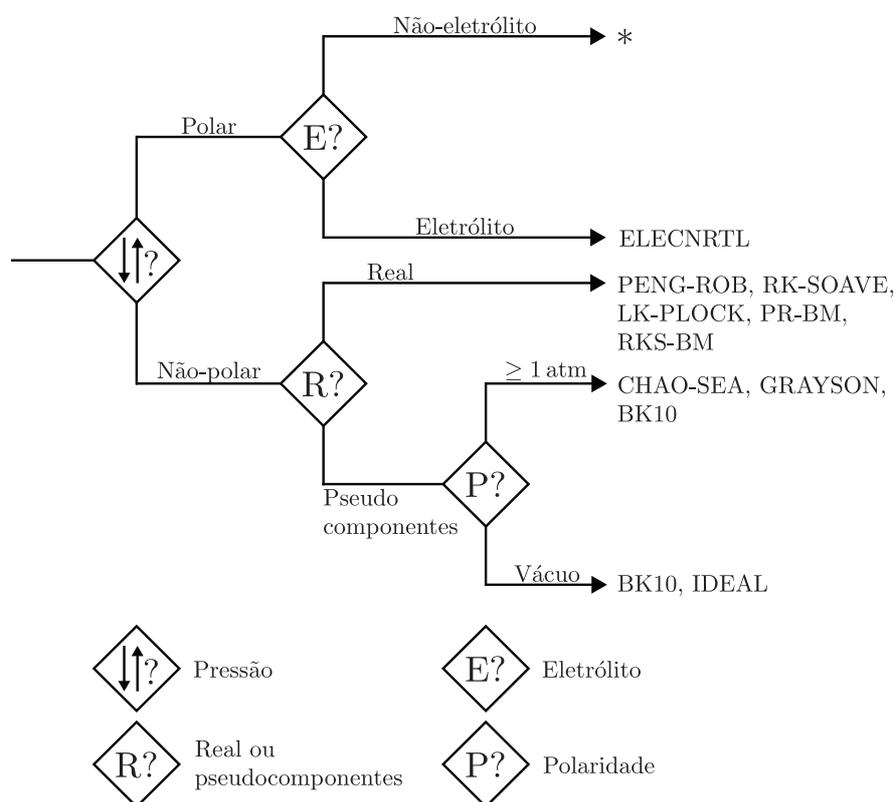
Por fim, era desejável que uma vez concluída a etapa de modelagem e validação, fosse possível definir novos cenários de operação com ou sem modificações no fluxograma do processo. Nesse sentido, o Aspen PlusTM permite realizar essas alterações, assim como as análises de sensibilidade para gerar, convenientemente, as tabelas e os gráficos que mostram como o desempenho do processo varia com mudanças realizadas nas especificações dos equipamentos e nas condições de operação selecionadas.

4.2 Modelos termodinâmicos

A primeira etapa no desenvolvimento de um modelo no Aspen PlusTM é a definição dos componentes e do modelo termodinâmico que deve ser utilizado para calcular as propriedades

termodinâmicas e de transporte. Sendo assim, é essencial que se realize um estudo prévio do processo em questão para que a escolha do modelo termodinâmico seja realizada da melhor maneira. Para auxiliar nessa escolha, o simulador também oferece uma assistência, de modo que, baseado em algumas características chaves do processo, o mesmo sugere as opções consideradas mais adequadas. A Figura 4.1 apresenta um diagrama com as principais características que o Aspen Plus™ solicita para a sugestão de modelos termodinâmicos ou, como também são conhecidos, das equações de estado.

Figura 4.1: Diagrama com opções fornecidas pelo Aspen Plus™ para escolha do modelo termodinâmico.



Fonte: Adaptada de Aspen Technology [2000].

De modo geral, as equações de estado cúbicas aplicadas na representação do comportamento PVT das fases líquida e vapor precisam abranger uma larga faixa de temperatura e pressão. Além disso, não devem ser complexas a ponto de gerar dificuldades numéricas ou analíticas durante sua utilização. Portanto, equações polinomiais que são cúbicas no volume molar precisam equilibrar generalidade e simplicidade para possibilitar diversas aplicações

[SMITH; NESS; ABBOTT, 2013].

As equações de estado geralmente expressam a pressão como a soma de dois termos, uma pressão de repulsão (P_R) e uma pressão de atração (P_A), como mostrado na equação (4.1).

$$P = P_R + P_A \quad (4.1)$$

$$P_R = \frac{RT}{V - b} \quad (4.2)$$

$$P_A = -\frac{a}{g(V)} \quad (4.3)$$

Onde $g(V)$ é função do volume molar V .

A primeira equação cúbica útil para essa finalidade foi proposta por van der Waals em 1873, e é dada pela equação (4.4). Desde então, muitos autores propuseram variações dessa relação, a exemplo de Redlich-Kwong, Wilson, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, dentre outros.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (4.4)$$

4.2.1 Peng-Robinson

A equação (4.5) foi proposta por Peng e Robinson [1976] e teve como objetivo aprimorar a precisão dos valores de densidade gerados para a fase líquida, bem como as pressões de vapor e as proporções de equilíbrio. Até então, os valores de densidade para a fase líquida apresentavam desvios significativos dos valores reais, mesmo com as equações de estado já existentes sendo capazes de calcular valores de densidade para a fase vapor considerados aceitáveis.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (4.5)$$

A equação 4.5 também pode ser reescrita da seguinte forma:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (4.6)$$

Onde:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (4.7)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.8)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (4.9)$$

Ao se aplicar 4.5 no ponto crítico, são obtidas as seguintes expressões:

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (4.10)$$

$$b(T_c) = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.11)$$

$$Z_c = 0,307 \quad (4.12)$$

A equação (4.5) mantém o padrão das equações de estado, apresentando um termo referente à pressão de repulsão e o outro à pressão de atração. Ao se comparar as equações (4.4) e (4.5), é possível observar que o segundo termo, mais especificamente a função $g(V)$, foi modificada.

De acordo com Peng e Robinson [1976], ao se escolher uma função adequada para $g(V)$, o fator crítico de compressibilidade previsto pode se aproximar de um valor mais realista. Além disso, esse cuidado ao se propor novas modificações permitem ampliar a aplicabilidade dessas equações a pressões mais altas, melhorando significativamente a previsão de pressões de vapor para substâncias puras e, conseqüentemente, as razões de equilíbrio para misturas.

Uma vez que o processo de ustulação envolve as fases líquida, vapor e sólida, é importante destacar a forma com que o simulador considera as questões relacionadas ao comportamento termodinâmico. No caso do Aspen PlusTM, ao se incluir sólidos convencionais (CISOLID) no modelo, isto é, com fórmula química bem definida, os mesmos não participam dos cálculos de equilíbrio. Dessa forma, o modelo termodinâmico deve ser escolhido com base nos componentes convencionais que se encontram nas fases líquida e vapor.

A escolha do modelo de Peng-Robinson para prever o comportamento PVT do processo de ustulação se mostrou ser a opção mais adequada devido ao processo ser submetido à altas pressões, de modo que o mesmo é responsável pela correção dos desvios em relação à

idealidade das fases.

4.2.2 Non-Random-Two-Liquid (NRTL)

O modelo NRTL foi desenvolvido por Renon e Prausnitz [1968] e teve como premissa um dos conceitos introduzidos por Wilson [1964], o qual afirma que em uma solução líquida, composições locais, diferentemente da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares não-aleatórias e interações de curto alcance, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares. Além disso, Wilson [1964] mostrou que o excesso de energia de Gibbs poderia ser convenientemente expresso por uma função algébrica da composição local.

Seguindo essa mesma linha, a equação NRTL, contendo três parâmetros para um sistema binário é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} &= \frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \\ \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \\ G_{12} &= e^{-\alpha \tau_{12}} \\ G_{21} &= e^{-\alpha \tau_{21}} \\ \tau_{12} &= \frac{b_{12}}{RT} \\ \tau_{21} &= \frac{b_{21}}{RT} \end{aligned}$$

Os parâmetros α , b_{12} e b_{21} são específicos para um par de particular de espécies, além de serem independentes da composição e da temperatura. Os valores dos coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) em uma condição de diluição infinita são fornecidos pelas equações apresentadas a seguir [SMITH; NESS; ABBOTT, 2013].

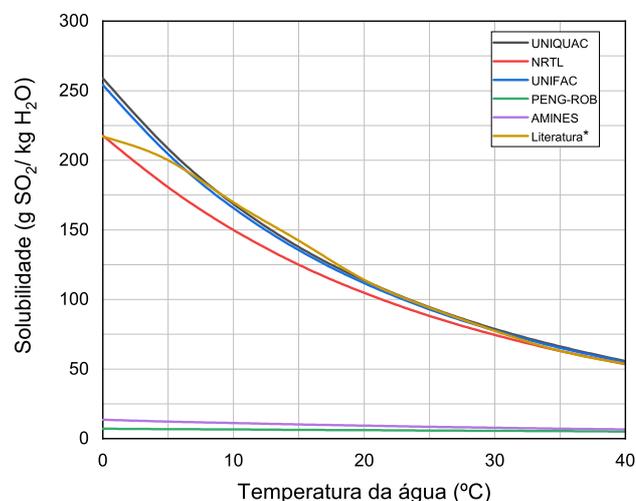
$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} e^{-\alpha \tau_{12}} \quad (4.13)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} e^{-\alpha \tau_{12}} \quad (4.14)$$

Apesar da escolha do modelo de Peng-Robinson para representar o comportamento termodinâmico da maior parte do processo de ustulação, a inclusão da etapa de limpeza dos gases, mais especificamente, da scrubber, exigiu a escolha de um modelo termodinâmico específico para a representar o comportamento das propriedades físicas relacionadas aos fenômenos de transferência de massa e energia durante o resfriamento dos gases. Essa necessidade ocorreu por duas razões: as diferenças nas condições de operação em termos de pressão entre o conjunto ustulador/caldeira de recuperação e a scrubber; e a solubilidade do SO_2 em água, parâmetro este que exerce bastante influência no que se refere aos fenômenos envolvidos no contato direto entre o gás e a água.

Dessa forma, foram testados diferentes modelos termodinâmicos disponíveis no Aspen PlusTM, tomando como referência o valor da solubilidade de SO_2 em água à 20°C apresentado no trabalho de Martins e De Andrade [2002]. A Figura 4.2 apresenta o comportamento da solubilidade do SO_2 em função da temperatura da água para os seguintes modelos termodinâmicos: UNIQUAC, NRTL, UNIFAC, PENG-ROB e AMINES. Pelos perfis obtidos, ao se comparar com o comportamento apresentado por Martins e De Andrade [2002], percebe-se que os três primeiros modelos apresentam um comportamento semelhante, enquanto os dois últimos não têm nenhuma representatividade do processo.

Figura 4.2: Perfis de solubilidade do SO_2 em água



*Fonte: Martins e De Andrade [2002].

Na Tabela 4.1, é apresentada a comparação para certificar qual é o método mais indicado, ou seja, qual apresenta o menor desvio com o valor teórico.

Tabela 4.1: Comparação dos valores de solubilidade do SO₂ em H₂O

| | Literatura* | UNIQUAC | NRTL | UNIFAC | PENG-ROB | AMINES |
|--|-------------|---------|---------------|--------|----------|--------|
| Solubilidade (gSO ₂ /kgH ₂ O) | 106,6 | 113,53 | 104,74 | 111,74 | 6,07 | 9,35 |
| Desvio | - | 6,5% | 1,7% | 4,8% | 94,3% | 91,2% |

Fonte: Martins e De Andrade [2002].

O modelo NRTL apresentou o menor desvio quando comparado com o valor obtido pela literatura. Os valores apresentados na Tabela 4.1, mostram que o valor da solubilidade teórico obtido foi de 106,6 g SO₂/kg H₂O, enquanto o fornecido pelo NRTL foi igual a 104,74 g SO₂/kg H₂O, o que significa um desvio de 1,7%. Portanto, o NRTL foi o modelo termodinâmico utilizado para a modelagem da scrubber.

4.3 Métodos numéricos

O modo de resolução do Aspen PlusTM é sequencial modular, ou seja, os resultados calculados para um bloco são utilizados como informações de entrada para o bloco seguinte.

Entretanto, para que essa sequência seja estabelecida, primeiramente o simulador escolhe automaticamente as chamadas *Tear streams*, geralmente correntes de reciclo onde informações como a vazão total molar, vazão por componente, pressão e entalpia são determinadas a cada iteração.

Como dito anteriormente, uma das estratégias do Aspen PlusTM para a resolução dos balanços de massa e energia dos fluxogramas, é a realização de cortes no fluxo de informações, o que gera os blocos de convergência. Esses blocos são definidos de forma que se priorize a convergência das *Tear streams*, *Design Specs* e os problemas de otimização (*Optimization*).

Os blocos de convergência determinam como as estimativas para as *Tear streams* ou das variáveis manipuladas nos *Design Specs* são atualizadas de iteração para iteração. Dessa

forma, é determinada uma sequência, que inclui todas as unidades de operação e os blocos de convergência [ASPEN TECHNOLOGY, 2000].

A Tabela 4.2 apresenta os métodos numéricos escolhidos como padrão pelo Aspen Plus™ para a resolução do sistema de equações que representa o modelo implementado.

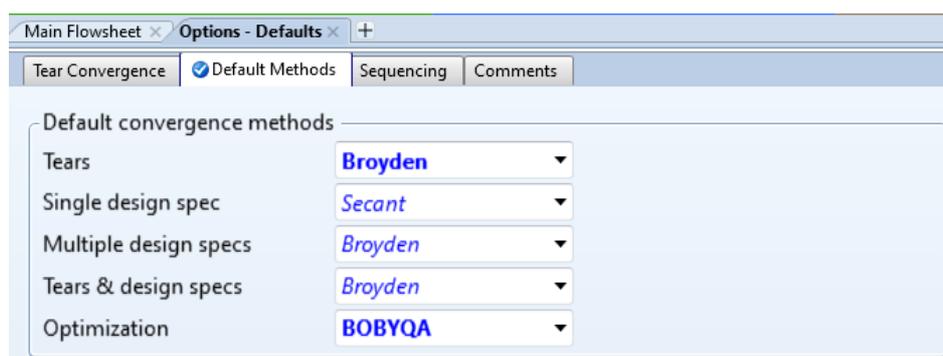
Tabela 4.2: Métodos numéricos utilizados como padrão pelo Aspen Plus™

| Método padrão | |
|----------------------|----------|
| Tears | Wegstein |
| Single Design Spec | Secante |
| Multiple Desig Spec | Broyden |
| Tears & Design Specs | Broyden |
| Optimization | SQP |

Fonte: Adaptada de Aspen Technology [2000].

A depender do nível de complexidade do modelo, é comum que seja necessário escolher métodos de resolução diferentes do padrão do simulador. No caso do processo de ustulação, foram modificados os métodos numéricos para a resolução das *Tear streams* e do *Optimization*, este último sendo utilizado para manipular as conversões das reações incluídas no ustulador de forma que a composição final do ustulado fosse atendida. A Figura 4.3 mostra os métodos numéricos utilizados na resolução dos balanços do modelo desenvolvido. A seguir, é apresentado um breve resumo sobre as premissas de cada método.

Figura 4.3: Métodos numéricos utilizados no modelo do processo da ustulação



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.1 Método da Secante

O método da secante é um método de aproximação linear e consiste em uma das variações do método de Newton. O desenvolvimento teve como motivação o fato de que a depender da função, a definição da sua derivada pode ser muito dispendiosa. Para essas situações, a derivada pode ser aproximada por uma diferença finita dada pela Equação 4.15 [CHAPRA, 2012].

$$f'(x_i) \approx \frac{f(x_{i-1}) - f(x_1)}{x_{i-1} - x_i} \quad (4.15)$$

Ao substituir a Equação 4.15 na equação do método de Newton, se obtém a equação correspondente ao método da Secante (4.16).

$$x_{i-1} = x_i - \frac{f(x_i)(x_{i-1} - x_i)}{f(x_{i-1}) - f(x_i)} \quad (4.16)$$

No Aspen PlusTM o método da Secante geralmente é utilizado para convergir o *Single design spec* ou blocos de convergência gerados pelo próprio usuário.

4.3.2 Método de Broyden

O método de Broyden, assim como o da secante, também se trata de uma modificação do método de Newton, e tem como objetivo a resolução de sistemas não lineares de forma que seja possível reduzir a quantidade de funções necessárias a serem avaliadas para a representação de um sistema [BROYDEN, 1965; SASSI, 2010].

Os métodos que possuem esse propósito também são conhecidos como métodos quase-Newton e possuem o formato apresentado nas equações (4.17) e (4.18).

$$B_k \cdot s^k = -F(x^k) \quad (4.17)$$

$$x^{k+1} = x^k + s^k \quad (4.18)$$

Onde: B_k consiste em uma substituta da matriz Jacobiana $J(x^k)$.

No simulador, o método de Broyden geralmente é utilizado para a convergência das *Tear streams* e dos *Design Specs* que são fortemente dependentes, o que se aplica ao caso do processo de ustulação, como mostrado no tópico 4.4.

Em uma situação onde o método Broyden esteja sendo utilizado e as variáveis manipuladas dos *Designs Specs* atingem seus limites inferior ou superior, o método encontra uma solução que minimiza a soma dos quadrados dos *Designs Specs* e os erros das *Tear streams*, divididos por suas respectivas tolerâncias. As iterações param quando o quadrado médio da raiz das alterações nas variáveis manipuladas, em escala, é menor que a tolerância definida.

De acordo com Sassi [2010], o método proposto por Broyden em 1965 é um dos mais conhecidos entre os métodos quase-Newton, ou seja, aqueles métodos em que a matriz Jacobiana $J(x^k)$ é aproximada por uma matriz B_k que satisfaz a equação do método da secante. O objetivo é se evitar a avaliação da matriz Jacobiana a cada iteração. Além disso, a resolução de sistemas lineares também são simplificadas. A equação que sintetiza o método de Broyden é apresentada em (4.17).

$$B_{k+1} = B_k + \frac{(y^k - B_k s^k)(s^k)^T}{(s^k)^T (s^k)}$$

$$y^k = F(x^{k+1}) - F(x^k)$$

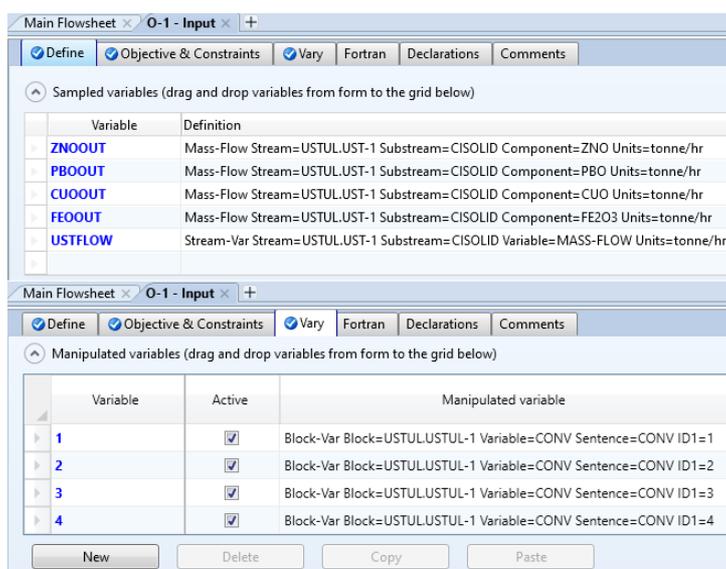
$$s^k = x^{k+1} - x^k$$

4.3.3 Otimização limitada por aproximação quadrática (BOBYQA)

A utilização da ferramenta *Optimization* disponibilizada pelo Aspen PlusTM permitiu o ajuste das conversões das reações que ocorrem no ustulador. Para isso foi implementada uma função objetivo com a finalidade de minimizar as diferenças entre a composição do ustulado fornecida pela planta e os valores obtidos na simulação.

A Figura 4.4 apresenta a interface do Aspen PlusTM com as variáveis manipuladas (conversões das reações) para minimizar essas diferenças, assim como as variáveis que precisaram ser definidas para a formulação da função objetivo.

Para a resolução dessa parte do modelo, optou-se pela utilização do método BOBYQA, desenvolvido por Powell [2009]. Esse método consiste em um algoritmo iterativo para encontrar um mínimo de uma função $F(x)$ com $x \in \mathbb{R}^n$, sujeita aos limites $a \leq x \leq b$. A função F é especificada por uma "caixa preta" que retorna o valor $F(x)$ para qualquer variável x . Cada iteração emprega uma aproximação quadrática de Q para F que satisfaz a condição

Figura 4.4: Implementação do *Optimization* no Aspen Plus™

Fonte: Elaborada pelo autor.

expressada pela equação (4.19).

$$Q(y_j) = F(y_j), j = 1, 2, \dots, m \quad (4.19)$$

Onde m corresponde ao número de pontos de interpolação impostas em uma aproximação quadrática.

O valor de m é constante e definido pelo usuário de modo que esteja dentro do intervalo $[n + 2, \frac{1}{2}(n + 1)(n + 2)]$ – sendo típico o valor $m = 2n + 1$. Os pontos de interpolação (y_j) são escolhidos e ajustados automaticamente.

De acordo com Powell [2009], o modelo é atualizado pela minimização da norma de Frobenius da variação da matriz de derivada de segunda ordem de Q . Portanto, nenhuma derivada de primeira ordem de F é exigida explicitamente.

4.4 Implementação em ambiente simulado (Aspen Plus™)

Uma vez definidos os modelos termodinâmicos e métodos numéricos a serem utilizados na resolução das equações de balanço de massa e energia do processo de ustulação, o próximo passo consiste na definição dos componentes considerados para o desenvolvimento do

modelo, os quais são listados na Tabela 4.3.

Conforme mostrado na Tabela 4.3, foram utilizados componentes sólidos e convencionais (na forma líquida ou gasosa); a presença da fase sólida adiciona um grau de dificuldade a mais na implementação do fluxograma, visto que a fase sólida é tratada separadamente. As principais reações que ocorrem no forno ustulador e que foram consideradas nesse trabalho são apresentadas a seguir, enquanto a Figura 4.5 mostra o fluxograma implementado e a Tabela 4.4 traz os principais *inputs* utilizados.

Tabela 4.3: Componentes utilizados na modelagem

| Componentes | Fórmula molecular | Tipo |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------|
| Sulfeto de zinco | ZnS | Sólido |
| Sulfeto de ferro | FeS | Sólido |
| Sulfeto de cobre | CuS | Sólido |
| Sulfeto de chumbo | PbS | Sólido |
| Óxido de zinco | ZnO | Sólido |
| Óxido de ferro III (hematita) | Fe ₂ O ₃ | Sólido |
| Óxido de cobre | CuO | Sólido |
| Óxido de chumbo | PbO | Sólido |
| Enxofre | S | Sólido |
| Oxigênio | O ₂ | Convencional |
| Dióxido de enxofre | SO ₂ | Convencional |
| Água | H ₂ O | Convencional |
| Nitrogênio | N ₂ | Convencional |

Fonte: Elaborada pelo autor.

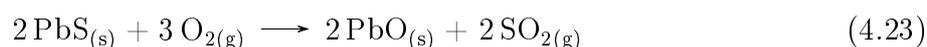
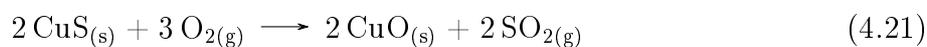
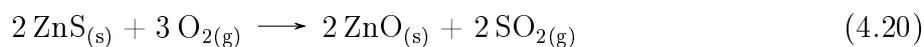
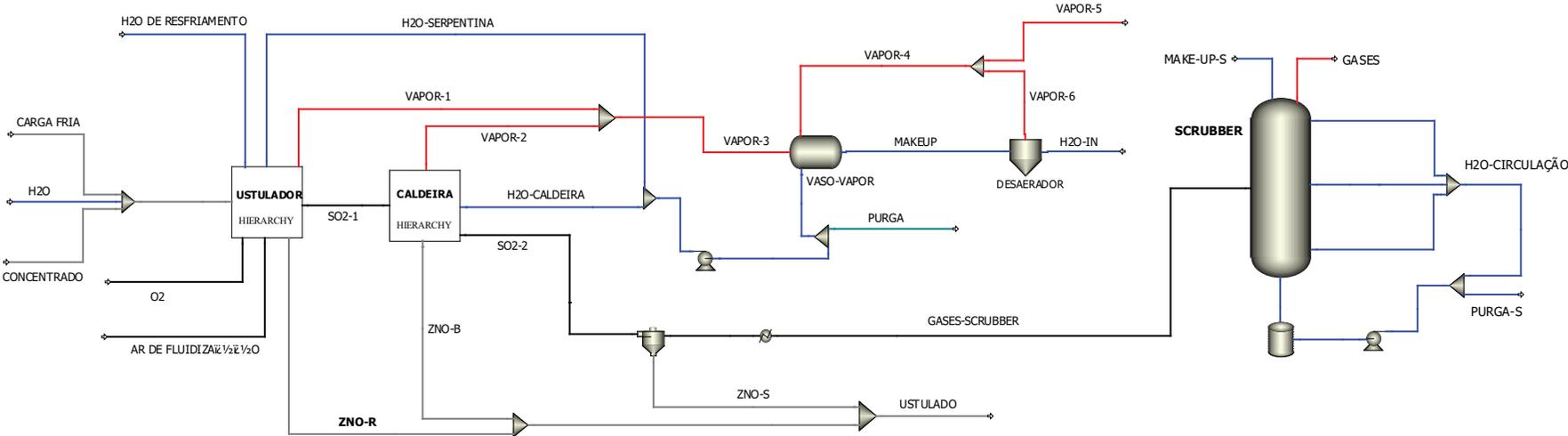


Figura 4.5: Fluxograma do processo de ustulação implementado em Aspen Plus™



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.4: Dados de entrada para o caso base

| Corrente | Componentes | Fração molar | Vazão | Temperatura (°C) | Pressão (bar) |
|-----------------------|--------------------------------|--------------|--------------------------|------------------|---------------|
| AR DE FLUIDIZAÇÃO | N ₂ | 0,79 | 28000 Nm ³ /h | 30,0 | 1,25 |
| | O ₂ | 0,21 | | | |
| H2O | H ₂ O | 1,0 | 1,0 t/h | 30,0 | 1,30 |
| H2O-IN | H ₂ O | 1,0 | 18,0 t/h | 30,0 | 29,50 |
| Fração mássica | | | | | |
| CONCENTRADO | ZnS | 0,8827 | 14,01 t/h | 35,0 | 1,25 |
| | FeS | 0,0826 | | | |
| | CuS | 0,0064 | | | |
| | PbS | 0,0283 | | | |
| CARGA FRIA | ZnO | 0,8684 | 3,46 t/h | 30,0 | 1,25 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0,0881 | | | |
| | CuO | 0,0062 | | | |
| | PbO | 0,0311 | | | |
| O ₂ | O ₂ | 1 | 1100 Nm ³ /h | 30,0 | 1,25 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

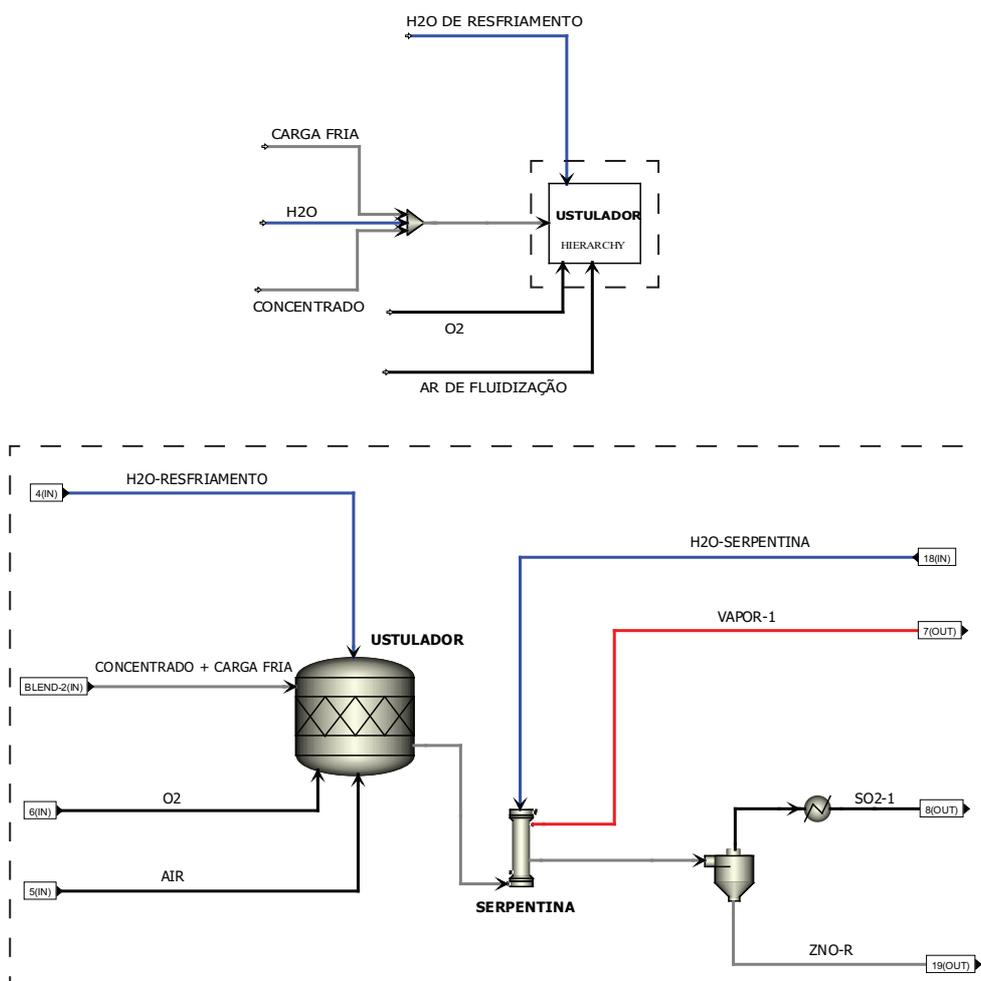
4.4.1 Ustulador

As reações que ocorrem no forno ustulador foram simuladas a partir da rotina RStoic, correspondente ao modelo de um reator estequiométrico. Para isso, é necessário incluir as estequiometrias e as conversões das reações.

Como dito anteriormente, o valor da conversão de cada reação foi ajustado com a ferramenta *Optimization* do Aspen PlusTM, minimizando a diferença entre a composição do ustulado final (resposta do modelo) e a composição da carga fria (dado de planta). Vale lembrar que a carga fria nada mais é do que parte do produto que sai do ustulador e é realimentado junto com o concentrado. A Figura 4.6 mostra de forma mais detalhada como o forno ustulador foi implementado, sendo possível observar a inclusão do bloco correspondente à serpentina, parte essencial para a retirada de parte do calor gerado em decorrência da natureza exotérmica das reações consideradas. Para fins de simulação, a serpentina presente no interior do ustulador foi representada por um bloco baseado na rotina HeatX, a qual é capaz de prever a troca de calor que na prática ocorre entre a água de circulação e o interior do ustulador, com base no valor da área de troca térmica informada pela planta.

De acordo com a Figura 4.6, o ustulador conta com quatro correntes de entrada: concentrado sulfetado misturado e carga fria, ar de fluidização, O₂ utilizado no enriquecimento do

Figura 4.6: Implementação do ustulador



Fonte: Elaborada pelo autor.

ar e a água de resfriamento do leito. A corrente H₂O mostrada na Figura 4.5 e que também compõe a carga do blend, corresponde à umidade presente no concentrado sulfetado, sendo manipulada para atender uma umidade média de 8%, independente da vazão de alimentação. Após a serpentina, também foi incluído um bloco separador, cuja finalidade é simular as vazões de sólido que saem pelo topo e pela base do forno ustulador.

Além da fração mássica de enxofre no ustulado, para essa seção do modelo foram utilizadas como variáveis de validação, a temperatura média de operação do ustulador e a vazão de água injetada diretamente no leito. A Tabela 4.5 especifica alguns *inputs* específicos para a seção do ustulador.

Tabela 4.5: Informações adicionais para a implementação do ustulador

| <i>Inputs</i> | |
|--|---------------------|
| Vazão de água na serpentina | 82,0 t/h |
| Área de troca térmica da serpentina | 24,0 m ² |
| Fração de ustulado retirada na parte inferior do forno | 30,0% |

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.2 Caldeira de recuperação

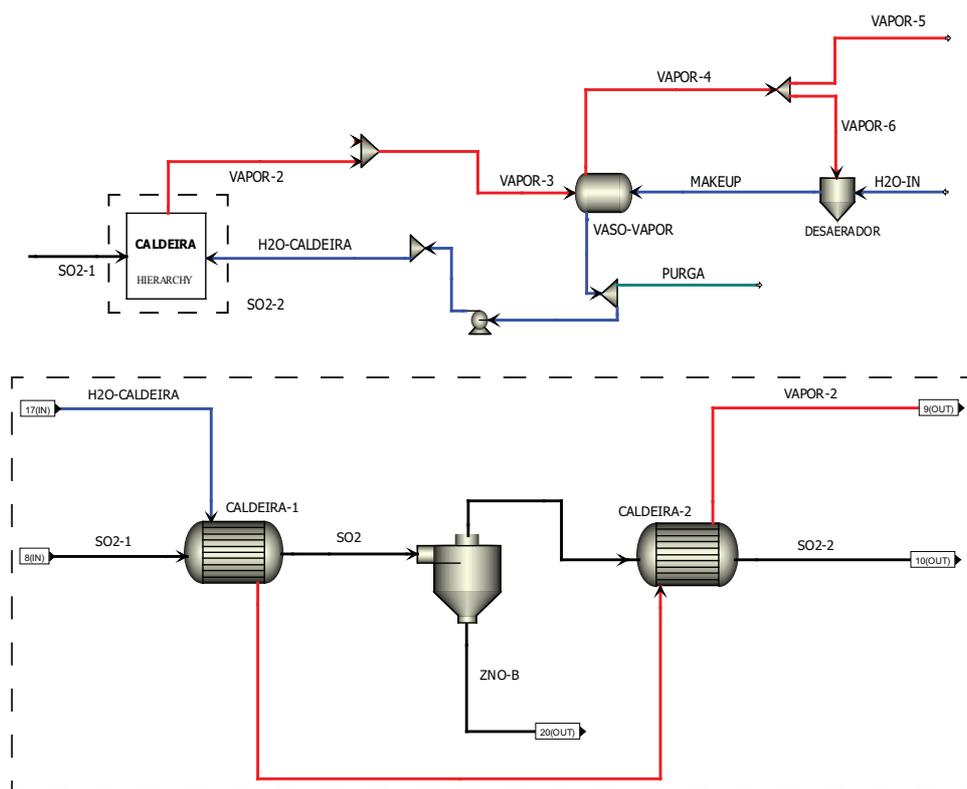
Para o entendimento da operação da caldeira de recuperação, é importante esclarecer alguns detalhes relacionados ao circuito da água no processo. Ao se observar a Figura 4.5, nota-se que a água de circulação total que sai do vaso de vapor, é bombeada e dividida entre a caldeira de recuperação e a serpentina do forno ustulador, de forma que há a geração de vapor nesses dois pontos na planta de ustulação.

A corrente bifásica (líquido-vapor) que sai da serpentina e da caldeira segue para o vaso de vapor, a partir do qual o vapor saturado para ser usado em outras partes da planta é obtido; ao mesmo tempo, uma vazão de make-up de água vinda do desaerador também é alimentada ao vaso de vapor. É importante destacar que esse make-up é função não só da retirada de vapor, como também da purga contínua, a qual está diretamente ligada à qualidade da água de circulação da caldeira e da serpentina.

A caldeira de recuperação desempenha um papel fundamental no processo de ustulação, uma vez que o vapor gerado na mesma, juntamente com o vapor produzido na serpentina, supre boa parte da demanda de vapor da planta. A Figura 4.7 mostra a escolha da rotina HeatX para a sua implementação, a qual consegue prever como a troca de calor ocorrerá entre a água de circulação e os gases oriundos do forno ustulador utilizando a área de troca térmica que também foi informada pela planta, sendo possível determinar a quantidade de vapor gerada nessas condições de operação.

A estratégia de dividir a caldeira em dois trocadores (CALDEIRA-1 e CALDEIRA-2) foi utilizada porque aproximadamente 70% do ustulado é arrastado pelos gases que são alimentados à caldeira. Essa divisão possibilitou simular a remoção de parte do ustulado

Figura 4.7: Implementação da caldeira de recuperação



Fonte: Elaborada pelo autor.

(ZNO-B) que adere aos primeiros feixes, a partir da inclusão de um separador similar ao que foi implementado na hierarquia do ustulador (Figura 4.6).

O vaso de vapor foi implementado como um vaso flash, equipamento tipicamente utilizado para realizar a separação de correntes bifásicas. Conforme dados de planta, a relação entre a vazão de alimentação do forno e a produção de vapor está entre 1 e 1,18; dessa forma, utilizando a ferramenta *Design Spec* do Aspen PlusTM, a vazão de make-up (MAKEUP) foi ajustada de acordo com a de vazão de alimentação do ustulador.

Como variáveis de validação para essa etapa, adotou-se as temperaturas dos gases na entrada, na região intermediária e na saída da caldeira, além da vazão de vapor que sai da ustulação para atender as outras áreas da planta (autoclaves e lixiviações). Vale destacar que parte desse vapor é direcionado para o desaerador com o objetivo de pré-aquecer a água de circulação. Por conta disso, foram realizadas manipulações nessa quantidade de vapor de modo a manter a temperatura da água de circulação no valor fixado pela operação da planta (105°C). A Tabela 4.6 apresenta algumas informações adicionais necessárias para a

implementação da caldeira de recuperação.

Tabela 4.6: Informações adicionais para a implementação da caldeira de recuperação

| <i>Inputs</i> | |
|---|-----------------------------|
| Vazão de água na caldeira | 426,0 t/h |
| Área de troca térmica da caldeira | 628,0 m ² |
| Pressão de operação | 29,5 bar |
| Coefficiente global de transferência de calor | 45 kcal/h.m ² .K |
| Fração de ustulada coletada nos batedores | 21,0% |

Fonte: Elaborada pelo autor.

O valor utilizado para o coeficiente global de transferência calor (45 kcal/h.m².K) foi ajustado de acordo com algumas premissas importantes, a exemplo da faixa de variação para esse parâmetro em situações onde a transferência ocorre entre as fases líquida e vapor, além dos dados de planta fornecidos para a temperatura na saída da caldeira e de geração de vapor.

Esse tipo de consideração é importante pelo fato de ser comum ocorrer variações nesse coeficiente ao longo da campanha, seja em virtude do excesso de particulados nos feixes da caldeira ou de eventuais alterações em outras condições de operação. Sendo assim, ao considerar os históricos de dados para variáveis como a temperatura de saída da caldeira e da geração de vapor, é possível ajustar o coeficiente global de transferência de calor de modo que o mesmo reflita um período de operação considerado estável para a caldeira.

4.4.3 Scrubber

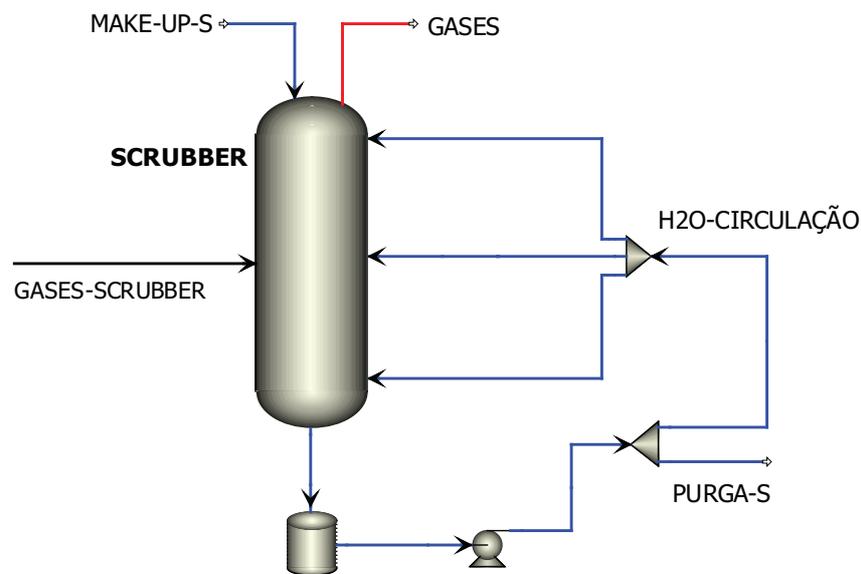
A etapa de purificação dos gases é um ponto crítico do processo de ustulação, sendo responsável pela limpeza e resfriamento dos gases que alimentarão a fábrica de ácido. Para a realização de qualquer modificação em termos de alimentação de concentrado e carga fria, vazão de água direta ou de ar de fluidização, é essencial que se avalie o impacto que tais alterações possam implicar na capacidade de resfriamento desses gases. A Figura 4.8 mostra a implementação dessa etapa no simulador Aspen PlusTM.

Somada à escolha do modelo termodinâmico discutida no tópico 4.2.2, algumas considerações foram realizadas para simulação, como listado a seguir.

- A torre possui três estágios, os quais representam as três seções de pulverização de água;
- A vazão de make-up e de purga foram ajustadas de forma a manter a recirculação de água na faixa de 320 – 360 m³/h;
- A eficiência de vaporização foi definida como 90%, 35% e 20% para os estágios 1, 2 e 3, respectivamente;

Os valores de eficiência de vaporização foram ajustados de modo que as temperaturas e vazões se aproximassem o máximo das informações de referência (Tabela 4.7). Além disso, os valores obtidos demonstram que a solubilidade do SO₂ tende a aumentar ao longo dos estágios, uma vez que a medida que a vaporização decai, mais SO₂ apresenta-se na fase líquida, juntamente à água, na base da scrubber.

Figura 4.8: Implementação da scrubber



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 4.7 apresenta as informações que foram utilizadas para a implementação da scrubber.

Tabela 4.7: Informações adicionais para a implementação da scrubber

| <i>Inputs</i> | |
|--|-------------------------|
| Pressão de descarga das bombas | 2,5 kgf/cm ² |
| Temperatura da água de make-up | 26,0°C |
| Vazão de make-up na scrubber | 26,0 t/h |
| Temperatura dos gases na entrada da scrubber | ≤ 290,0°C |
| Temperatura dos gases na saída da scrubber | ≤ 69,0°C |

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5 Validação do modelo

É comum em plantas industriais não haver instrumentação em todas as correntes do processo, visto que se prioriza os pontos críticos, onde a realização do controle ou monitoramento é essencial para manter as condições operacionais adequadas. Dessa forma, a validação do modelo implementado foi realizada com base nos históricos de dados de algumas variáveis que são acompanhadas.

A Tabela 4.8 apresenta os valores de planta e os resultados obtidos a partir do modelo, onde é possível observar uma boa concordância entre os mesmos.

Tabela 4.8: Validação do modelo

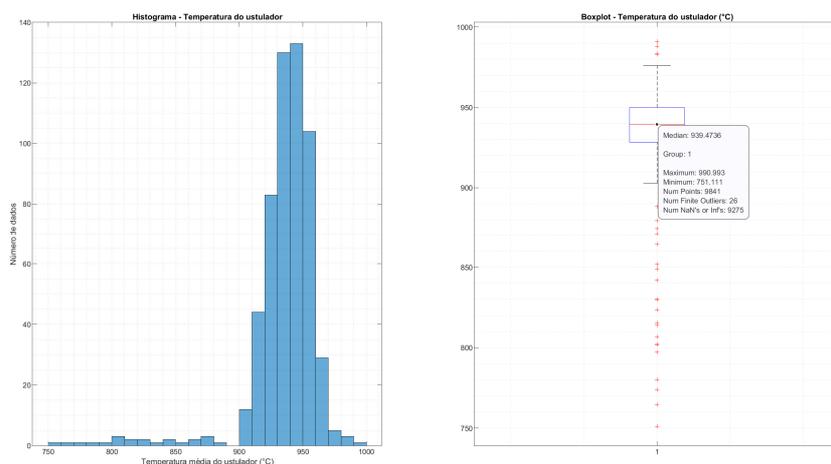
| Variável | Dados de planta | Simulação |
|--|-----------------|-----------|
| Temperatura média de operação do ustulador (°C) | 939,5 | 949,1 |
| Água de circulação nas serpentinas (m ³ /h) | 105,1 | 105,4 |
| Temperatura dos gases na entrada da caldeira (°C) | 905,9 | 907,8 |
| Temperatura intermediária da caldeira (°C) | 458,7 | 471,7 |
| Temperatura dos gases na saída da caldeira (°C) | 331,6 | 331,1 |
| Make-up de água no vaso de vapor (m ³ /h) | 15,3 | 14,6 |
| Geração de vapor (t/h) | 13,5 | 14,7 |
| Vazão de água direta no ustulador (m ³ /h) | 0,95 | 1,03 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

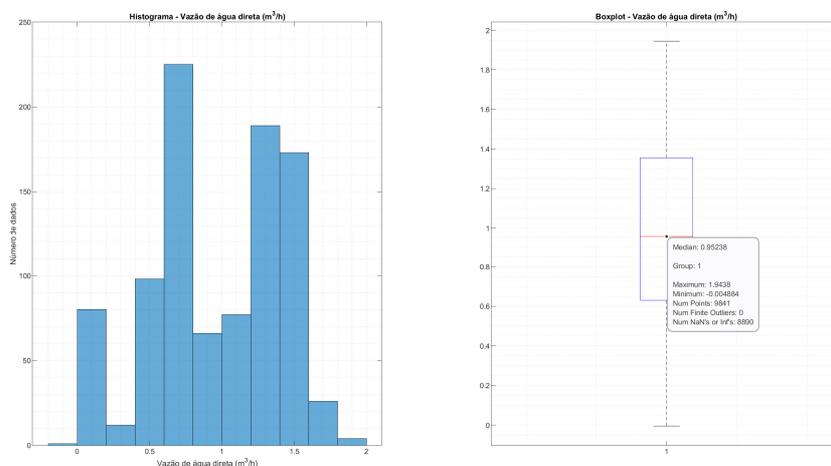
Os históricos utilizados correspondem a um período de operação que representa um cenário típico de operação da planta. Para a determinação dos valores médios foi realizado um tratamento estatístico para a obtenção do histograma e do boxplot, com o objetivo de identificar os *outliers*. As Figuras 4.9a a 4.9b apresentam os gráficos obtidos para a temperatura média do ustulador e a vazão de água direta, respectivamente, como exemplo do tratamento realizado.

Figura 4.9: Histogramas e boxplots dos históricos de dados

(a) Temperatura média do ustulador



(b) Vazão de água direta



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.6 Considerações Finais

Neste capítulo foi detalhada a construção do modelo de simulação para o processo de ustulação que será utilizado ao longo deste trabalho. Foi apresentado desde os trabalhos de referência que fundamentam os modelos termodinâmicos e métodos numéricos utilizados na resolução dos balanços de massa e energia, até o processo de implementação e validação do modelo.

No capítulo a seguir, são discutidos os critérios para a escolha de variáveis que compõem as análises de sensibilidade realizadas, assim como as novas configurações propostas em prol do aumento da área de troca térmica do processo e otimização de parâmetros importantes para a produção da ustulação.

Capítulo 5

Análise de sensibilidade e novas configurações

Este capítulo aborda os critérios utilizados para a construção de uma análise de sensibilidade capaz de avaliar o efeito da troca térmica em diferentes pontos do processo de ustulação. Iniciando pelas variáveis que afetam, por exemplo, a temperatura do ustulador e da entrada da scrubber. Em seguida, são apresentados os resultados das análises de sensibilidade com o aumento da área de troca térmica em três pontos diferentes do processo: no ustulador, após a caldeira de recuperação e na scrubber. Para a concepção dessas análises, foram realizadas modificações na configuração do caso base, de modo que são discutidos os prós e os contras de cada alternativa a partir de um estudo comparativo em termos de geração de vapor, produção de ustulado (ZnO) e do investimento estimado para cada alternativa.

5.1 Variáveis relevantes para a troca térmica do processo de ustulação

A escolha das variáveis a serem modificadas na análise de sensibilidade foi realizada no sentido de buscar alternativas que permitissem o aumento da vazão de alimentação do concentrado sulfetado, de modo que ainda fosse possível manter a normalidade operacional da planta; com atenção especial para o efeito dessas mudanças na temperatura dos gases de entrada e na saída da scrubber.

Com esse objetivo, as primeiras variáveis escolhidas para compor a análise de sensibilidade foram a vazão de concentrado sulfetado e a vazão de carga fria. A inclusão da carga fria como variável de análise é justificada pelo fato de que a alimentação do forno ustulador é constituída por um percentual do ustulado produzido, com a finalidade de retirar parte do calor gerado pelas reações de oxidação, conforme citado anteriormente. Tendo isso em vista, as modificações propostas visaram reduzir o percentual de carga fria e, conseqüentemente, aumentar o de concentrado sulfetado.

As simulações evidenciaram um alto nível de acoplamento entre diversas variáveis, de modo que algumas correlações foram estabelecidas por meio da ferramenta *Design Spec*, o que garantiu robustez ao modelo para a geração de cenários de novas condições operacionais. A Tabela 5.1 apresenta as relações observadas entre algumas variáveis do processo, de forma que cada linha corresponde a um *Design Spec* implementado no modelo. Em outras palavras, variáveis que antes eram calculadas pela simulação ou fixadas como um dado de entrada, tiveram seus valores recalculados de modo a coadunar com dados de planta, mediante a manipulação de outras variáveis.

Tabela 5.1: Relações entre as variáveis alvo e as variáveis de decisão

| Variáveis alvo | Variáveis de decisão |
|--|--|
| Temperatura média do ustulador | Vazão de água direta no ustulador |
| Umidade da alimentação do ustulador | Vazão de água adicionada à alimentação |
| Razão entre a água de make-up no desaerador e a alimentação de concentrado | Vazão de make-up no desaerador |
| Temperatura da água na saída do desaerador | Vazão de vapor direcionada para o desaerador |
| Temperatura do ustulado na entrada do resfriador rotativo | Fração de sólidos retirada pelos batidores da caldeira |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Além da vazão de concentrado e carga fria, outra variável escolhida foi a vazão de ar, visto que além de exercer influência na fluidização do leite, também afeta a conversão das reações de oxidação dos sulfetos e as temperaturas ao longo do processo. A Figura 5.1 mostra a matriz resultante de uma análise de sensibilidade preliminar, realizada para verificar o impacto dessa variável, cujos resultados foram obtidos mantendo a temperatura do forno ustulador constante e igual à 950°C; para tanto, a vazão de água adicionada diretamente ao forno foi usada como variável de decisão. De acordo com a Figura 5.1, a coluna AIR corresponde a vazão de ar que variou de 22000 a 30000 Nm³/h.

Figura 5.1: Análise de sensibilidade para a vazão de ar de fluidização do leito

| Row/Case | Status | VARY 1 5 MIXED TOTAL MO LEFLOW KMOL/HR | TUSTUL C | TOUTBOIL C | H2ODIRET TONNE/HR | WATBOIL TONNE/HR | VFBOIL | VFBOIL | STMGLB TONNE/HR | STMBOIL | STMCOIL | MAKEUP TONNE/HR | AIR NCMH |
|----------|--------|---|-------------|---------------|----------------------|---------------------|-----------|-----------|--------------------|---------|---------|--------------------|-------------|
| 1 | OK | 981.531 | 949.996 | 313.745 | 2.72414 | 426 | 0.0340602 | 0.0363519 | 11.2885 | 14.5096 | 2.98086 | 17.4537 | 22000 |
| 2 | OK | 1026.15 | 950.009 | 316.664 | 2.43627 | 426 | 0.0344916 | 0.0363203 | 11.4681 | 14.6934 | 2.97826 | 17.4528 | 23000 |
| 3 | OK | 1070.76 | 949.792 | 319.581 | 2.15193 | 426 | 0.0349069 | 0.0362761 | 11.6519 | 14.8703 | 2.97464 | 17.466 | 24000 |
| 4 | OK | 1115.38 | 950.128 | 322.517 | 1.85901 | 426 | 0.0353404 | 0.0362632 | 11.8174 | 15.055 | 2.97359 | 17.4607 | 25000 |
| 5 | OK | 1159.99 | 949.917 | 325.439 | 1.57454 | 426 | 0.0357437 | 0.0362225 | 12.0066 | 15.2268 | 2.97024 | 17.4546 | 26000 |
| 6 | OK | 1204.61 | 949.337 | 328.345 | 1.29597 | 426 | 0.0361239 | 0.0361637 | 12.1404 | 15.3888 | 2.96542 | 17.4594 | 27000 |
| 7 | OK | 1249.22 | 950.33 | 331.211 | 0.992307 | 426 | 0.0365665 | 0.0361878 | 12.3291 | 15.5773 | 2.9674 | 17.4597 | 28000 |
| 8 | OK | 1293.84 | 950.034 | 334.138 | 0.709214 | 426 | 0.036949 | 0.0361449 | 12.4881 | 15.7403 | 2.96388 | 17.46 | 29000 |
| 9 | OK | 1338.45 | 949.849 | 337.051 | 0.424424 | 426 | 0.0373301 | 0.0361074 | 12.6611 | 15.9026 | 2.96081 | 17.46 | 30000 |

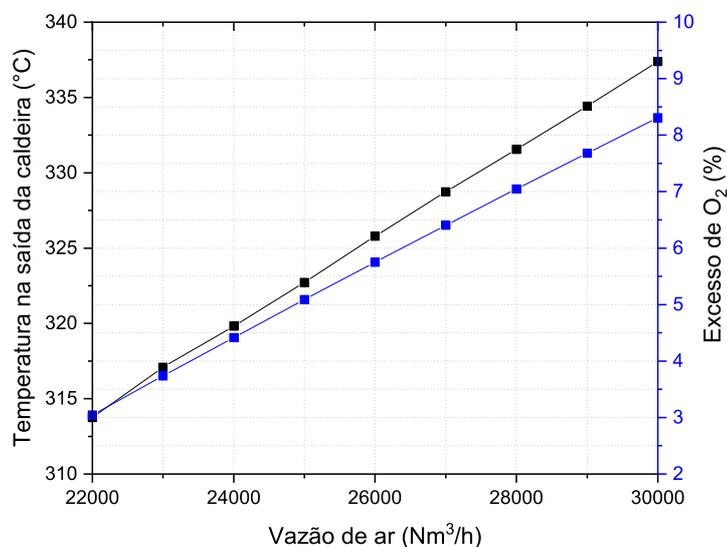
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.2 apresenta o efeito da vazão de ar sobre a temperatura dos gases na saída da caldeira e o excesso de O_2 na saída do forno ustulador. Conforme esperado, a Figura 5.2 mostra que o excesso de O_2 é diretamente proporcional à vazão de ar, visto que a vazão de concentrado permaneceu constante; ou seja, a quantidade de enxofre disponível para a combustão permaneceu inalterada, enquanto a de O_2 foi aumentada. Por essa figura, é possível observar que para o caso base (Tabela 5.5), a planta opera com aproximadamente 7% de excesso de O_2 .

A Figura 5.2 também mostra que a temperatura na saída da caldeira é diretamente proporcional à vazão de ar, mesmo com a temperatura do forno tendo sido mantida constante. Esse comportamento é explicado pelo fato da área de troca térmica da caldeira ter permanecido constante, enquanto a vazão de gás aumenta com a vazão de ar. Outra questão importante relacionada à operação da caldeira é apresentada na Figura 5.3, onde é mostrado que o aumento da vazão de água de circulação pela caldeira não apresenta influência sobre a temperatura de saída dos gases; resultado obtido através de outra análise de sensibilidade, onde apenas a vazão de água de circulação pela caldeira variou. Esse resultado também foi obtido para a vazão de água de circulação pela serpentina do forno ustulador, ou seja, na faixa estudada, não há influência sobre a temperatura do forno.

A Figura 5.4 apresenta o efeito da vazão de ar sobre a vazão de água adicionada diretamente no forno ustulador e na temperatura dos gases na entrada da scrubber. A partir do gráfico apresentado, foi obtido um comportamento inversamente proporcional entre a vazão

Figura 5.2: Excesso de O_2 na saída do forno e temperatura dos gases na saída da caldeira em função da vazão de ar



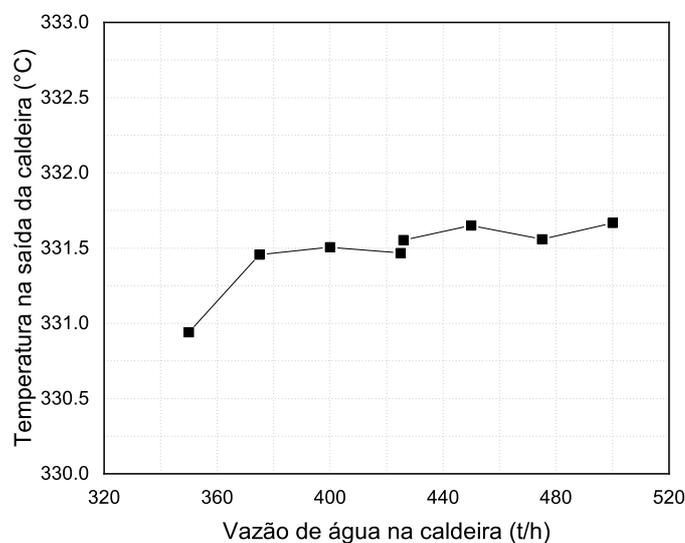
Fonte: Elaborada pelo autor.

de água adicionada diretamente ao forno e a vazão de ar; essa tendência é explicada pelo aumento da quantidade de energia necessária para elevar a temperatura do ar que alimenta o forno. Ou seja, o aumento da vazão de ar provoca resfriamento do forno ustulador, diminuindo a quantidade água necessária para manter a temperatura deste constante e igual a 950°C .

A Figura 5.5 demonstra o efeito da vazão de ar sobre a temperatura do forno e dos gases na entrada da scrubber, quando a vazão de água adicionada diretamente ao forno é mantida constante, em outra análise de sensibilidade realizada. Nessa figura, observa-se que somente é possível operar o forno em 950°C com vazões de ar próxima de $28000 \text{ Nm}^3/\text{h}$; entretanto, a temperatura dos gases na entrada da scrubber ultrapassa 291°C , valor máximo permitido na entrada da torre.

Com base nos resultados das Figuras 5.4 e 5.5, observa-se um *trade-off* entre a vazão de ar de fluidização e a vazão de água adicionada diretamente ao forno: operar com baixa vazão de ar e maior vazão água direta, ou operar com alta vazão de ar e menor vazão água para o resfriamento do leito. Essa decisão se torna mais difícil de ser tomada quando são

Figura 5.3: Temperatura dos gases na saída da caldeira em função da vazão de água de circulação



Fonte: Elaborada pelo autor.

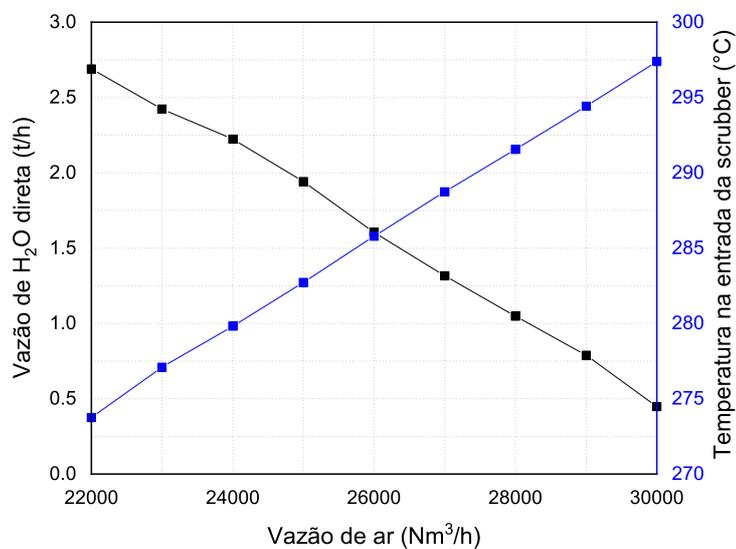
consideradas variações nas vazões de concentrado e carga fria. Nesse sentido, a análise de sensibilidade considerando as diversas variáveis do processo é fundamental para a tomada de decisão, e tal análise somente pode ser realizada com a implementação do modelo completo do processo.

Diante do amplo conjunto de combinações considerado, as análises de sensibilidade apresentadas a seguir, mostrarão condições operacionais onde:

- Seja possível reduzir a vazão de carga fria ao mesmo tempo em que se aumenta a vazão de concentrado que alimenta o ustulador;
- A vazão total de sólidos que alimenta o ustulador seja menor ou igual à condição operacional atual;
- A temperatura dos gases na entrada e na saída da scrubber não ultrapassem os valores da restrição.

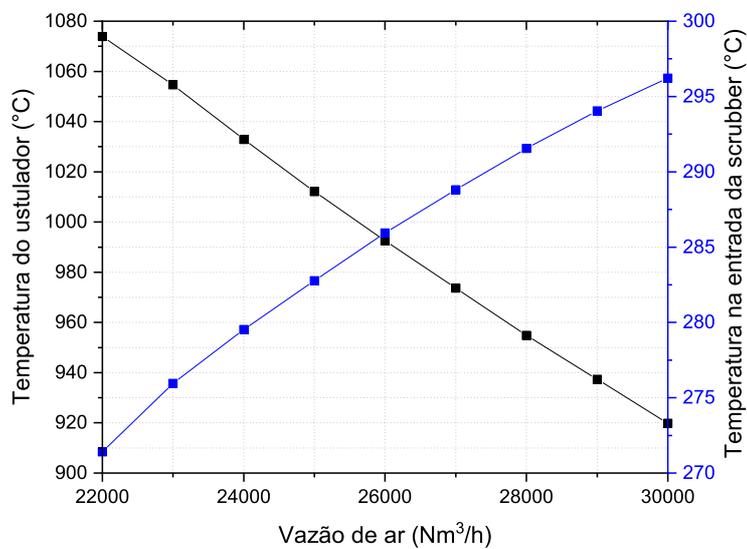
Os dados utilizados para a construção dos gráficos das Figuras 5.2, 5.4 e 5.5 são apresentados na Tabela 5.2.

Figura 5.4: Vazão de água direta no leito e temperatura dos gases na entrada da scrubber em função da vazão de ar



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.5: Temperatura do ustulador e dos gases na entrada da scrubber em função da vazão de ar



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5.2: Resultados da análise de sensibilidade em relação ao ar de fluidização

| Ar de fluidização (Nm ³ /h) | Excesso de O ₂ (%) | Água direta (t/h) | T _{média} do ustulador (°C) | T _{saída} da caldeira (°C) | T _{entrada} da scrubber (°C) |
|--|-------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 22000 | 3,04 | 2,68 | 1073,90 | 313,74 | 273,74 |
| 23000 | 3,73 | 2,42 | 1054,68 | 317,09 | 277,09 |
| 24000 | 4,41 | 2,22 | 1032,88 | 319,82 | 279,82 |
| 25000 | 5,08 | 1,94 | 1012,14 | 322,72 | 282,72 |
| 26000 | 5,75 | 1,60 | 992,54 | 325,79 | 285,79 |
| 27000 | 6,40 | 1,31 | 973,63 | 328,74 | 288,74 |
| 28000 | 7,04 | 1,04 | 954,83 | 331,55 | 291,55 |
| 29000 | 7,68 | 0,78 | 937,30 | 334,41 | 294,41 |
| 30000 | 8,30 | 0,44 | 919,81 | 337,39 | 297,39 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Configuração I: Aumento da serpentina no ustulador

Devido ao aumento de calor gerado pelas reações de oxidação dos sulfetos, resultante do aumento da vazão de concentrado, foram realizados estudos prévios onde foi possível verificar as variáveis que mais afetam as temperaturas do forno, na saída da caldeira e dos gases na entrada e saída da scrubber. Para contornar essas alterações, percebeu-se que o aumento da alimentação de concentrado está condicionado à capacidade de retirar calor que o processo de ustulação possui. Tal observação, levou à inclusão da quarta variável na análise de sensibilidade: a área de troca térmica.

A primeira configuração avaliada consiste em uma modificação onde se propõe o aumento da área de troca térmica da serpentina do forno ustulador, a qual foi implementada utilizando o mesmo fluxograma apresentado na Figura 4.5. Essa escolha foi realizada levando em consideração o menor investimento necessário a ser realizado, visto que uma modificação de projeto na caldeira de recuperação é muito mais complexa, além de exigir um maior investimento.

Foram gerados centenas de casos, os quais correspondem aos cenários possíveis, considerando as combinações dentro dos intervalos definidos para as variáveis selecionadas. A Figura 5.6 mostra parte das variáveis do processo que foram acompanhadas durante as alterações nas vazões de concentrado, carga fria, ar de fluidização e na área de troca térmica da serpentina.

Os intervalos estabelecidos para as variáveis da análise de sensibilidade foram determinados de acordo com algumas restrições, como o limite de carga de alimentação do ustulador

Figura 5.6: Matriz resultante da análise de sensibilidade considerando as quatro variáveis selecionadas

| Row/Case | Status | VARY 1 AIR-1 MIXED TOTAL MO LEFLOW KMOL/HR | VARY 2 SERP PARAM AREA SQM | VARY 3 COLD FEED CISOLID TOTAL MA SSFLOW TONNE/HR | VARY 4 BLEND-IN CISOLID TOTAL MA SSFLOW TONNE/HR | TUSTUL C | TOUTBOIL C | WATBOIL TONNE/HR | STMGLB TONNE/HR | MAKEUP TONNE/HR | AIR NCMH | WATCOIL TONNE/HR | O2OUT/O 2IN+O2FL OW*100 | O2FLOW NCMH | %S | H2ODIRET TONNE/HR |
|----------|--------|---|--|--|---|-------------|---------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------|---------------------|-------------------------------|----------------|------------|----------------------|
| 1 | OK | 981.531 | 24 | 1 | 14 | 951.362 | 312.429 | 440 | 11.6376 | 14.5389 | 22000 | 80 | 3.05625 | 1100 | 0.00308949 | 3.25787 |
| 2 | OK | 981.531 | 24 | 1 | 14.5 | 950.914 | 316.831 | 440 | 11.6675 | 15.0097 | 22000 | 80 | 2.45226 | 1100 | 0.00281082 | 3.73403 |
| 3 | OK | 981.531 | 24 | 1 | 15 | 952.024 | 321.29 | 440 | 11.6768 | 15.5735 | 22000 | 80 | 1.84993 | 1100 | 0.00257603 | 4.18578 |
| 4 | OK | 981.531 | 24 | 1 | 15.5 | 949.665 | 325.502 | 440 | 11.6189 | 16.0844 | 22000 | 80 | 1.26494 | 1100 | 0.00264737 | 4.67233 |
| 5 | OK | 981.531 | 24 | 1 | 16 | 950.444 | 330.008 | 440 | 11.6435 | 16.587 | 22000 | 80 | 0.658152 | 1100 | 0.00235644 | 5.13261 |
| 6 | OK | 981.531 | 24 | 1.5 | 14 | 949.921 | 312.863 | 440 | 11.6468 | 14.5284 | 22000 | 80 | 3.02903 | 1100 | 0.00252877 | 3.23353 |
| 7 | OK | 981.531 | 24 | 1.5 | 14.5 | 949.923 | 317.181 | 440 | 11.6643 | 15.027 | 22000 | 80 | 2.43758 | 1100 | 0.00249808 | 3.69157 |
| 8 | OK | 981.531 | 24 | 1.5 | 15 | 951.809 | 321.541 | 440 | 11.6704 | 15.6185 | 22000 | 80 | 1.84912 | 1100 | 0.00251872 | 4.11679 |
| 9 | OK | 981.531 | 24 | 1.5 | 15.5 | 949.869 | 325.85 | 440 | 11.6353 | 16.1096 | 22000 | 80 | 1.25541 | 1100 | 0.00245491 | 4.60688 |
| 10 | OK | 981.531 | 24 | 1.5 | 16 | 948.777 | 330.085 | 440 | 11.6227 | 16.5737 | 22000 | 80 | 0.67254 | 1100 | 0.00255916 | 4.8874 |
| 11 | OK | 981.531 | 24 | 2 | 14 | 946.249 | 313.028 | 440 | 11.595 | 14.5109 | 22000 | 80 | 3.03031 | 1100 | 0.0025193 | 3.02895 |
| 12 | OK | 981.531 | 24 | 2 | 14.5 | 947.724 | 317.379 | 440 | 11.6231 | 15.0467 | 22000 | 80 | 2.43827 | 1100 | 0.00247992 | 3.46665 |
| 13 | OK | 981.531 | 24 | 2 | 15 | 948.971 | 321.743 | 440 | 11.6625 | 15.5471 | 22000 | 80 | 1.84618 | 1100 | 0.00244263 | 3.90598 |
| 14 | OK | 981.531 | 24 | 2 | 15.5 | 948.963 | 326.081 | 440 | 11.6441 | 16.0885 | 22000 | 80 | 1.25595 | 1100 | 0.00243663 | 4.36338 |
| 15 | OK | 981.531 | 24 | 2 | 16 | 952.925 | 330.614 | 440 | 11.7347 | 16.6009 | 22000 | 80 | 0.661859 | 1100 | 0.00237217 | 4.75989 |
| 16 | OK | 981.531 | 28 | 1 | 14 | 950.952 | 310.886 | 440 | 12.0631 | 14.5814 | 22000 | 80 | 3.01824 | 1100 | 0.00233582 | 3.06062 |
| 17 | OK | 981.531 | 28 | 1 | 14.5 | 949.172 | 315.14 | 440 | 12.053 | 15.0551 | 22000 | 80 | 2.4302 | 1100 | 0.00238292 | 3.54282 |
| 18 | OK | 981.531 | 28 | 1 | 15 | 951.996 | 319.505 | 440 | 12.1193 | 15.5766 | 22000 | 80 | 1.8425 | 1100 | 0.0024193 | 3.95375 |
| 19 | OK | 981.531 | 28 | 1 | 15.5 | 949.404 | 323.797 | 440 | 12.0424 | 16.1176 | 22000 | 80 | 1.24874 | 1100 | 0.00234198 | 4.45478 |
| 20 | OK | 981.531 | 28 | 1 | 16 | 951.809 | 328.221 | 440 | 12.112 | 16.5986 | 22000 | 80 | 0.658819 | 1100 | 0.00234492 | 4.87265 |
| 21 | OK | 981.531 | 28 | 1.5 | 14 | 952.738 | 311.236 | 440 | 12.1577 | 14.5284 | 22000 | 80 | 3.01168 | 1100 | 0.00220363 | 2.96918 |
| 22 | OK | 981.531 | 28 | 1.5 | 14.5 | 948.878 | 315.369 | 440 | 12.0639 | 15.0567 | 22000 | 80 | 2.43471 | 1100 | 0.00244608 | 3.47264 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

e a vazão mínima de ar que garante a fluidização do leito. A Tabela 5.3 mostra os intervalos para cada variável manipulada e o incremento para cada uma delas.

Tabela 5.3: Dados para a análise de sensibilidade (configuração I)

| Intervalos avaliados na análise de sensibilidade | Incremento |
|--|-------------------------|
| $22000 \leq N_{ar} \leq 30000$ | 2000 Nm ³ /h |
| $14,0 \leq F_{concentrado} \leq 16,0$ | 0,5 t/h |
| $1,0 \leq F_{carga\ fria} \leq 2,0$ | 0,5 t/h |
| $24,0 \leq A_{serpentina} \leq 32,0$ | 4 m ² |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar do número significativo de cenários gerados a partir da análise de sensibilidade, os resultados obtidos foram filtrados com base em alguns critérios identificados especificamente para o processo avaliado neste trabalho, os quais são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Restrições operacionais do processo de ustulação

| Variável | Restrição |
|---|----------------------------------|
| Vazão de ar de fluidização | 22000 - 28000 Nm ³ /h |
| Temperatura do ustulador | 950 ± 10°C |
| Teor de enxofre (S) no ustulado | 0,3 ± 0,05% |
| Temperatura dos gases na saída da caldeira | 325 ± 10°C |
| Temperatura na entrada do resfriador rotativo | 800 ± 10°C |
| Temperatura na entrada da scrubber | ≤ 291°C |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados dos cenários apresentados na Tabela 5.5 mostram que, para diferentes áreas de troca térmica da serpentina, é possível aumentar a vazão do concentrado e reduzir a vazão de carga fria, simultaneamente.

As linhas destacadas em cinza da Tabela 5.5 representam o caso base, que foi obtido para a condição operacional atual. O cenário 1 corresponde a uma nova condição operacional sem a necessidade de CAPEX e resulta em um aumento de mais de 10% na produção de ustulado (ZnO). O aumento na produção de ustulado é obtido para a menor vazão de ar avaliada, o que significa uma menor vazão de gases gerada pelo ustulador, implicando em uma redução de aproximadamente 8,6% na geração de vapor.

Tabela 5.5: Principais resultados da análise de sensibilidade (Configuração I)

| Cenário | $A_{\text{serpentina}}$ (m ²) | $F_{\text{concentrado}}$ (t/h) | $F_{\text{carga fria}}$ (t/h) | N_{ar} (Nm ³ /h) | $T_{\text{ustulador}}$ (°C) | H_2O direta (t/h) |
|---------|---|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| Base | 24,0 | 14,0 | 3,5 | 28000 | 949,74 | 0,97 |
| 1 | 24,0 | 15,5 | 1,0 | 22000 | 949,66 | 4,67 |
| 2 | 28,0 | 15,0 | 2,0 | 24000 | 947,89 | 3,11 |
| 3 | 32,0 | 15,5 | 1,5 | 25000 | 949,45 | 3,27 |

(a) Resultados - Configuração I (Parte I)

| Cenário | $A_{\text{serpentina}}$ (m ²) | T_{out} caldeira (°C) | T_{in} scrubber (°C) | Excesso O ₂ (%) | Excesso S (%) | F_{ZnO} (t/h) | F_{vapor} (t/h) | F_{SO_2} (t/h) |
|---------|---|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Base | 24 | 330,88 | 290,88 | 7,07 | 0,32 | 10,27 | 12,7 | 9,04 |
| 1 | 24,0 | 325,57 | 285,57 | 1,26 | 0,26 | 11,36 (+10,68%) | 11,60 (-8,65%) | 10,04 (+11,06%) |
| 2 | 28,0 | 325,75 | 285,75 | 3,24 | 0,25 | 11,00 (+7,10%) | 12,37 (-2,60%) | 9,71 (+7,50%) |
| 3 | 32,0 | 330,96 | 290,96 | 3,34 | 0,25 | 11,36 (+10,68%) | 13,00 (+2,41%) | 10,04 (+11,09%) |

(b) Resultados - Configuração I (Parte II)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os cenários 2 e 3 representam condições operacionais onde há necessidade de investimento de capital para aumento da área de troca térmica da serpentina do forno de ustulação, de forma que o ganho de produção de ZnO obtido ficou entre 7% de 10%, além de um pequeno aumento na geração de vapor no cenário 3. No caso específico do cenário 3, o investimento é da ordem de US\$ 150,000, enquanto o ganho com ZnO foi estimado, de forma conservadora, em US\$ 3,000,000 por ano. As informações em termos financeiros foram apresentadas pela planta, de modo que não foi possível ter acesso ao detalhamento desses cálculos.

Os resultados da análise de sensibilidade que mostram o aumento da produção de ZnO a partir da redução da vazão total de alimentação do forno ustulador fornecem mais segurança quanto à fluidização do leito.

5.3 Configuração II: Inclusão de um trocador de calor após a caldeira de recuperação

Outra possibilidade de aumentar a produção de ZnO com investimento de capital, é resfriar os gases antes da entrada na scrubber, aproveitando a energia para pré-aquecer alguma corrente do processo. Apesar de implicar em um maior investimento, é uma alternativa mais conservadora, pois evita alterações na condição operacional do forno ustulador, em especial, na fluidização.

De fato, a instalação de um novo trocador de calor representa o aumento na área de troca térmica do processo, que não afeta nem a serpentina do forno, nem a caldeira de recuperação; aumento esse que permite maior retirada do calor gerado pelas reações de oxidação dos sulfetos, com aproveitamento para geração de vapor.

A Figura 5.7 mostra o fluxograma com a inclusão de um trocador de calor, o qual tem como objetivo resfriar os gases que irão alimentar a scrubber e pré-aquecer a corrente de água que sai do desaerador.

Foram traçados três cenários, um para cada temperatura de saída dos gases que passarão pelo novo trocador de calor, antes de alimentar a scrubber. A Tabela 5.6 mostra os intervalos para as variáveis alteradas e os intervalos avaliados.

Tabela 5.6: Dados para a análise de sensibilidade (configuração II)

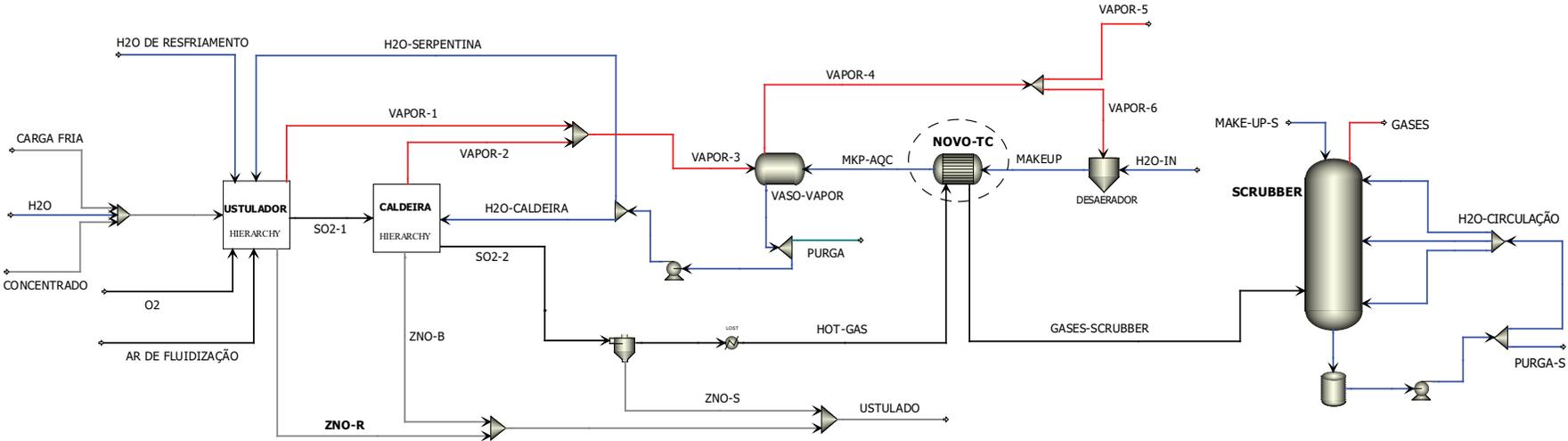
| Intervalos avaliados na análise de sensibilidade | Incremento |
|--|-------------------|
| $250 \leq T_{\text{gás}} \text{ na saída do novo trocador} \leq 270$ | 10°C |
| $14,0 \leq F_{\text{concentrado}} \leq 16,0$ | 0,5 t/h |
| $1,0 \leq F_{\text{carga fria}} \leq 2,0$ | 0,5 t/h |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para todos os cenários, foi utilizado o valor de 47 W/m².K para o coeficiente global de transferência de calor (U) do novo trocador.

De acordo com os números apresentados na Tabela 5.7, como esperado, quanto menor a temperatura dos gases que saem do novo trocador de calor, maior a área de troca térmica necessária, o que significa mais calor transferido para a água que alimenta o desaerador.

Figura 5.7: Fluxograma do processo de ustulação com a inclusão do trocador de calor à jusante da caldeira de recuperação



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 5.7 mostra o aumento da geração de vapor pelo processo de ustulação, o qual atenderá as demandas das outras áreas da planta. Para cada cenário avaliado, é possível observar que a vazão de vapor gerado está ligada tanto à área de troca térmica do novo trocador de calor, quanto ao cenário de alimentação avaliado. Prova disso, é que mesmo o cenário 2 possuindo uma maior área de troca térmica do que o cenário 3, diante das diferenças das vazões de concentrado e carga fria, o mesmo não supera a geração de vapor do cenário 3 (+7,08%) contra um aumento de 4,01% obtido pelo cenário 2.

Tabela 5.7: Principais resultados da análise de sensibilidade (Configuração II)

| Cenário | A _{trocador} (m ²) | T _{gases scrubber} (°C) | F _{concentrado} (t/h) | F _{carga fria} (t/h) | N _{ar} (Nm ³ /h) | T _{ustulador} (°C) | H ₂ O direta (t/h) |
|---------|---|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Base | - | 291,0 | 14,0 | 3,5 | 28000 | 949,74 | 0,97 |
| 1 | 60,28 | 250,0 | 16,0 | 1,0 | 28000 | 950,01 | 3,39 |
| 2 | 42,95 | 260,0 | 15,5 | 2,0 | 30000 | 950,4 | 1,99 |
| 3 | 28,09 | 270,0 | 16,0 | 1,5 | 28000 | 951,45 | 3,11 |

(a) Resultados - Configuração II (Parte I)

| Cenário | A _{trocador} (m ²) | T _{out caldeira} (°C) | Excesso O ₂ (%) | Excesso S (%) | F _{ZnO} (t/h) | F _{vapor} (t/h) | F _{SO₂} (t/h) |
|---------|---|--------------------------------|----------------------------|---------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Base | - | 330,88 | 7,07 | 0,32 | 10,27 | 12,70 | 9,04 |
| 1 | 60.28 | 347,29 | 4,77 | 0,28 | 11,73 (+14,21%) | 14,05 (+10,63%) | 10,36 (+14,60%) |
| 2 | 42.95 | 349,05 | 6,65 | 0,32 | 11,37 (+10,71%) | 13,21 (+4,01%) | 10,36 (+14,60%) |
| 3 | 28.09 | 347,42 | 4,77 | 0,25 | 11,73 (+14,21%) | 13,60 (+7,08%) | 10,36 (+14,60%) |

(b) Resultados - Configuração II (Parte II)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados para a configuração II mostram a possibilidade de um aumento na vazão de vapor gerado entre 4 e 10%; o que corresponde a uma economia de até US\$ 217.000 por ano com combustível que seria utilizado na caldeira convencional da planta. Para o valor da área do trocador escolhido pela planta, o investimento estimado é da ordem US\$ 720.000,00.

Em resumo, a inclusão do novo trocador permite, simultaneamente, aumentar o ganho de produção de ustulado (10,7 a 14,2%) e de vapor (4 a 10%), o que geralmente não ocorre quando o aumento da área de troca térmica é realizado na serpentina do forno.

Os resultados obtidos com essa configuração demonstram que o estudo de alternativas que possibilitem o aumento da produção de ustulado e da geração de vapor deve considerar onde ocorre o aumento da troca térmica: antes ou depois da caldeira de recuperação. Além

disso, os cenários obtidos para a configuração I mostram que quando o aumento ocorre antes da caldeira, a vazão do ar deve ser reduzida para atender às restrições do processo. Um aumento posterior não exige tal redução, evitando uma alteração que gere algum tipo de insegurança nas condições de operação do ustulador.

Além disso, enquanto o aumento na produção de ustulado aumenta a lucratividade da planta, o aumento na geração de vapor contribui para a preservação do meio ambiente, reduzindo o consumo de combustível.

5.4 Configuração III: Inclusão de um trocador de calor na recirculação da scrubber

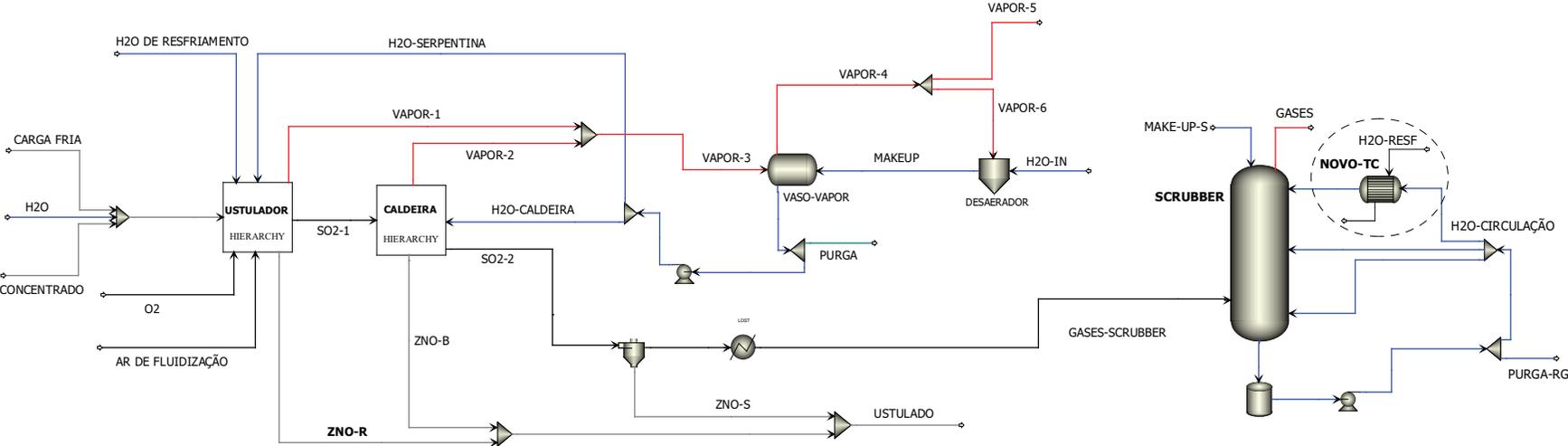
A terceira configuração avaliada consistiu na inclusão de um trocador de calor para resfriar parte da água de recirculação da scrubber, como mostra a Figura 5.8.

Para a implementação dessa modificação, diferente da configuração II, onde o aumento da temperatura dos gases decorrente da alteração na vazão de concentrado é mitigado logo na entrada da scrubber, foi necessário estabelecer uma restrição de temperatura para os gases na saída da scrubber de 56°C, a qual foi incluída através de um *Design Spec*. Como variável de decisão, utilizou-se a temperatura da água de recirculação na saída do novo trocador. Tal escolha, justifica-se pela sua influência na temperatura final dos gases, uma vez que inicialmente o make-up de água foi mantido constante.

Geralmente, a etapa de resfriamento e limpeza dos gases em processos de ustulação conta com duas torres, sendo a primeira uma scrubber e, em seguida, uma torre lavadora com recheio, a qual é responsável pela redução final de temperatura dos gases. A restrição de temperatura definida para esse processo, especificamente, é justificada pelo fato de que o layout da planta em estudo só possui uma torre (a scrubber) para realizar a tarefa de resfriamento dos gases. Desse modo, torna-se necessário reduzir o máximo possível a temperatura dos gases na saída da torre, para que qualquer problema em termos de corrosão seja evitado na fábrica de ácido.

Para contornar a limitação na capacidade de troca térmica dessa etapa, utiliza-se uma alta vazão de make-up de água na scrubber (ver Tabela 4.7), o que acaba gerando uma

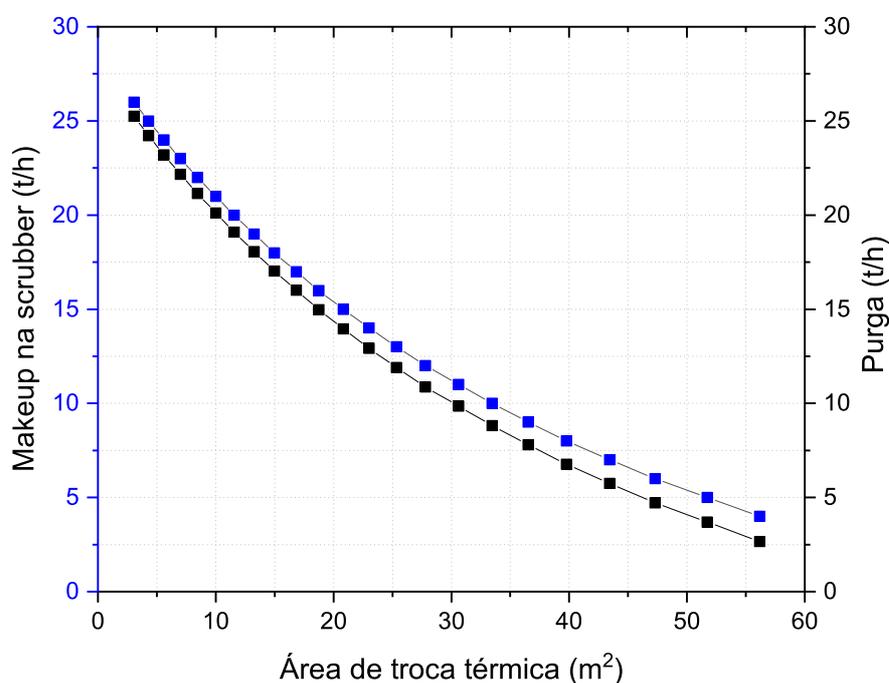
Figura 5.8: Fluxograma do processo de ustulação com a inclusão do trocador de calor na recirculação da scrubber



Fonte: Elaborada pelo autor.

vazão de purga proporcional. A partir dos resultados obtidos com a modificação proposta, o gráfico apresentado na Figura 5.9 mostra um comportamento inversamente proporcional entre a área de troca térmica do novo trocador de calor e o make-up de água. Portanto, essa configuração além de viabilizar o aumento da vazão de concentrado, torna possível reduzir a vazão de make-up e de purga de água na scrubber; o que garante uma economia de água que também contribui para a preservação do meio ambiente.

Figura 5.9: Make-up de água e purga da scrubber em função da área de troca térmica do novo trocador de calor



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para essa configuração, foram obtidos sete cenários, um para cada condição de alimentação. A Tabela 5.8 mostra os intervalos para as variáveis alteradas e seus respectivos incrementos.

Os cenários apresentados na Tabela 5.9 mostram que a inclusão do trocador de calor na scrubber proporciona o aumento da vazão de concentrado sulfetado até o limite das restrições de fluidização e, ainda assim, garante que os gases encaminhados para a fábrica

Tabela 5.8: Dados para a análise de sensibilidade (configuração III)

| Intervalos avaliados na análise de sensibilidade | Incremento |
|---|-------------------|
| $14,5 < F_{\text{concentrado}} \text{ (t/h)} < 17,5$ | 0,5 t/h |
| $0,0 < F_{\text{carga fria}} \text{ (t/h)} < 3,0$ | 0,5 t/h |

Fonte: Elaborada pelo autor.

de ácido estejam na temperatura adequada (em torno de 56°C). A depender do cenário de alimentação, observa-se que a área de troca térmica também se modifica, confirmando que a limitação de um aumento de produção de ZnO na ustulação está condicionada à capacidade de resfriamento ao longo do processo, com destaque para a scrubber.

Tabela 5.9: Principais resultados da análise de sensibilidade (Configuração III)

| Cenário | $A_{\text{trocador}} \text{ (m}^2\text{)}$ | $F_{\text{concentrado}} \text{ (t/h)}$ | $F_{\text{carga fria}} \text{ (t/h)}$ | $T_{\text{ustulador}} \text{ (}^\circ\text{C)}$ | $H_2O \text{ direta (t/h)}$ | Excesso de O_2 (%) | Excesso de S (%) |
|---------|--|--|---------------------------------------|---|-----------------------------|----------------------|------------------|
| Base | - | 14,0 | 3,5 | 949,74 | 0,97 | 7,07 | 0,32 |
| 1 | 13,04 | 14,5 | 3,0 | 946,4 | 1,55 | 6,5 | 0,31 |
| 2 | 15,72 | 15,0 | 2,5 | 952,47 | 2,03 | 5,89 | 0,24 |
| 3 | 28,39 | 15,5 | 2,0 | 949,58 | 2,61 | 5,32 | 0,23 |
| 4 | 26,78 | 16,0 | 1,5 | 950,08 | 3,11 | 4,76 | 0,25 |
| 5 | 43,45 | 16,5 | 1,0 | 950,06 | 3,65 | 4,19 | 0,23 |
| 6 | 40,98 | 17,0 | 0,5 | 950,34 | 4,17 | 3,63 | 0,24 |
| 7 | 48,15 | 17,5 | 0,0 | 949,94 | 4,71 | 3,06 | 0,23 |

(a) Resultados - Configuração III (Parte I)

| Cenário | $A_{\text{trocador}} \text{ (m}^2\text{)}$ | $T_{\text{out}} \text{ caldeira (}^\circ\text{C)}$ | $F_{\text{gases scrubber}} \text{ (t/h)}$ | $T_{\text{out}} \text{ gases scrubber (}^\circ\text{C)}$ | $F_{\text{ZnO}} \text{ (t/h)}$ | $F_{\text{vapor}} \text{ (t/h)}$ | $F_{\text{SO}_2} \text{ (t/h)}$ |
|---------|--|--|---|--|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Base | - | 330,88 | 42,25 | 62,80 | 10,27 | 12,7 | 9,04 |
| 1 | 13,04 | 334,84 | 42,92 | 55,27 | 10,63 (+3,51%) | 12,6 (-0,79%) | 9,37 (+3,65%) |
| 2 | 15,72 | 339,58 | 43,47 | 56,15 | 10,99 (+7,01%) | 12,77 (+0,55%) | 9,72 (+7,52%) |
| 3 | 28,39 | 343,52 | 44,13 | 55,02 | 11,36 (+10,61%) | 12,64 (-0,47%) | 10,04 (+11,06%) |
| 4 | 26,78 | 347,51 | 44,72 | 56,84 | 11,73 (+14,22%) | 12,62 (-0,63%) | 10,36 (+14,60%) |
| 5 | 43,45 | 351,63 | 45,33 | 54,97 | 12,09 (+17,72%) | 12,54 (-1,26%) | 10,69 (+18,25%) |
| 6 | 40,98 | 355,62 | 45,93 | 56,79 | 12,46 (+21,32) | 12,5 (-1,57%) | 11,02 (+21,90)% |
| 7 | 48,15 | 359,62 | 46,54 | 56,82 | 12,83 (+24,93%) | 12,42 (-2,20%) | 11,34 (+25,44%) |

(b) Resultados - Configuração III (Parte II)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os cenários avaliados resultam em um aumento em torno de 25% na produção de ustu-

lado (ZnO) e SO₂. Em contrapartida, diferente do observado para a configuração II, não há um aumento na produção de vapor, com exceção do Cenário 2 (+0,55%). Isso é justificado pelo fato de que mesmo com todos os cenários tendo sido avaliados para uma vazão de ar de fluidização constante (28000 Nm³/h), a área de troca térmica da caldeira não foi alterada, enquanto a vazão de gás aumentou com o aumento da vazão de concentrado, como mostra a coluna "F_{gases} scrubber (t/h)". Além desses fatores, vale destacar que nessa configuração não foi incluído o pré-aquecimento da água de circulação da caldeira, razão pela qual a configuração II apresentou os melhores resultados em termos de aumento de geração de vapor das três opções avaliadas.

5.5 Comparação entre as alternativas para o aumento da área de troca térmica no processo de ustulação

A partir da avaliação das três configurações propostas, os resultados obtidos demonstram que o aumento da área de troca térmica pode proporcionar não só o aumento da produtividade de ZnO, como favorecer a economia de combustível para a geração de vapor e de água no resfriamento dos gases. Nesse contexto, o trabalho desenvolvido apresenta um viés ambiental relevante na garantia da sustentabilidade do processo de extração do zinco.

Para a implementação de uma modificação que consiste no aumento da área de troca térmica do processo, naturalmente, existe a necessidade de um investimento. Logo, a escolha da configuração mais adequada deve ponderar, principalmente, o aumento de produção de ZnO e de vapor em relação ao CAPEX necessário.

A Tabela 5.10 apresenta a seleção dos melhores cenários para cada configuração avaliada, onde observa-se que em termos de produção de ustulado, a configuração III se destaca com um potencial de aumento de quase 25% de ZnO. Em contrapartida, ocorre um decréscimo de 2,2% na geração de vapor pela caldeira de recuperação. Em seguida, a configuração II apresenta-se como a opção capaz de proporcionar um aumento tanto em ustulado (+14,24%) como em vapor (10,63%).

Ao considerarmos que a configuração II exige um aumento da área de troca térmica em 60,28 m² para um trocador gás-líquido, enquanto a configuração III demanda um aumento

Tabela 5.10: Comparação em termos de área de troca térmica das configurações avaliadas

| Configuração | Aumento da área (m ²) | F _{concentrado} (t/h) | F _{carga fria} (t/h) | N _{ar} (Nm ³ /h) | T _{ustulador} (°C) | H ₂ O direta (t/h) |
|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Base | - | 14,0 | 3,5 | 28000 | 949,74 | 0,97 |
| I | 8,0 | 15,5 | 1,5 | 25000 | 949,45 | 3,27 |
| II | 60,28 | 16,0 | 1,0 | 28000 | 950,01 | 3,39 |
| III | 48,15 | 17,5 | 0,0 | 28000 | 949,94 | 4,71 |

(a) Parte I

| Configuração | T _{out} caldeira (°C) | Excesso O ₂ (%) | Excesso S (%) | F _{ZnO} (t/h) | F _{vapor} (t/h) | F _{SO₂} (t/h) |
|--------------|--------------------------------|----------------------------|---------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Base | 330,88 | 7,07 | 0,32 | 10,27 | 12,70 | 9,04 |
| I | 330,96 | 3,34 | 0,25 | 11,36 (+10,68%) | 13,00 (+2,41%) | 10,04 (+11,09%) |
| II | 347,29 | 4,77 | 0,25 | 11,73 (+14,21%) | 14,05 (+10,63%) | 10,36 (+14,60%) |
| III | 359,62 | 3,06 | 0,23 | 12,83 (+24,93%) | 12,42 (-2,20%) | 11,34 (+25,44%) |

(b) Parte II

Fonte: Elaborada pelo autor.

de área de 48,15 m² em um trocador líquido-líquido, a segunda opção exige um investimento menor. Sendo assim, a inclusão do trocador de calor para resfriar parte da água de recirculação da scrubber apresenta-se como uma solução intermediária entre o aumento da área da serpentina e a inclusão do trocador após a caldeira de recuperação, do ponto de vista de investimento necessário.

Somado a isso, vale destacar que o preço da tonelada de vapor é bem menor que a de ZnO. Logo, a configuração III que apresenta um aumento na produção de ZnO em torno de 10% a mais, em comparação com a configuração II também é mais atrativa nesse sentido.

Por fim, ao se comparar as três configurações em relação às questões ambientais, tem-se as seguintes conclusões:

- A configuração I não apresenta ganhos significativos em vapor, nem a possibilidade de redução no make-up de água da scrubber;
- A configuração II mostrou ser possível obter um aumento de mais de 10% de vapor e, conseqüentemente, gerar uma economia de combustível que seria utilizado em caldeiras tradicionais;

- A configuração III demonstra o potencial de redução na captação de água para o resfriamento dos gases.

5.6 Considerações Finais

Este capítulo apresentou um levantamento das variáveis mais importantes no processo de ustulação, assim como as configurações propostas com foco no aumento da área de troca térmica.

Os resultados das simulações mostraram que o ponto do processo onde ocorre esse aumento de área, pode favorecer o aumento da produção de ZnO em detrimento da de vapor e vice-versa. Além destes, também foram obtidos cenários onde foi possível obter ganhos para os dois insumos.

Em seguida, foi realizado um comparativo entre as configurações avaliadas, onde além dos critérios relacionados ao aumento de produção (ZnO e vapor), também foi levado em consideração as vantagens ambientais e o investimento necessário para a recomendação da melhor alternativa.

Capítulo 6

Conclusão

O processo de ustulação de zinco é uma etapa fundamental no processo de obtenção do zinco metálico, uma vez que influencia na performance do processo de produção. Para alcançar condições operacionais que resultaram em aumento da produção ustulado (ZnO), geração de vapor e na sustentabilidade da metalurgia extrativa de zinco, as análises de sensibilidade realizadas tornaram possível observar o comportamento de variáveis distantes fisicamente, mas fortemente acopladas.

Uma vez definidas as áreas de troca térmica da serpentina e da caldeira de recuperação, as vazões de água que circulam por elas não podem ser usadas como variáveis manipuladas, devido à falta de sensibilidade de variáveis como a temperatura do ustulador e da saída da caldeira de recuperação. Por outro lado, a vazão de água adicionada diretamente ao leito ustulador tem grande influência na temperatura do processo de ustulação, bem como em todo o processo.

A busca por alternativas que proporcionem um aumento na produção de ZnO e de vapor devem considerar onde ocorre o aumento da área de troca térmica. Para um cenário onde foram ajustadas apenas condições operacionais, é possível aumentar a produção de ZnO em 10,68%, em detrimento de uma redução de 8,6% na geração de vapor. Com o aumento da área da serpentina (configuração I), também é obtido um ganho de produção de ZnO (+10,68%), enquanto a geração de vapor, no melhor cenário, apresentou um ganho de apenas 2,41%. Quando o aumento ocorre após a caldeira de recuperação (configuração II), é possível aumentar a produção de ZnO (+14,21%) e de vapor (+10,63%), entretanto

não se atinge a maior vazão possível de concentrado no forno. Para uma modificação na scrubber (configuração III), os resultados demonstram que o forno pode operar apenas com concentrado, o que gera um aumento significativo na produção de ZnO, mas sem ganhos substanciais na produção de vapor.

Os resultados obtidos indicam que manter ou reduzir alguns graus na temperatura dos gases que entram na scrubber não é suficiente para atingir o potencial máximo de aumento da produção de ZnO (configuração II); sendo necessário relacionar a temperatura e a vazão da corrente de gás de entrada da scrubber com a vazão de make-up de água e a temperatura da água de recirculação, como avaliado na configuração III.

Dentre as opções avaliadas, a instalação de um trocador de calor na recirculação da scrubber é uma alternativa intermediária em termos de investimento, mas que atinge diretamente a limitação do processo de ustulação como um todo, a qual se refere ao fato de apenas uma torre realizar a etapa de resfriamento e limpeza dos gases. Com base nos cenários avaliados, essa opção se mostra capaz de proporcionar um aumento na produção de ustulado em até 25%. Portanto, a instalação do novo trocador de calor na scrubber é a opção mais recomendada.

Dentre as sugestões para a continuação deste trabalho no futuro, sugere-se a implementação da etapa correspondente à produção de ácido sulfúrico, de modo que seja possível observar como a alteração da temperatura dos gases que saem da scrubber afetará o perfil de temperatura da fábrica de ácido, além de avaliar a possibilidade de se promover um aumento da conversão dos gases SO_2 em SO_3 e, posteriormente, em ácido sulfúrico.

Referências bibliográficas

- ASPEN TECHNOLOGY. *Aspen Plus User Guide*. Cambridge, MA, 2000. 936 p.
- BALARINI, Julio César; POLLI, Ludmila de Oliveira; MIRANDA, Tânia Lúcia Santos; CASTRO, Roberto Machado Zica de; SALUM, Adriane. Importance of roasted sulphide concentrates characterization in the hydrometallurgical extraction of zinc. *Minerals Engineering*, v. 21, n. 1, p. 100–110, 2008. ISSN 08926875.
- BOYANOV, Boyan; PELTEKOV, Alexander; PETKOVA, Vilma. Thermal behavior of zinc sulfide concentrates with different iron content at oxidative roasting. *Thermochimica Acta*, Elsevier B.V., v. 586, p. 9–16, 2014. ISSN 00406031. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.04.005>>.
- BOYANOV, B. S.; SANDALSKI, M. P.; IVANOV, K. I. Zinc sulfide concentrates and optimization of their roasting in fluidized bed reactor. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 73, n. 1, p. 326–332, 2011. ISSN 2010376X.
- BROYDEN, C. G. A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations. *Mathematics of Computation*, v. 19, n. 92, p. 577, 1965. ISSN 00255718.
- CHAPRA, Steven C. *Applied Numerical Methods with MATLAB® for Engineers and Scientists*. 3. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2012. 161–163 p.
- CORTEZ, Orfelinda Avalo. *Estudo Fluidodinâmico e Cinético da Ustulação de Concentrados de Sulfeto de Zinco em Reator de Leito Fluidizado*. 61 p. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- DASH, Swagatika; MOHANTY, Swati; MISHRA, B. Modelling and simulation of an industrial scale continuous fluidized bed roaster. In: . Leipzig, Alemanha: European Metallurgical Conference, 2017.
- FEIJÓ, Fernanda Diamantino. *Redução das Perdas de Zinco Associadas aos Processos de Purificação do Licor por Cementação e de Tratamento dos Resíduos Gerados da Votorantim Metais*. 178 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2007.
- FENEAU, C. *Non-ferrous metals from Ag to Zn*. 1. ed. Bruxelas, Bélgica: Ed. Umicore, 2002. 218–233 p.

MARTINS, Cláudia Rocha; De Andrade, Jailson Bittencourt. Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Química Nova*, v. 25, n. 2, p. 259–272, 2002. ISSN 01004042.

MARZOUGH, Omid; HALALI, Mohammad; MORADKHANI, Davood; PICKLES, Christopher A. *Kinetics of Roasting of a Sphalerite Concentrate*. Suíça: B. Davis et al. (eds.), Extraction 2018, The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham, 2018.

NEVES, C. A. R. *Zinco*. 2010. Disponível em: <<https://www.dnpm.gov.br/T1/guilsingrightpublicacoes/T1/guilsingright4-6-zinco/T1/guilsingrightfile/T1/guilsingright4.6-Zinco.pdf>>. Acesso em: 30 de dezembro de 2019.

NYBERG, J. *Characterisation and control of the zinc roasting process*. 116 p. Dissertação (Mestrado) — University of Oulu, Finlândia, 2004.

PENG, Ding Yu; ROBINSON, Donald B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976. ISSN 01964313.

POWELL, Mjd. The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives. *NA Report NA2009/06*, p. 39, 2009. Disponível em: <<http://www6.cityu.edu.hk/rcms/publications/preprint26.pdf>>.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, n. 1, p. 135–****, 1968.

SAFARZADEH, M. Sadegh; HOWARD, Stanley M. Revisiting the Kellogg diagrams: roaster diagrams and their usefulness in pyrometallurgy. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Taylor & Francis, v. 39, n. 3, p. 191–197, 2018. ISSN 15477401. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1401538>>.

SASSI, Carlos Alberto. *Sobre o desempenho de métodos Quase-Newton e aplicações*. 99 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2010.

SHAMSUDDIN, M. Physical Chemistry of Metallurgical Processes. *Physical Chemistry of Metallurgical Processes*, p. 1–592, 2016.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. Van; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2013.

VOTORANTIM METAIS. A. Souza e M. Mendes. *Processo de integração dos tratamentos de concentrados ou minérios de zinco e ustulados de zinco sulfetado*. 2001. PI 0106186-0, 10/08/2000.

SOUZA, Adelson Dias de. *Processo integrado: biolixiviação e lixiviação química na indústria do zinco*. 110 p. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Ouro Preto, 2005.

TASKINEN, P.; METSÄRINTA, M-L.; SAXEN, B.; S., Penttinen; SVENS, K.; KERSTIENS, B. Increased Productivity of Zinc Roasters and So 2 -. p. 163–176, 2008.

THEMELIS, N J; FREEMAN, G M. Fluid Bed Behavior. n. August, p. 52–57, 1984.

TOOLBOX, Engineering. *Solubility of Gases in Water*. 2008. Disponível em: <https://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html>. Acesso em: 20 de janeiro de 2020.

WILSON, Grant M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964. ISSN 15205126.