



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

Avaliação termo-ambiental de um processo Waelz
modificado para tratamento de resíduos perigosos

Ascendino Pereira de Araújo Neto

Campina Grande, Paraíba, Brasil

©Ascendino Pereira de Araújo Neto, 19 de março de 2021



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

Avaliação termo-ambiental de um processo Waelz modificado para tratamento de resíduos perigosos

Ascendino Pereira de Araújo Neto

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenadoria 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

Wagner Brandão Ramos, D.Sc.
Orientador

Romildo Pereira Brito, D.Sc.
Orientador

Campina Grande, Paraíba, Brasil

©Ascendino Pereira de Araújo Neto, 19 de março de 2021

A663a Araújo Neto, Ascendino Pereira de.
Avaliação termo-ambiental de um processo Waelz modificado para tratamento de resíduos perigosos / Ascendino Pereira de Araújo Neto. – Campina Grande, 2021.
71 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação: Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos; Romildo Pereira Brito".
Referências.

1. Óxido de Zinco. 2. Pó de Aciaria Elétrica. 3. Forno Waelz. 4. Integração Térmica. 5. Sistema de Secagem. I. Ramos, Wagner Brandão Ramos. II. Brito, Romildo Pereira. III. Título.

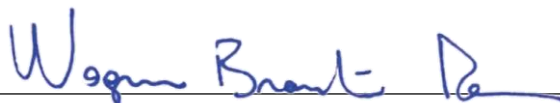
CDU 621.745(043)

AVALIAÇÃO TERMO-AMBIENTAL DE UM PROCESSO WAEZ MODIFICADO PARA TRATAMENTO DE RESÍDUOS PERIGOSOS

Ascendino Pereira de Araújo Neto

Dissertação de Mestrado aprovada em 19 de março de 2021

Banca Examinadora:



Wagner Brandão Ramos, D.Sc.

Orientador

ROMILDO PEREIRA
BRITO:41912675404

Digitally signed by ROMILDO
PEREIRA BRITO:41912675404
Date: 2021.07.06 14:56:20
+0300

Romildo Pereira Brito, D.Sc.

Orientador



Luís Gonzaga Sales Vasconcelos, D.Sc.

Examinador Interno



Michel François Fossy, D.Sc.

Examinador Externo

Campina Grande, Paraíba, Brasil, 19 de março de 2021.

Ata de apresentação da 492ª Dissertação de **Mestrado** do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Ao décimo nono dia do mês de março de dois mil e vinte e um às 09:30horas por videoconferência, reuniu-se a **Banca Examinadora** nas formas e termos do Art. 1º e 2º do Regulamento Interno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos (**Orientador /UFCG**), Prof. Dr. Romildo Pereira Brito (**Orientador /UFCG**), Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos (Examinador Interno /UFCG), e o Prof. Dr. Michel François Fossy (Examinador Externo /UFCG), para exame da **Dissertação de Mestrado** intitulada “**Avaliação termo-ambiental de um processo Waelz modificado para tratamento de resíduos perigosos**”, do aluno **Ascendino Pereira de Araújo Neto**. Após a explanação do(a) candidato(a) o(a) Orientadora(a) passará a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição a Banca Examinadora, após reunião secreta, a atribuir os conceitos aqui transcritos: Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos Aprovado, Prof. Dr. Romildo Pereira Brito Aprovado, Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos Aprovado, e o Prof. Dr. Michel François Fossy (Examinador Externo Aprovado. De acordo com o **Artigo 57 do Regulamento Interno do PPGEQ** o(a) candidato(a) foi considerado(a) Aprovado. Encerrada a sessão secreta o(a) Orientador(a) informará o resultado do consenso. Nada mais havendo a tratar foi encerrada a sessão, para constar eu Maricé Pereira da Silva – Secretária do PPGEQ, lavrei a presente Ata que assino com os membros da Banca Examinadora e o(a) candidato(a).

Secretária: Maricé Pereira da Silva

Orientador: Wagner Brandão Ramos

Orientador: ROMILDO PEREIRA BRITO Romildo Pereira Brito
BRITO:41912675404

Examinador: Michel François Fossy

Examinador: Luís Gonzaga Sales Vasconcelos

Candidato: Ascendino Pereira de Araújo Neto

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe, Miriam Carmen.

Agradecimentos

A Deus;

À minha mãe, Miriam Carmen, e aos meus irmãos, Camila Pontes e André Igor, por todo apoio e suporte durante esta caminhada;

À Alice por todo amor, força e dedicação;

Aos membros do Laboratório de Referência em Controle e Automação (LARCA), em especial a Fabricia, Girrad e Luis Trovão;

Aos professores Wagner Brandão e Romildo Brito pela orientação e oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

"Nós somos o que repetimos. Excelência não é um ato; é um hábito."

Will Durant

Resumo

O pó de aciaria elétrica é um resíduo oriundo dos fornos elétricos a arco no processo produtivo do aço. Esse material é considerado perigoso para o meio ambiente devido a presença de metais como o cromo, chumbo e cádmio; além desses, há também a presença de zinco na sua composição, um elemento químico de alto valor agregado. Uma das formas de recuperar o zinco proveniente do pó de aciaria elétrica é através de fornos rotativos, chamados fornos Waelz. Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo desenvolver de um modelo fenomenológico de um forno Waelz em Aspen Plus e avaliar o impacto do processamento do lodo proveniente das estações de tratamento de efluentes industriais juntamente com o pó de aciaria elétrica, com e sem a inclusão de um sistema de secagem para o lodo e um sistema de integração térmica para reaproveitamento do calor da escória Waelz. O modelo, validado a partir de dados industriais, revelou um ponto operacional ótimo resultando numa recuperação de zinco igual a 98.3%, que equivale a um aumento de produção de 6.2%. O cenário com a alimentação direta do forno Waelz resultou numa recuperação máxima de zinco de 89%. Os resultados para o cenário de secagem do lodo da ETEI implicaram numa recuperação de zinco de 94% e se mostrou como uma alternativa viável para a redução do acúmulo de resíduos sólidos gerados no processo produtivo do zinco (em plantas que utilizam o forno Waelz) em 1,100 t/ano por t/h de lodo tratada. Além disso, a produção de zinco aumentou em 1,300 t/ano para este cenário.

Palavras-chave: Óxido de zinco, Pó de aciaria elétrica, Forno Waelz, Integração térmica, Sistema de secagem.

Abstract

Electric arc furnace dust is a waste by-product of electric arc furnaces in steel production process. This material is hazardous to the environment due to the presence of metals, such as chromium, lead, and cadmium; in addition to these, there is zinc in its composition, which is a high-added value element. One of the main ways of recovering zinc from the electric arc furnace dust is carried out in rotary kilns called Waelz kilns. Thus, this work aims to develop a phenomenological model of a Waelz kiln in Aspen Plus and evaluate the impact of processing sludge from an industrial effluent treatment plant as a feed along with electric arc furnace dust, with and without the inclusion of a drying system for the sludge and a thermal integration system with the Waelz slag. The model, validated against industrial data plant, revealed an optimum operational point, resulting in a zinc recovery of 98.3%, which is equivalent to an increase in the production by 6.2%. The scenario with direct sludge feed into the kiln resulted in a maximum zinc recovery rate of 89%. The results from the sludge drying scenario imply a zinc recovery of 94% and represent a viable alternative for reducing the amount of solid waste generated in the zinc production plants that use the Waelz kiln by 1100 t/year per t/h of sludge treated. Furthermore, it also increased zinc production to 1300 t/year in this scenario.

Keywords: Zinc oxide, Electric arc furnace dust, Waelz kiln, Thermal integration, Dryer system.

Lista de figuras

3.1	Processo de produção de zinco pela rota hidrometalúrgica RLE	25
3.2	Esquema do processo Waelz	27
3.3	Composições do PAE no equilíbrio em função de diferentes temperaturas .	28
3.4	Composições do PAE no equilíbrio em função de diferentes temperaturas .	29
4.1	Modelo do forno Waelz em Aspen Plus	35
5.1	Efeito das vazões de coque grosso e de ar de processo sobre o teor de carbono na escória	43
5.2	Efeito das vazões de coque grosso e de ar de processo sobre a recuperação de zinco	43
5.3	Efeito das vazões de coque grosso e de ar de processo sobre a produção de CO	44
5.4	Efeito das vazões de coque grosso e de ar de processo sobre a recuperação de zinco para o cenário de alimentação direta do lodo da ETEI	45
5.5	Fluxograma do forno Waelz modificado	47
5.6	Efeito da vazão de ar de resfriamento sobre a temperatura da escória na saída do resfriador grelha	48
5.7	Efeito da vazão de ar de resfriamento sobre a área do resfriador grelha . . .	48
5.8	Impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a recuperação de energia da escória	49
5.9	Efeito da vazão de ar de resfriamento sobre a umidade do lodo da ETEI na saída do secador para diferentes áreas de secagem	50
5.10	Efeito da vazão de ar de resfriamento sobre a temperatura do lodo da ETEI na saída do secador para diferentes áreas de secagem	50
5.11	Impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a sua temperatura	51

5.12	Impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a temperatura da Zona 1 no forno Waelz para diferentes áreas de secagem	52
5.13	Impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a temperatura da Zona 5 no forno Waelz para diferentes áreas de secagem	52
5.14	Impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a recuperação de zinco para diferentes áreas de secagem	53

Lista de tabelas

3.1	Principais reações no forno Waelz	29
4.1	Componentes utilizados na simulação	32
4.2	Blocos utilizados na simulação	33
4.3	Informações das fontes de PAE	36
4.4	Informações das fontes de coque	36
4.5	Composição do gás natural	39
5.1	Validação estatística dos resultados	41
5.2	Intervalo das variáveis para o cenário de modificação do forno Waelz	47
5.3	Comparação entre os cenários avaliados	54

Lista de símbolos e abreviaturas

α_i	Coefficiente de atividade	34
$\Delta G_{f,i}^0$	Energia Livre de Gibbs padrão	34
ΔH_{298K}^0	Entalpia Padrão de formação a 298K	38
λ_i	Multiplicador de Lagrange	34
μ_i^0	Potencial químico padrão de uma espécie pura no estado de gás ideal	34
a_{ij}	Número de átomos “j”-ésimo elemento num mol da “i”-ésima espécie	34
A_j	Número total de átomos do “j”-ésimo elemento na mistura reacional	34
G_i	Energia Livre de Gibbs Total	34
n	Número de moles	34
BAT	<i>Best Available Technologies</i>	21
BREF	<i>Best Available Technologies Reference Document</i>	21
CAPEX	<i>Capital Expenditure</i>	46
ETEI	Estação de Tratamento de Efluentes Industriais	18
FEA	Ferro Elétrico a Arco	17
FRD	Ferro Diretamente Reduzido	20
L	Função de Lagrange	34
PAE	Pó de Aciaria Elétrica	17
PROXANAL	<i>Proximate Analysis</i>	38
R	Constante dos gases ideais	34
RHF	<i>Rotary Hearth Furnaces</i>	20

RLE	<i>Roasting-Leaching-Electrowinning</i>	22
SDHL	Saage, Dittrich, Hasche, Langbein	21
T	Temperatura do meio reacional	34
U	Coefficiente Global de Transferência de Calor	46
ULTANAL	<i>Ultimate Analysis</i>	38

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Motivação	17
1.2	Objetivos	18
1.3	Objetivos Específicos	18
1.4	Organização	19
2	Estado da Arte	20
2.1	Trabalhos de Referência	20
2.2	Considerações Finais	23
3	Produção de Zinco	24
3.1	<i>Roasting-Leaching-Electrowinning</i>	24
3.2	Forno Waelz	26
3.3	Considerações Finais	30
4	Metodologia	31
4.1	Ambiente de Simulação	31
4.2	Premissas	31
4.3	Energia Livre de Gibbs	34
4.4	Modelagem Fenomenológica	34
4.5	Considerações Finais	40
5	Resultados	41
5.1	Validação Estatística	41
5.2	Análise de Sensibilidade - Avaliação de Diferentes Cenários Operacionais	42

5.3	Reuso do Lodo da ETEI	45
5.3.1	Alimentação direta do lodo da ETEI	45
5.3.2	Alimentação do lodo da ETEI após a secagem	46
5.4	Considerações Finais	54
6	Conclusão	56
6.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
	APÊNDICES	62
A	Artigo Publicado	63

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo introdutório apresenta uma visão geral sobre o trabalho, incluindo a motivação e os objetivos. Além disso, há também uma breve apresentação sobre a organização desta Dissertação de Mestrado.

1.1 Motivação

De acordo com a World Steel Association [2019], em maio de 2019 foi reportado um aumento de 5.4% na produção de aço bruto comparado ao mesmo período no ano anterior, o que representou uma geração de 162.7 milhões de toneladas deste produto. O Brasil obteve uma produção de 2.8 milhões de toneladas, sendo 2.9% maior que a alcançada em maio de 2018.

Uma das maneiras de se obter aço é através do processamento de sucata em fornos elétricos a arco (FEAs), onde também ocorre a formação de resíduos particulados sólidos denominados de poeira de aciaria elétrica, mais comumente chamados de PAE, cuja geração é de cerca de 15–20 kg por tonelada de aço produzida [TEO et al., 2018]. Com o aumento da produção de aço citada anteriormente, conclui-se que há também um aumento na produção deste resíduo.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas [ABNT 10004, 2004] classifica o PAE como resíduo perigoso devido à presença de metais tóxicos como cromo, chumbo, cádmio, e esta classificação é a mesma para outros países, como Estados Unidos e Alemanha [US Environmental Protection Agency, 1998; Gemeinsames Ministerialblatt, 2009]. Além desses, outros elementos são reportados na composição do PAE como o ferro, cálcio, cloro, flúor e zinco [VIEIRA et al., 2013]; esse último desperta muito interesse por sua versatilidade e vasta aplicação, tanto em indústrias automobilísticas quanto farmacêuticas, além de ser um produto utilizado na manufatura de baterias e proteção do aço contra corrosão.

Segundo Morcali et al. [2012], o zinco representa em média 18.35% do PAE e a

faixa de composição depende da sucata utilizada para a produção de aço nos FEAs. Desta forma, o PAE é visto como um recurso secundário importante do ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que seu processamento torna possível a recuperação do zinco, um componente de alto valor agregado, além de reduzir a disposição deste resíduo no meio ambiente.

O PAE por si só é um resíduo com pouco valor agregado, entretanto, o teor de zinco na sua composição o torna um dos insumos utilizados para a obtenção desse metal. O processo de recuperação de zinco a partir do PAE é realizado em fornos rotativos denominados fornos Waelz e é objeto de diversos estudos reportados na literatura devido a sua importância ambiental e econômica.

Na rota que o forno Waelz está inserido (hidrometalurgia) para a produção de zinco, é natural que exista a geração de novos resíduos; um destes é o lodo da estação de tratamento de efluentes industriais (ETEI), formado a partir da precipitação de metais tais como ferro, chumbo e cobalto. Este rejeito não possui utilidade, cujo fim é o acúmulo em grandes barragens de rejeitos. Além disso, o lodo é caracterizado como um resíduo perigoso pela ABNT 10004 [2004], assim como o PAE, o que evidencia a necessidade de novas alternativas para a redução do seu acúmulo.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral obter um modelo fenomenológico em regime estacionário do processo Waelz baseando-se em equações de balanço de massa e energia e, através do mesmo, avaliar cenários operacionais em que seja possível realizar o tratamento do lodo da ETEI das plantas produtoras de zinco.

1.3 Objetivos Específicos

1. Simular o processo Waelz no *software* Aspen Plus a partir de balanços de massa e energia;
2. Analisar o impacto das vazões de coque e de ar de processo sobre a recuperação de zinco no forno Waelz;
3. Analisar a performance do forno Waelz para alimentação direta do lodo da ETEI;
4. Analisar a performance do forno Waelz para alimentação do lodo da ETEI após o processo de secagem por integração térmica com o calor da escória Waelz;

5. Determinar uma configuração ótima dos sistemas de integração térmica e de secagem para obter a máxima recuperação de zinco para o cenário onde há alimentação de lodo da ETEI.

1.4 Organização

Este texto está organizado da seguinte forma:

No Capítulo 2 será apresentado o estado da arte em relação aos trabalhos que serviram como base para a realização desta Dissertação de Mestrado.

No Capítulo 3 será exposto o processo de produção de zinco no qual o forno Waelz utilizado como estudo de caso para este trabalho está inserido.

No Capítulo 4 será discutida a metodologia desenvolvida para a implementação do modelo do forno Waelz no *software* Aspen Plus.

No Capítulo 5 será apresentado inicialmente a validação estatística do modelo a partir da comparação entre os dados simulados e os dados de planta. Além disso, os resultados principais obtidos a partir das análises conduzidas neste trabalho também serão apresentadas neste capítulo.

No Capítulo 6 serão expostas as principais conclusões que foram obtidas através dos resultados e, por fim, serão sugeridos estudos futuros que possam colaborar com este trabalho e com a literatura acerca do processo produtivo de zinco e, mais especificamente, do forno Waelz.

Capítulo 2

Estado da Arte

Na literatura recente, as pesquisas acerca do zinco são abrangentes e vão desde caracterizações dos minérios que possuem esse elemento químico em sua composição até aspectos técnicos que buscam aperfeiçoar as metodologias já existentes para a sua recuperação, além da minimização dos impactos ambientais causados pelos processos envolvidos. A importância deste elemento químico vem do fato de que ele é o quarto elemento químico comum mais utilizado, atrás do ferro, alumínio e do cobre, cuja produção anual total é cerca de 12 milhões de toneladas, podendo ocorrer a partir do processamento de minérios que contenham zinco (cerca de 70%) ou a partir da reciclagem de recursos secundários (cerca de 30%) [ANTUÑANO; CAMBRA; ARIAS, 2019].

2.1 Trabalhos de Referência

De acordo com Lee et al. [2012], *Rotary Hearth Furnaces* (RHF) constituem uma categoria de fornos que utilizam carvão como agente redutor com o objetivo de reciclar resíduos que possuem materiais férricos e carbonáceos, tais como poeiras, lodos e escórias, para produzir ferro reduzido diretamente (FRD) e, por consequência, remover o zinco deste composto. Os autores afirmaram que a taxa de remoção de zinco acima de 90% pode ser facilmente alcançada quando a temperatura de operação é superior a 1,573K.

Métodos de cloração foram estudados para recuperar zinco oriundo do PAE, como descrito por Santos et al. [2015]. Os autores analisaram a ação direta do gás cloro ($\text{Cl}_{2(g)}$) e do cloreto de hidrogênio ($\text{HCl}_{(g)}$), carbocloração e reações na fase sólida utilizando cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_{2(g)}$). Foi afirmado que esta técnica é promissora para o tratamento do PAE, particularmente quando o teor de zinco é relativamente baixo.

Entretanto, a presença de compostos halogenados no óxido Waelz, principal produto do forno Waelz e rico em zinco, é bastante prejudicial para o processo produtivo de zinco, uma vez que os halogênios como cloro (Cl^-) e flúor (F^-) podem provocar a corrosão

dos ânodos e cátodos na etapa da eletrólise. As principais espécies químicas em que os halogênios encontram-se são fluoreto de zinco (ZnF_2), cloreto de zinco (ZnCl_2), fluoreto de chumbo (PbF_2) e cloreto de chumbo (PbCl_2). Neste sentido, Li et al. [2015] propuseram um método de ustulação por sulfatação microondas para realizar a descloração e desfluoração do óxido de zinco e estudaram os efeitos de temperatura, tempo de residência e vazões de ar e vapor no processo. Um cenário otimizado em relação a esses parâmetros foi proposto e os resultados obtidos caracterizaram uma remoção de 92.3% de flúor e 90.5% de cloro.

Uma outra técnica também foi reportada no trabalho de Kamimura e Matsuura [2020]. Os autores investigaram a recuperação do cloreto de zinco (ZnCl_2) proveniente do PAE através de destilação à vácuo utilizando separação por evaporação. Eles afirmaram que a combinação da destilação à vácuo com um outro processo de separação, tal como a cementação ou processos pré-eletrólise, podem apresentar uma redução significativa de insumos e energia elétrica.

Ainda assim, Suetens et al. [2014] afirmaram que aproximadamente 80% de todo o PAE é tratado através dos fornos Waelz. Desta forma, os fornos Waelz são objetos para diversos estudos reportados na literatura devido a sua importância econômica e ambiental. O forno Waelz é considerado como uma das melhores tecnologias (BAT) para o tratamento do PAE no Documento de Referência para as Melhores Técnicas Disponíveis (BREFs). [CUSANO et al., 2017]

No quesito técnico, Antrekowitsch et al. [2014] afirmaram que algumas operações no forno Waelz são comumente caracterizadas por uma proporção sobre-estequiométrica para o coque, utilizado para reduzir os metais presentes no PAE. Adicionalmente, Matthes et al. [2018], citam que a técnica SDHL (Saage, Dittrich, Hasche, Langbein) foi desenvolvida com o intuito de reduzir os custos com o coque, além de minimizar as emissões de CO_2 ; esta técnica consiste em injetar ar de processo na zona de formação de escória, reoxidando o ferro metálico (devido ao caráter exotérmico desta reação) e reduzindo o consumo de coque. Para os fornos Waelz que utilizam a técnica SDHL, a adição de coque é subestequiométrica, sendo necessário apenas 70% do valor do coque estequiométrico para promover as reações carbotérmicas e de redução [CUSANO et al., 2017].

Matthes et al. [2018] citam que a análise de temperatura da escória é geralmente realizada manualmente através de pirômetros, o que dificulta a tomada de decisão e controle de temperatura do forno Waelz. Desta forma, os autores desenvolveram uma estratégia de controle que utiliza processamento de imagem a partir de uma câmera infra-vermelha para detecção automática da temperatura da escória através da injeção de ar na zona de descarga da escória. Os autores concluíram que essa estratégia é superior à estratégia de controle manual que outrora era utilizado.

Fröhling et al. [2013] desenvolveram um modelo computacional do forno Waelz utilizando o *software* Aspen Plus e utilizaram as entradas e saídas do modelo numa

regressão linear para avaliar diferentes cenários envolvendo uma recirculação interna de PAE para os FEAs e um reciclo externo, agora com a escória Waelz. Apenas as zonas de reações principais, formação da escória e oxidação foram consideradas neste modelo. Os resultados mostraram que a técnica de reciclo de escória foi uma alternativa promissora que justifica a necessidade de mais estudos nesta área, enquanto a recirculação de PAE aparentou não ser vantajosa.

Tan e Vix [2005] desenvolveram um modelo que combina equações termodinâmicas com cálculos de transferência de calor e cinética química, além de balanços de massa e energia para um forno Waelz. Os autores analisaram a injeção de ar na escória e o parâmetro $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ (que determina a basicidade do leito) sobre o perfil de temperatura do forno e determinaram um cenário operacional ótimo levando em consideração essas análises.

Grudinsky et al. [2019] reportaram algumas técnicas utilizadas para o reuso da escória Waelz. De acordo com os autores, existem poucos estudos nesta área devido ao grande número de contaminantes presentes neste resíduo. Entretanto, também foi reportado que a escória já foi incorporada em cimento, concreto, tijolo e até mesmo em construção de estradas.

A rota hidrometalúrgica em que o forno Waelz está inserido, conhecida como *Roasting-Leaching-Electrowinning* (RLE), é responsável por 90% da produção mundial de zinco. [ANTUÑANO; CAMBRA; ARIAS, 2019]. Como já foi citado anteriormente, neste processo há a formação de novos resíduos; um destes é o lodo proveniente das ETEIs, um resíduo sólido com uma alta umidade (aproximadamente 65%). Esse lodo é formado a partir da precipitação de alguns metais, como o ferro, o chumbo e o cobalto. O lodo é então direcionado para as barragens de rejeitos, onde permanecem acumulados. Segundo a ABNT 10004 [2004], este resíduo é considerado perigoso. Entretanto, este material apresenta um teor de zinco de aproximadamente 12.0%. Portanto, há a necessidade de novas alternativas para reduzir o acúmulo deste resíduo e, ao mesmo tempo, recuperar o zinco presente na sua composição.

Neste sentido, Pietrzyk et al. [2017] afirmaram que companhia polonesa ZGH Bolesław gera aproximadamente 40,000 toneladas de lodo pelo processo RLE. O trabalho desenvolvido pelos autores consistiu no estudo de uma unidade de filtração de lodo gerado pela ETEI e posterior processamento deste lodo no forno Waelz devido ao seu alto teor de zinco. Os autores afirmaram ainda que a unidade de filtração que precede o forno Waelz minimizaram as perdas de prata que outrora aconteciam pela escória Waelz. Dessa forma, a performance econômica da companhia foi maximizada devido às melhorias na recuperação de zinco e de prata.

2.2 Considerações Finais

Este capítulo apresentou uma visão geral das principais referências utilizadas para o entendimento sobre a importância do zinco no cenário mundial, a compreensão do processo Waelz e as técnicas mais promissoras para o tratamento e reuso de resíduos presentes no processo RLE, como o PAE, a escória Waelz, o lodo da ETEI.

No próximo capítulo será discutido com mais detalhes o processo RLE e suas particularidades e, mais precisamente, o forno Waelz utilizado como estudo de caso para esta Dissertação de Mestrado.

Capítulo 3

Produção de Zinco

Neste capítulo será apresentada a rota hidrometalúrgica de produção de zinco, conhecida como *Roasting-Leaching-Electrowinning* (RLE). Além disso, será discutido os detalhes do processo Waelz utilizado como estudo de caso.

3.1 *Roasting-Leaching-Electrowinning*

O processo *Roasting-Leaching-Electrowinning* é um processo dito hidrometalúrgico pelo fato de que a maior parte das reações acontecerem na fase líquida, embora existam sub-processos pirometalúrgicos (como o próprio forno Waelz e a Ustulação), ou seja, que acontecem em altas temperaturas. Na Figura 3.1 encontra-se o processo RLE.

O processo inicial consiste na recuperação de zinco presente no PAE por meio do forno Waelz, onde acontecem as reações de redução da franklinita (ZnFe_2O_4) que ocorrem à 1000-1400°C. O produto de interesse desta etapa é o óxido Waelz, que apresenta cerca de 55–62 wt% de zinco, e o resíduo é a escória rica em ferro [MORCALI et al., 2012; VIEIRA et al., 2013; MOMBELLI et al., 2015; CUSANO et al., 2017; ANTUÑANO; CAMBRA; ARIAS, 2019]. No óxido Waelz estão presentes compostos halogenados (cloretos e fluoretos), que são nocivos para as etapas subsequentes da rota RLE, como a eletrólise. Portanto, a próxima etapa consiste na desalogenação do óxido Waelz, a qual é conduzida em autoclaves industriais.

Uma vez que o óxido Waelz está desalogenado, parte é destinada para a Ustulação como “carga fria” e o restante para a lixiviação neutra. A Ustulação é uma etapa de oxidação do concentrado de zinco sulfetado (ZnS), a qual acontece no forno ustulador – reator de leito fluidizado – operando entre 950 e 1,000°C. Como esta etapa é altamente exotérmica, a inclusão do óxido Waelz é utilizada para controlar a temperatura do ustulador. Além disso, a Ustulação também é responsável por remover cloro e flúor do óxido Waelz.

O produto principal da Ustulação é o ustulado, um sólido majoritariamente formado

por óxido de Zinco (ZnO) e o gás dióxido de enxofre (SO₂). Os gases são então direcionados para a etapa de lavagem e, posteriormente, para a fábrica de ácido sulfúrico (H₂SO₄), onde o SO₂ é oxidado num convertedor e, posteriormente, reage com água para formar o H₂SO₄ que será utilizado na etapa de Lixiviação ácida.

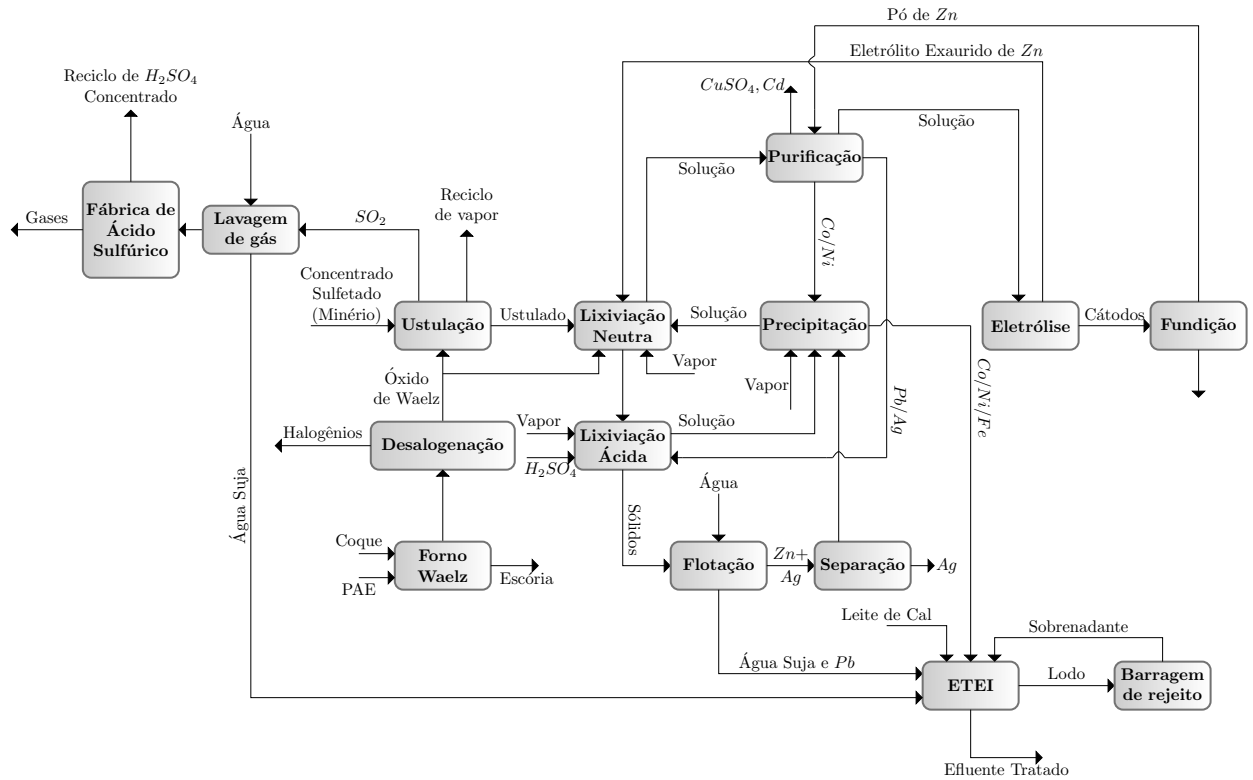


Figura 3.1 – Processo de produção de zinco pela rota hidrometalúrgica RLE

Fonte: Autor

Na Lixiviação ácida há a formação de uma solução rica em sulfato de zinco (ZnSO₄), a qual deve seguir para a etapa de Precipitação, onde alguns metais como cobalto (Co), níquel (Ni) e ferro (Fe) são removidos e encaminhados para a ETEI.

A solução proveniente da Precipitação é então direcionada para a Lixiviação neutra. Posteriormente, para a remoção de metais como o cobre (Cu) e o cádmio (Cd), a solução da Lixiviação neutra é então enviada para a Purificação onde acontece o processo de cementação pela adição de pó de zinco (oriundo da Fundição) e há a remoção do chumbo (Pb) e prata (Ag) desta solução. A solução purificada é encaminhada para a eletrólise onde há a obtenção de cátodos ricos em zinco e, por fim, estes cátodos são direcionados para a Fundição onde será obtido o zinco metálico (Zn).

Os sólidos provenientes da Lixiviação ácida alimentam a Flotação, onde acontece a remoção de Pb dos metais mais nobres, como o Ag e o Zn. Posteriormente, há uma etapa de separação para a recuperação do Ag e o Zn restante alimenta a etapa de Precipitação.

Os efluentes gerados na Ustulação, Purificação e Flotação são direcionados para a

ETEI, onde é adicionada uma solução de leite de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) com objetivo de promover a precipitação de metais presentes. O precipitado (lodo) então é direcionado para a barragem de rejeitos, enquanto o efluente tratado é descartado. A barragem de rejeitos retém o resíduo sólido do processo, enquanto o sobrenadante retorna para a ETEI.

O acúmulo dos resíduos sólidos na barragem de rejeitos pode gerar consequências ambientais negativas para a região onde ficam armazenados, como uma possível contaminação por vazamentos devido aos metais presentes na sua composição. Uma forma sustentável de lidar com esta questão é através do reaproveitamento do lodo por meio do forno Waelz, que é considerada a melhor tecnologia para processamento de resíduos e recuperação de zinco [SUETENS et al., 2014; MOMBELLI et al., 2015].

3.2 Forno Waelz

O forno Waelz é um processo pirometalúrgico, ou seja, que utiliza altas temperaturas para promover transformações químicas e físicas na matéria-prima, mais especificamente a volatilização do zinco, chumbo e cádmio a partir de reações de redução. O termo "Waelz" é derivado de um verbo alemão "Waelzen" que descreve o movimento giratório da carga no interior do forno [BEYZAVI; MATTICH, 2000]. Na Figura 3.2 encontra-se o fluxograma geral do processo Waelz.

A alimentação do processo Waelz consiste em uma mistura formada PAE, coque e água. Existem algumas operações em que há também a adição de cal (CaO) ou sílica (SiO_2) para influenciar na basicidade do leito; este parâmetro é calculado pela Eq. 3.1.

$$\%Basicidade(B) = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2} \quad (3.1)$$

No modo ácido há a adição da sílica e este parâmetro varia de 0.2 a 0.5. Por outro lado, no modo básico, há a adição de cal e a basicidade varia de 1.5 a 4.0. Este parâmetro é bastante importante para o controle das operações do forno Waelz uma vez que ele impacta sobre a temperatura de fusão da escória e, conseqüentemente, na geração de acreções [MAGER; MEURER; WIRLING, 2003].

Uma operação no modo ácido auxilia na fluidez da carga, porém o tempo de residência e a temperatura de fusão da escória são menores, aumentando a acreção, conhecidas como *big balls*. Por outro lado, uma operação no modo básico aumenta a temperatura de fusão da escória e o tempo de residência da carga por diminuir a fluidez. Entretanto, um alto tempo de residência também pode levar a geração de acreções. Dessa forma, o controle deste parâmetro deve ser bastante rígido. Numa operação normal, o tempo de residência do forno pode variar de 5 a 10 horas [BEYZAVI; MATTICH, 2000].

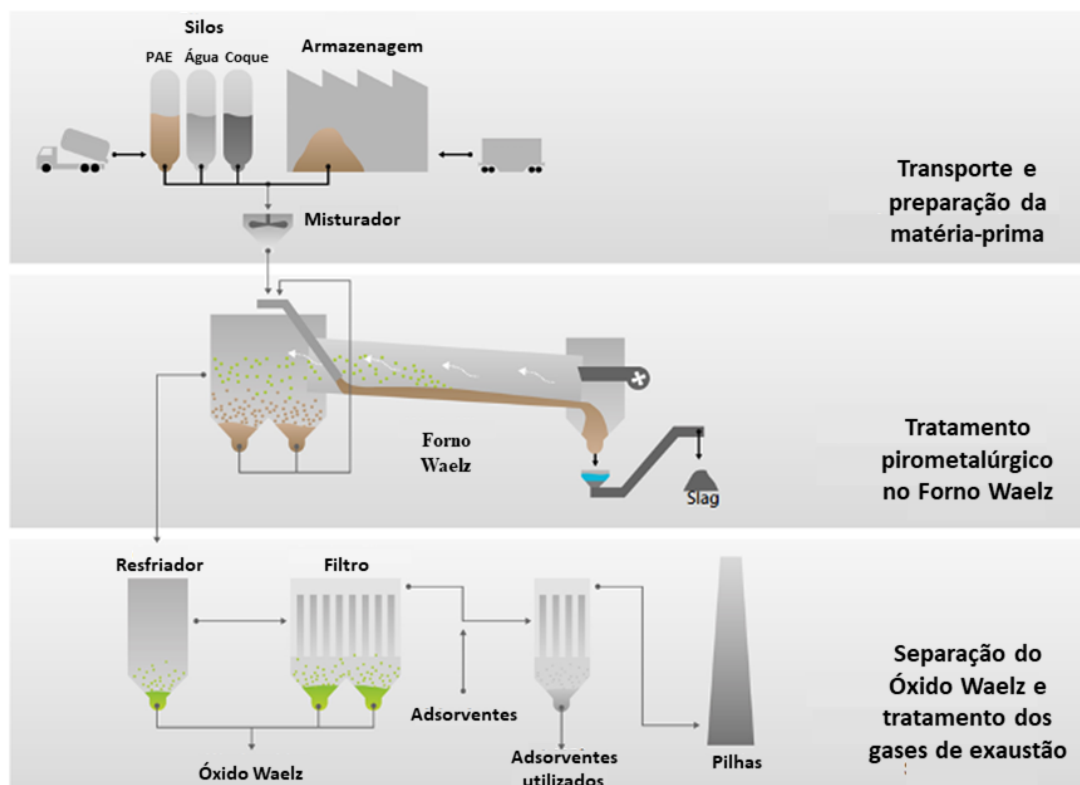


Figura 3.2 – Esquema do processo Waelz

Fonte: adaptado de Raupenstrauch et al. [2019]

A mistura é então alimentada no forno Waelz, um forno rotativo horizontal que opera até temperaturas de 1,200 - 1,400°C, cuja rotação é aproximadamente 1.0 rpm e seu comprimento pode variar de 50 a 70m com diâmetro de 3.5 a 4.5m. O forno ainda possui uma leve inclinação (aproximadamente 2%) para auxiliar na descarga do material ao longo de sua extensão [CUSANO et al., 2017; MAGER; MEURER; WIRLING, 2003; ARAÚJO, 2014].

A água é alimentada com o objetivo de aglomerar os particulados sólidos. Esta estratégia minimiza o *carry over*, que é o arraste de partículas finas para fora do forno Waelz [BEYZAVI; MATTICH, 2000].

O coque é utilizado como um agente redutor por proporcionar a reação de redução dos compostos formados por óxido de zinco, como por exemplo ZnO e $ZnFe_2O_4$, e como fonte primária de energia através das reações carbotérmicas, visto que estas reações são exotérmicas. Dessa forma, o forno Waelz é considerado autógeno, ou seja, não há necessidade de fonte de calor externa [MORCALI et al., 2012].

Na Figura 3.3 encontra-se o perfil de composição de algumas espécies presentes no PAE em função da temperatura. É possível perceber que a redução do ZnO inicia próximo a 1,100K, que é o ponto onde há a maior formação de $CO_{(g)}$, o principal agente redutor. Para temperaturas acima de 1,500K, há a maior taxa de formação de zinco na fase vapor

($Zn_{(g)}$). Entretanto, neste mesmo patamar de temperatura, há também a conversão máxima de ferro metálico (principal componente responsável pelas acreções no forno Waelz) a partir da redução do óxido ferroso (FeO) que se inicia próximo a 900K.

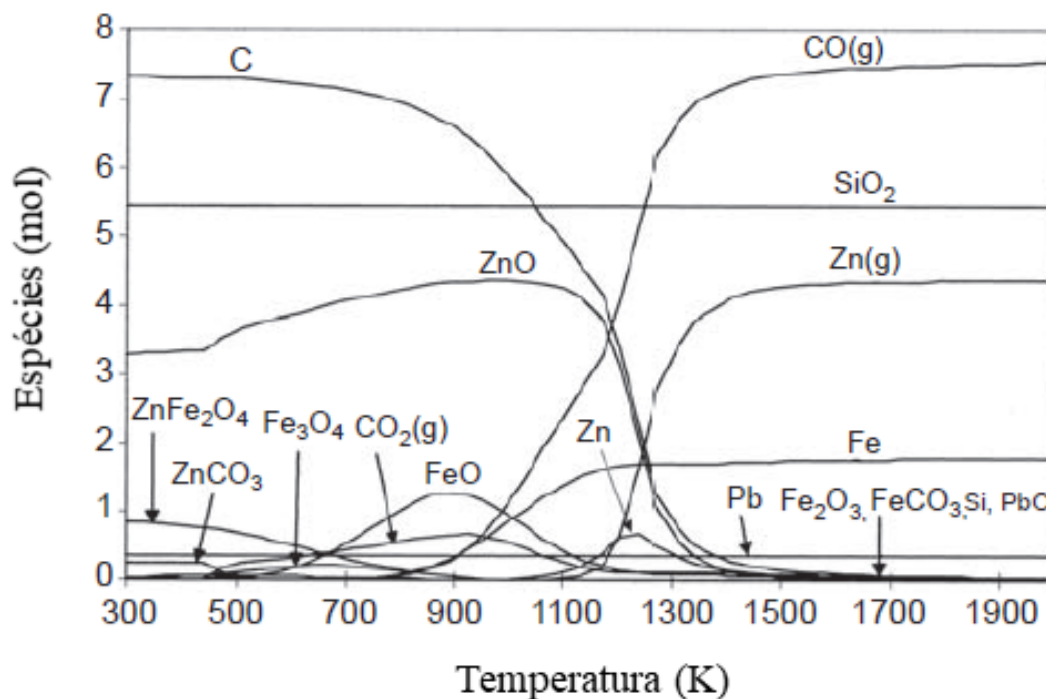


Figura 3.3 – Composições do PAE no equilíbrio em função de diferentes temperaturas

Fonte: adaptado de Blanco e Santigosa [2017]

Mombelli et al. [2015] citam que o forno Waelz pode ser seccionado em três diferentes zonas de acordo com as temperaturas e as reações que ocorrem:

1. A primeira parte é responsável pela remoção da umidade, que pode atingir até 600°C;
2. Na segunda parte as temperaturas atingem até 1,100°C e é nessa fase que se iniciam as reações de volatilização dos cloretos e decomposição das ferritas de zinco. Além disso, há a redução do zinco, chumbo e óxido ferroso;
3. A terceira parte é responsável pela finalização da redução do zinco e do óxido ferroso. A temperatura nesta zona atinge aproximadamente 1,300°C e os vapores de zinco que são aspirados reagem com o oxigênio presente na atmosfera do forno para produzir o ZnO .

Na Tabela 3.1 encontram-se as principais reações no forno Waelz, enquanto na Figura 3.4, adaptada de Antrekowitsch et al. [2014], está apresentada a esquematização do mecanismo reacional de uma perspectiva axial. Nesta ótica, existem duas seções: o *freeboard*, caracterizado por ser a atmosfera redutora majoritariamente formada por gases

e a seção referente ao material sólido; segundo Beyzavi e Mattich [2000], dependendo do comprimento e do diâmetro, o grau de enchimento do forno (referente à carga) pode alcançar 20%.

Tabela 3.1 – Principais reações no forno Waelz

Reações na fase gasosa (oxidação)	
$\text{Zn} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$	
$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	
$\text{Zn} + \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{CO}_2$	
Reações na fase sólida (redução)	
$\text{ZnO} + \text{CO} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2$	$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$
$\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$	$\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$
$\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$	$\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$

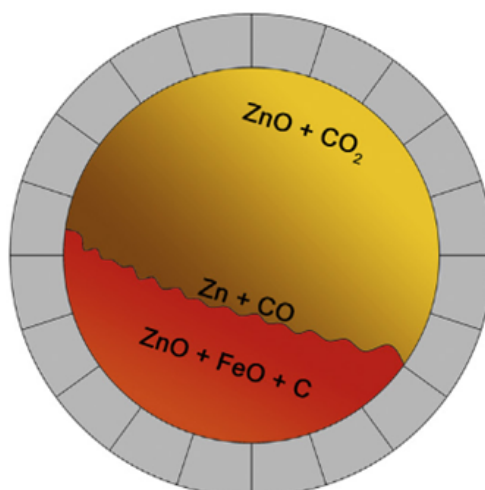


Figura 3.4 – Composições do PAE no equilíbrio em função de diferentes temperaturas

Fonte: adaptado de Blanco e Santigosa [2017]

O principal produto do forno Waelz é o óxido Waelz, um material sólido formado por uma mistura entre óxido de zinco e óxido de chumbo, além de outras impurezas. O teor de zinco pode variar na faixa de 55 - 62% [BEYZAVI; MATTICH, 2000; ANTUÑANO; CAMBRA; ARIAS, 2019]. O óxido Waelz é formado no *freeboard* e então é arrastado pelos gases de exaustão que são aspirados por ventiladores localizados na extremidade do forno Waelz. Além do óxido Waelz, há também a formação da escória Waelz, um resíduo rico em ferro.

O produto gasoso é então direcionado para uma câmara de sedimentação onde o *carry over* é retido e realimentado no forno Waelz. Posteriormente, os gases e o óxido Waelz seguem para um resfriador onde há o abatimento de sua temperatura pelo contato direto com água. Em sequência, há um filtro para a separação sólido-gás e o óxido Waelz

é finalmente obtido. Os gases seguem para um processo subsequente de purificação e são emitidos para a atmosfera.

3.3 Considerações Finais

Este capítulo apresentou o detalhamento sobre o processo RLE e, mais especificamente, o forno Waelz, através do levantamento de informações operacionais, técnicas e químicas.

No próximo capítulo será discutida a modelagem fenomenológica do forno Waelz no Aspen Plus.

Capítulo 4

Metodologia

Neste capítulo será abordado o desenvolvimento do modelo do forno Waelz utilizado como estudo de caso nessa dissertação de mestrado no *software* Aspen Plus e as premissas utilizadas para a obtenção deste modelo.

4.1 Ambiente de Simulação

O modelo fenomenológico do forno Waelz foi desenvolvido através do *software* Aspen Plus, que é um simulador em estado estacionário que utiliza balanços de massa, energia, transferência de calor e massa e cinética química para representar os processos químicos mais complexos.

Uma grande vantagem do Aspen Plus é o seu vasto banco de dados e modelos termodinâmicos para predição das propriedades físico-químicas de sistemas em equilíbrio, além de estratégias baseadas em métodos numéricos para resolução dos cálculos de convergência e de otimização.

O Aspen Plus ainda dispõe de blocos pré-modelados como reatores, colunas de destilação, trocadores de calor, secadores, etc., o que facilita na implementação de processos com diversos equipamentos.

Por fim, o ambiente de simulação altamente intuitivo e amigável é uma das principais vantagens frente aos outros *softwares* comerciais para modelagem de processos químicos.

4.2 Premissas

Para realizar a simulação no Aspen Plus, alguns componentes foram levados em consideração para representar os mecanismos reacionais no interior do forno Waelz. Na Tabela 4.1 encontram-se estes componentes.

Tabela 4.1 – Componentes utilizados na simulação

Fórmula Química	Tipo	Nome do composto
Al ₂ O ₃	Sólido	Óxido de Alumínio
ZnO	Sólido	Óxido de Zinco
Fe ₂ O ₃	Sólido	Óxido Férrico
CdO	Sólido	Óxido de Cádmio
CaO	Sólido	Óxido de Cálcio
MgO	Sólido	Óxido de Magnésio
MnO	Sólido	Óxido de Manganês
NaCl	Sólido	Cloreto de Sódio
KCl	Sólido	Cloreto de Potássio
PbCl ₂	Sólido	Cloreto de Chumbo
PbF ₂	Sólido	Fluoreto de Chumbo
PbS	Sólido	Sulfeto de Chumbo
CaMgSi ₂ O ₆	Sólido	Diopsídio
Ca ₃ Al ₂ O ₆	Sólido	Aluminato Tricálcico
CaF ₂	Sólido	Fluoreto de Cálcio
S	Sólido	Enxofre
C	Sólido	Carbono
SiO ₂	Sólido	Dióxido de Silício
Zn	Convencional	Zinco
Pb	Convencional	Chumbo
Fe	Convencional	Ferro
FeO	Convencional	Óxido Ferroso
Fe ₃ C	Convencional	Carboneto de Ferro
N ₂	Convencional	Gás Nitrogênio
O ₂	Convencional	Gás Oxigênio
CO	Convencional	Monóxido de Carbono
CO ₂	Convencional	Dióxido de Carbono
Cd	Convencional	Cádmio
H ₂ O	Convencional	Água
NaCl	Convencional	Cloreto de Sódio
KCl	Convencional	Cloreto de Potássio
PbCl ₂	Convencional	Cloreto de Chumbo
PbF ₂	Convencional	Fluoreto de Chumbo
PbS	Convencional	Sulfeto de Chumbo
H ₂	Convencional	Gás Hidrogênio
SO ₂	Convencional	Dióxido de Enxofre
CH ₄	Convencional	Metano
SO ₃	Convencional	Trióxido de Enxofre
NO ₂	Convencional	Dióxido de Nitrogênio
C ₃ H ₈	Convencional	Propano
C ₃ H ₆	Convencional	Propielno
C ₄ H ₁₀	Convencional	Butano
C ₄ H ₈	Convencional	Buteno
C ₅ H ₁₂	Convencional	Pentano
C ₂ H ₆	Convencional	Etano
NO	Convencional	Óxido nítrico
-	Não-Convencional	Coque
-	Não-Convencional	Cinzas

Foram utilizados componentes convencionais, os quais possuem fórmulas químicas bem definidas. As propriedades físico-químicas e o equilíbrio das fases fluidas para esses tipos de componentes são calculados por modelos termodinâmicos. Além disso, sólidos inertes convencionais também foram utilizados; estes não participam dos cálculos de equilíbrio, porém suas propriedades são calculadas através de regressões polinomiais. Por fim, as cinzas e o coque foram definidos como componentes sólidos não-convencionais.

O método termodinâmico utilizado foi o SOLIDS, indicado pelo Aspen Plus para processos pirometalúrgicos que operam à baixas pressões; este modelo calcula as propriedades termodinâmicas dos componentes na fase sólida através de polinômios, enquanto as propriedades da fase gasosa são calculadas a partir do modelo IDEAL, que considera os gases como ideais. As fases fluidas foram classificadas como MIXED, os sólidos convencionais como CISOLID e os sólidos não-convencionais como NCSOLID. Algumas premissas para o modelo foram assumidas:

1. A operação do forno ocorre em estado estacionário;
2. Foi considerado que o forno está em equilíbrio termodinâmico;
3. O forno foi dividido em seis zonas: secagem, aquecimento, pré-redução, reação principal, descarga da escória e oxidação;
4. Cada zona do forno foi simulada através do reator de Gibbs (RGibbs);
5. Considerou-se que o forno opera à pressão atmosférica (1 bar);

Como já foi citado anteriormente, o Aspen Plus dispõe de blocos pré-modelados. Na Tabela 4.2 encontram-se os blocos utilizados e suas finalidades no modelo.

Tabela 4.2 – Blocos utilizados na simulação

Rotina no Aspen Plus	Descrição
RGibbs	Minimiza a Energia Livre de Gibbs e simula as zonas do forno
RYield	Decompõe o coque (sólido não-convencional) em componentes convencionais
Splitter	Divide fluxos: arraste de finos e alimentação de gases para cada zona com o objetivo de simular a transferência de calor dos gases para os sólidos
Mixer	Combina duas ou mais correntes em uma só corrente
Flash	Separa a fase gasosa da fase sólida proveniente de cada zona reacional

4.3 Energia Livre de Gibbs

O equilíbrio termodinâmico é um estado onde as concentrações não mudam com o tempo [LIU et al., 2019]. Dessa forma, o forno Waelz foi simulado considerando a condição de equilíbrio através do método da minimização da energia livre de Gibbs nas zonas em que ele foi seccionado, como sugerido por Fröhling et al. [2013].

O reator “RGibbs” não necessita de cinética das reações; o cálculo da temperatura e composição das espécies químicas em cada zona é realizado através da minimização da energia livre de Gibbs, como foi citado anteriormente. A energia livre de Gibbs deve ser minimizada para atingir a condição de equilíbrio termodinâmico respeitando os balanços de massa e as estequiometrias das reações. O método leva em consideração a energia livre de Gibbs total, expressa pela Eq. 4.1 restrita à Eq. 4.2.

$$G_T = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i^0 + \sum_{i=1}^N n_i RT \ln(\alpha_i) \quad (4.1)$$

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} n_i = A_j \quad (4.2)$$

onde G_T é a energia livre de Gibbs total, “n” é o número de moles, μ_i^0 é o potencial químico padrão de uma espécie pura no estado de gás ideal, α_i é o coeficiente de atividade, a_{ij} é o número de átomos do “j”-ésimo elemento num mol da “i”-ésima espécie, A_j é o número total de átomos do “j”-ésimo elemento na mistura reacional, R é a constante dos gases ideais à uma dada temperatura T.

Desta forma, a energia livre de Gibbs de um sistema é minimizado através de um multiplicador de Lagrange como expresso pela Eq. 4.3:

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = \Delta G_{f,i}^0 + RT \ln(\alpha_i) + \sum_{j=1}^k \lambda_j a_{ij} = 0 \quad (4.3)$$

onde λ_j é o multiplicador de Lagrange, L é a função de Lagrange e $\Delta G_{f,i}^0$ é a Energia Livre de Gibbs Padrão.

4.4 Modelagem Fenomenológica

Na Figura 4.1 é possível observar o modelo fenomenológico desenvolvido para o forno Waelz no *software* Aspen Plus.

As correntes vermelhas representam os fluxos dos gases em contracorrente ao material sólido; a adição destas correntes aos RGibbs que simulam as zonas reacionais do forno representam as transferências de calor e massa ao longo das seções do forno. As vazões

dos gases de exaustão direcionadas para cada bloco foram determinadas empiricamente (por tentativa e erro) a fim de atender ao perfil de temperatura.

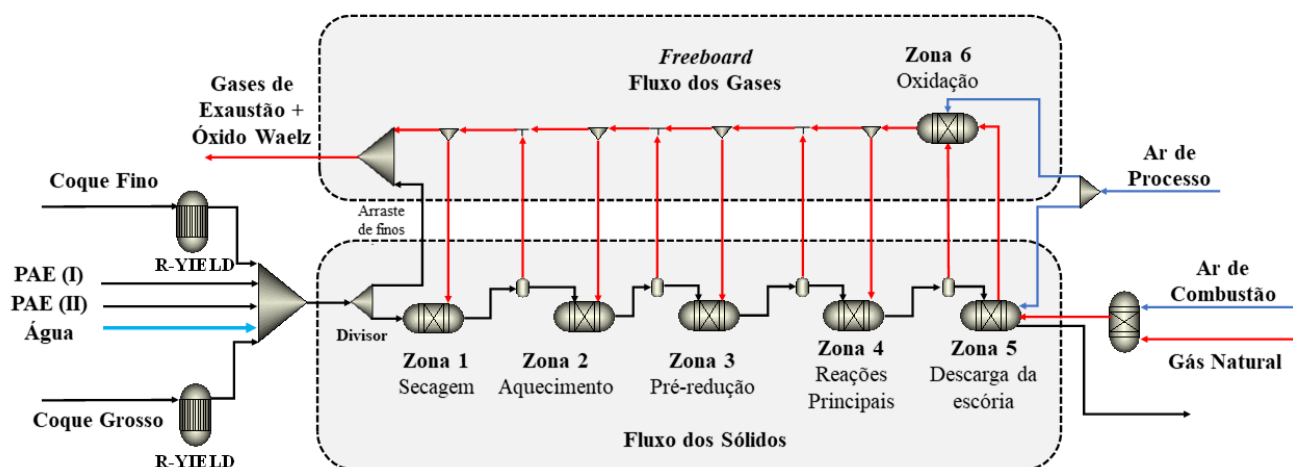


Figura 4.1 – Modelo do forno Waelz em Aspen Plus

Fonte: Autor

As correntes azuis representam as vazões de ar de processo e de combustão que alimentam oxigênio para o *freeboard*. Como não há medidas desta vazão na planta, o valor desta variável também foi determinado empiricamente ($42,700 \text{ Nm}^3/\text{h}$).

As correntes pretas representam o fluxo dos materiais sólidos, os quais estão em contracorrente aos gases de exaustão.

Uma mistura contendo PAE, coque e água é alimentada no forno Waelz; o coque foi alimentado para promover as reações carbotérmicas, enquanto a água foi adicionada para realizar a pelotização do particulado sólido.

Um bloco de divisão de fluxos (Divisor) foi adicionado para representar o arraste das partículas finas (que não foram aglomeradas pela adição de água) pela ação dos gases de exaustão; na planta industrial, essa recirculação dos finos é conhecida como *carry over*. O percentual de arraste em relação ao que fora alimentado também foi determinado empiricamente considerando a composição do óxido Waelz.

Duas fontes de PAE e de coque são alimentadas no forno; as fontes de coque são denominadas “coque fino” e “coque grosso”; a primeira contém um alto teor de material volátil e, portanto, é a fonte de carbono que inicia as reações de combustão e gera uma atmosfera redutora no *freeboard*, enquanto a segunda é responsável por ceder energia para o forno. Além disso, o tamanho das partículas (granulometria) é outro parâmetro que as diferencia. As informações sobre as fontes de PAE e de coque podem ser observadas através das Tabela 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 – Informações das fontes de PAE

Elemento	Tipo I	Tipo II
Zn (%kg)	23.9	17.8
Pb (%kg)	2.1	1.2
Fe (%kg)	33.4	41.0
SiO ₂ (%kg/kg)	3.1	3.6
CaO (%kg)	5.1	4.9
MgO (%kg)	2.1	1.8
Cd (%kg)	0.065	0.047
Al ₂ O ₃ (%kg)	0.3	0.6
C _{total} (%kg)	1.2	2.7
S _{total} (%kg)	0.02	0.01
Cl (%kg)	2.4	1.3
F (%kg)	1.07	0.91
Na (%kg)	0.8	0.4
K (%kg)	1.17	0.60
Umidade (%)	0.75	20.45
Vazão média (t/dia)	165	165
Temperatura (°C)	30	30

Tabela 4.4 – Informações das fontes de coque

Parâmetros	Coque Grosso	Coque Fino
	Análise Final	
Carbono (C)	91.39	85.1
Hidrogênio (H)	3.73	3.46
Nitrogênio (N)	2.56	2.32
Cloro (Cl)	0	0
Enxofre (S)	0.77	0.73
Oxigênio (O)	1.33	0.54
	Análise Aproximada	
Umidade total	0.75	0.80
Carbono Fixo (FC)	90.03	80.71
Material Volátil (MV)	9.75	11.44
Cinzas	0.22	7.85
Poder Calorífico Bruto - Úmido (kcal/kg)	8560	7904
Poder Calorífico Bruto - Seco (kcal/kg)	8625	7960
Tamanho das partículas (mm)	10 - 20	1 - 4
Vazão Média (t/h)	2.750 ± 0.15	0.41 ± 0.2
Temperatura (°C)	30	30

Como as medições realizadas na planta são em relação aos elementos químicos, a conversão destes elementos em espécies químicas tornou-se necessária, com o intuito de relacionar as medições expostas na Tabela 4.3 com as espécies apresentadas na Tabela

4.1. A conversão foi realizada através da Eq. 4.4 e ela foi utilizada inversamente para transformar os resultados obtidos pelo Aspen Plus para validação com os dados de planta.

$$x_{Me_xO_y}^{Aspen} = \frac{x_{Me_x}^{Planta}}{\left(\frac{MM_{Me_x}}{MM_{Me_xO_y}}\right)} \quad (4.4)$$

onde $x_{Me_xO_y}^{Aspen}$ é a composição da espécie química a ser inserida no Aspen Plus, que é calculada a partir de uma relação entre as massa molares do elemento químico (MM_{Me_x}) medido em planta com a massa molar da espécie química ($MM_{Me_xO_y}$) e a composição do elemento químico medido na planta ($x_{Me_x}^{Planta}$).

Como já foi citado, para as correntes de coque, definiu-se a presença de componentes não-convencionais. Uma vez que estes componentes não possuem fórmula química bem definida, utilizou-se as correlações HCOALGEN e DCOALIGT para calcular a entalpia e densidade destes compostos, respectivamente.

Um reator de rendimento (RYield) foi utilizado para associar as propriedades do coque com as de componentes convencionais, como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e carbono, decompondo-o. As Eq. 4.5 a 4.12 foram implementadas no *Calculator* do Aspen Plus para promover a decomposição das fontes de coque.

$$ASH = (1 - PROX(1)/100) * ULT(1)/100 \quad (4.5)$$

$$C = (1 - PROX(1)/100) * ULT(2)/100 \quad (4.6)$$

$$H_2 = (1 - PROX(1)/100) * ULT(3)/100 \quad (4.7)$$

$$N_2 = (1 - PROX(1)/100) * ULT(4)/100 \quad (4.8)$$

$$Cl = (1 - PROX(1)/100) * ULT(5)/100 \quad (4.9)$$

$$S = (1 - PROX(1)/100) * ULT(6)/100 \quad (4.10)$$

$$O_2 = (1 - PROX(1)/100) * ULT(7)/100 \quad (4.11)$$

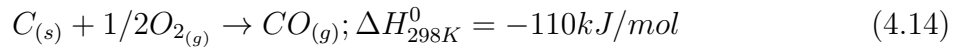
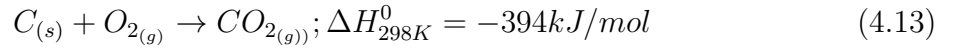
$$H_2O = (PROX(1)/100) \quad (4.12)$$

Onde PROX(1) é o teor de umidade do coque referente ao primeiro atributo da análise aproximada (PROXANAL) do Aspen Plus e os termos ULT(1), ULT(2), ULT(3), ULT(4), ULT(5), ULT(6) e ULT(7) são os atributos da análise final (ULTANAL) que correspondem ao teor de cinzas, carbono, hidrogênio, nitrogênio, cloro, enxofre e oxigênio, respectivamente; estes cálculos foram realizados considerando a premissa de base seca.

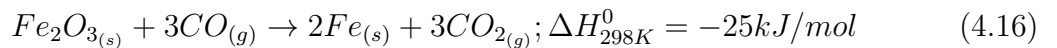
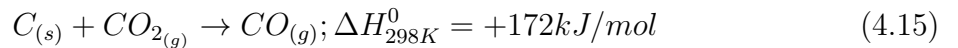
As duas fontes de PAE foram classificadas de acordo com a sua umidade, que variam de 0.75% (Tipo I) a 20% (Tipo II). Essas duas fontes de coque são misturadas para minimizar o consumo energético na zona de secagem do forno Waelz. A alimentação total para este estudo de caso foi igual a 330 t/dia e 76 t/dia para o PAE e coque, respectivamente, o que resultou numa produção aproximada de 103 t/dia de óxido Waelz com uma taxa de recuperação de zinco de 92.0%.

A Zona 1 exposta na Figura 4.1 representa a zona de secagem do material sólido e sua etapa de pré-aquecimento. A temperatura nesta seção pode variar de 25°C a 200°C.

A Zona 2 representa a etapa de aquecimento do material sólido através da troca térmica que ocorre em contracorrente com os gases de exaustão. É nesta etapa em que acontece o início das reações de combustão (gerando CO e CO₂) e a temperatura pode variar de 200 a 700°C. As reações que representam a Zona 2 são dadas pelas Eq. 4.13 e Eq. 4.14:



A Zona 3 é tida como a etapa de pré-redução, ou seja, antecede a etapa de redução (principais reações do forno Waelz). É nesta etapa em que há uma predominância no consumo de carbono para a formação de CO devido a baixa disponibilidade de oxigênio (aproximadamente de 3 a 4% vol.). Nesta etapa há também a redução de óxidos de ferro. A temperatura nessa zona pode variar entre 700 a 1,000°C. A formação do CO nesta etapa é conhecida como reação de Boudouard [TANGSTAD et al., 2018], representada pela Eq. 4.15, enquanto a redução do ferro é representada pela Eq. 4.16:

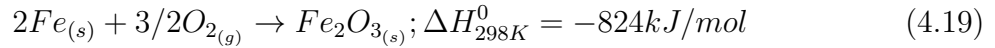
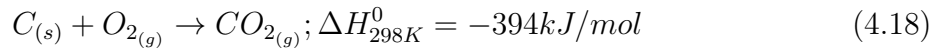


Para simular a ineficiência das reações de combustão devido a limitações físicas do forno Waelz, um percentual do carbono foi empiricamente inertizado nesta zona para reproduzir o teor de carbono na escória para o caso base. Isso será discutido posteriormente.

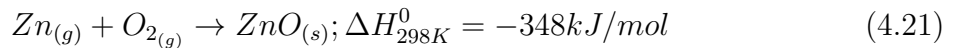
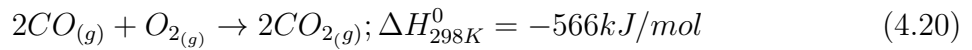
A Zona 4 representa o estágio onde ocorrem as principais reações. Nesta etapa há a predominância de CO em relação ao CO₂ e, portanto, é onde ocorre a maior taxa de geração de vapores de Zn devido a redução do ZnO, como indicado pela Eq. 4.17. Nesta zona, inicia-se também a volatilização de halogênios, como o PbCl₂. A temperatura nesta zona pode variar entre 1,000 a 1,300°C.



A Zona 5 representa a zona de formação da escória, onde há a injeção de ar (de acordo com a técnica (SDHL) para provocar a formação do CO₂ pela combustão do coque residual. Ao mesmo tempo, o ferro presente no material sólido é reoxidado, liberando energia para esta zona. Também há a volatilização dos outros halogênios (NaCl e KCl). As reações que representam a Zona 5 são apresentadas pelas Eq. 4.18 e Eq. 4.19:



A Zona 6 representa a etapa de oxidação dos vapores de Zn e caracteriza o *freeboard*, onde as reações acontecem na fase gasosa, como descrito pelas Eq. 4.20 e Eq. 4.21:



Um RGibbs foi utilizado próximo à Zona 5 para simular um queimador de gás natural que é utilizado esporadicamente na planta para auxiliar no controle de temperatura da Zona 5 e mantê-la próxima a 1,000°C. A composição do gás natural está exposto na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Composição do gás natural

Espécie Química	Composição (%mol)
N ₂	0.67
CO ₂	1.1
H ₂ O	0.44
CH ₄	88.67
C ₃ H ₈	2.14
C ₄ H ₁₀	0.74
C ₂ H ₆	6.24

4.5 Considerações Finais

Este capítulo abordou a modelagem fenomenológica do forno Waelz no Aspen Plus. Foi discutido a respeito da escolha do *software*, das premissas adotadas (que incluem os componentes químicos e os blocos pré-modelados do Aspen Plus) e da Energia Livre de Gibbs (utilizada para calcular as composições e temperatura nas zonas reacionais do forno Waelz). Por fim, foi apresentado o detalhamento da modelagem e as particularidades da planta utilizada como estudo de caso, tais como vazões, temperaturas e composições.

No próximo capítulo será apresentado a validação do modelo fenomenológico em relação aos dados de planta e os principais resultados obtidos a partir das análises de sensibilidade conduzidas com o modelo finalizado.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo será apresentado inicialmente a validação estatística para os resultados obtidos pelo modelo do forno Waelz no Aspen Plus. Em seguida, será realizada uma análise de sensibilidade para modificações de variáveis que impactam diretamente sobre a recuperação de zinco para o cenário em que não há modificação estrutural do forno Waelz. Por fim, dois últimos cenários são analisados: alimentação direta do lodo da ETEI (sem o processo de secagem) e a alimentação do lodo após o processo de secagem pela integração térmica com a escória Waelz.

5.1 Validação Estatística

As respostas obtidas pelo modelo consistiram no perfil de temperatura do forno e das composições dos produtos principais (óxido Waelz e escória Waelz). A Tabela 5.1 apresenta a comparação entre os dados de planta e os resultados simulados para o caso base; os limites para essas variáveis foram determinados considerando um intervalo de confiança de 95% para um período de quatro meses de operação.

Tabela 5.1 – Validação estatística dos resultados

Elementos	Óxido Waelz			Escória Waelz		
	Aspen Plus (%)	Planta (%)	Erro Médio (%)	Aspen Plus (%)	Planta (%)	Erro Médio (%)
Zn	58.77	57.83 ± 3.8	1.63	2.27	2.07 ± 1.8	9.45
Pb	3.78	3.98 ± 1.3	4.98	0.039	0.040 ± 0.040	1.32
Fe	4.56	4.59 ± 1.6	0.66	50.55	56.81 ± 7.0	11.02
SiO ₂	0.62	-	-	6.84	7.37 ± 2.3	10.15
CaO	0.86	0.94 ± 0.6	8.98	9.49	8.88 ± 3.3	6.78
MgO	0.49	0.46 ± 0.1	5.88	5.38	5.99 ± 1.4	7.19
C	2.8	-	-	0.96	0.92 ± 0.2	4.35
Cl	5.91	5.88 ± 1.3	0.63	-	-	-
F	0.55	0.61 ± 0.2	8.52	-	-	-
		Gases de Exaustão			Escória Waelz	
Temperatura (°C)	751.2	730.7 ± 80	2.80	1007.7	935.8 ± 90	7.68

O cenário apresentado pela Tabela 5.1 foi utilizado como base para as análises que

consistiram na inclusão dos sistemas de integração térmica e de secagem do lodo da ETEL. As composições expostas no caso base devem ser mantidas próximas às apresentadas na Tabela 5.1 para que não haja variações significativas na qualidade do produto de interesse - óxido Waelz.

Os desvios dos resultados do Aspen Plus em relação aos dados de planta estão associados a incertezas do modelo devido a variabilidade inerente ao processo. A maior discrepância foi observada no teor de ferro na escória (aproximadamente 11.0%). Do ponto de vista numérico, como os resultados permaneceram dentro do intervalo de confiança de 95%, os erros foram considerados aceitáveis e não impactaram negativamente nas análises que serão realizadas posteriormente.

5.2 Análise de Sensibilidade - Avaliação de Diferentes Cenários Operacionais

Para avaliar o comportamento operacional do forno Waelz, as vazões de coque grosso e de ar de processo foram escolhidas como variáveis manipuladas por serem responsáveis pelo perfil térmico do forno e pelas reações de redução e, conseqüentemente, a recuperação de zinco. Essas variáveis também são comumente manipuladas na planta industrial.

Antrekowitsch et al. [2014] afirmaram que os fornos Waelz operam comumente com quantidades de coque em excesso. De acordo com [BEYZAVI; MATTICH, 2000], na planta TSU em Taiwan, o teor de carbono na escória é aproximadamente 11.0%, o que representa 40% de toda a energia inserida no forno oriunda do coque na alimentação. Desta forma, esta estratégia apresenta a desvantagem de desperdício deste insumo, visto que este é perdido na escória.

A partir da Figura 5.1, é observado que a vazão de coque grosso é diretamente proporcional ao teor de carbono na escória, ou seja, o carbono não-reagido no forno Waelz oriundo da alimentação de coque; através dessa análise é possível perceber que quanto maior é a vazão de coque grosso, maior será a sua perda.

Como discutido no Capítulo 4, uma quantidade de carbono foi inertizada empiricamente na Zona 3 para reproduzir o teor de carbono não-reagido que é medido na escória para o caso base. Portanto, para a faixa de ar de processo analisada, pode ser observado que quanto maior esta vazão, maior será o teor de carbono na escória. Isso pode ser explicado pelo fato de que o O_2 presente no ar não irá reagir com o carbono inerte, mas isto tem impacto direto sobre a recuperação de zinco, como expresso pela Eq. 4.21, ou seja, se o teor de carbono aumentar, o teor de zinco na escória tende a diminuir.

A recuperação de zinco é tida como o principal parâmetro para avaliar a eficiência do forno Waelz e pode ser calculada através das composições no PAE e na escória Waelz.

Na Figura 5.2, o comportamento desta variável com base na manipulação na vazão de coque grosso e de ar de processo pode ser observado.

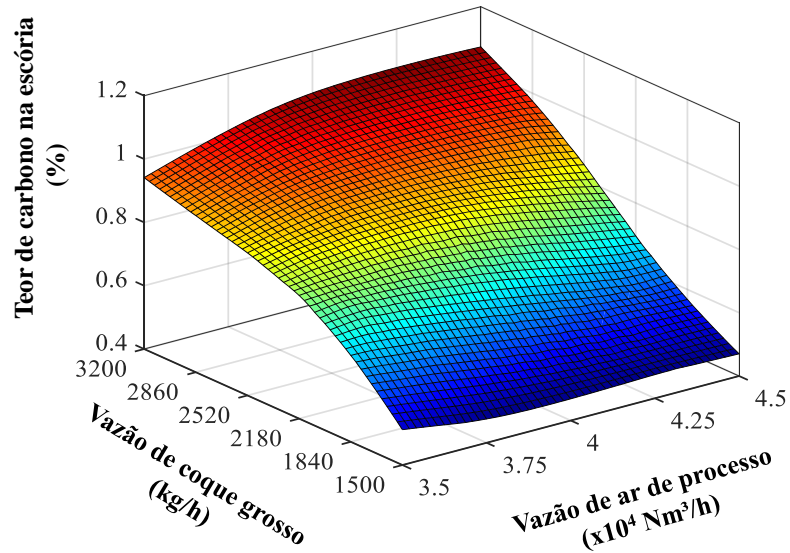


Figura 5.1 – Efeito das vazões de coque grosso e de ar de processo sobre o teor de carbono na escória

Fonte: Autor

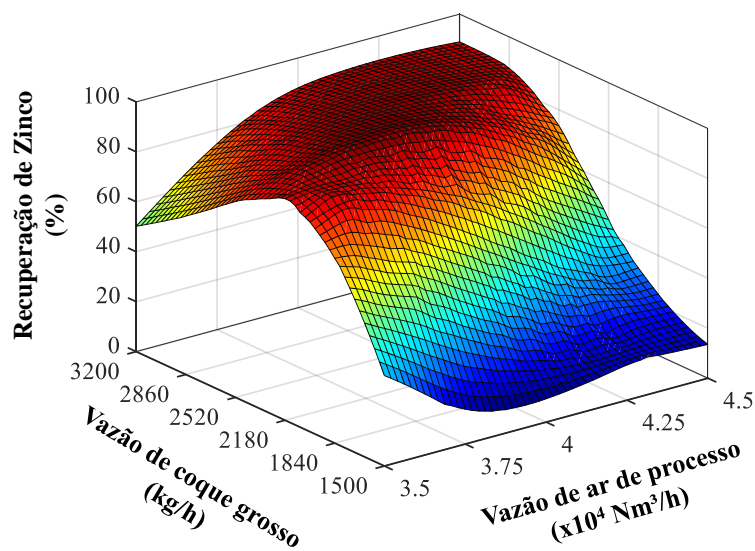


Figura 5.2 – Efeito das vazões de coque grosso e de ar de processo sobre a recuperação de zinco

Fonte: Autor

É notado pela Figura 5.2 que a recuperação de zinco aumentou proporcionalmente

ao aumento simultâneo das vazões de coque grosso e de ar de processo até um certo ponto e, acima deste valor, a tendência é revertida. A mudança na inclinação da superfície de resposta pode ser explicada pela taxa de produção de CO no interior do forno. A medição dos níveis tanto de CO quanto de CO₂ geralmente são realizadas através de analisadores físicos na saída do forno referente a corrente dos gases de exaustão. De acordo com informações da planta, ambas as composições são, aproximadamente, 5.0%vol.

A Figura 5.3 mostra a taxa de produção de CO como uma função das vazões de coque grosso e de ar de processo. Quando ambas as vazões são baixas, uma baixa produção de CO foi observada; dado isto, a energia total produzida no forno e os níveis de CO não foram suficientes para promover a reação de redução do zinco, como mostrado na Figura 5.2. Para altas vazões de coque grosso e de ar de processo, a taxa de produção de CO foi maior. Neste cenário, a liberação de energia oriunda da combustão do coque foi reduzida (indicando uma combustão incompleta), que impactou na redução do perfil de temperatura do forno e, conseqüentemente, numa menor recuperação de zinco.

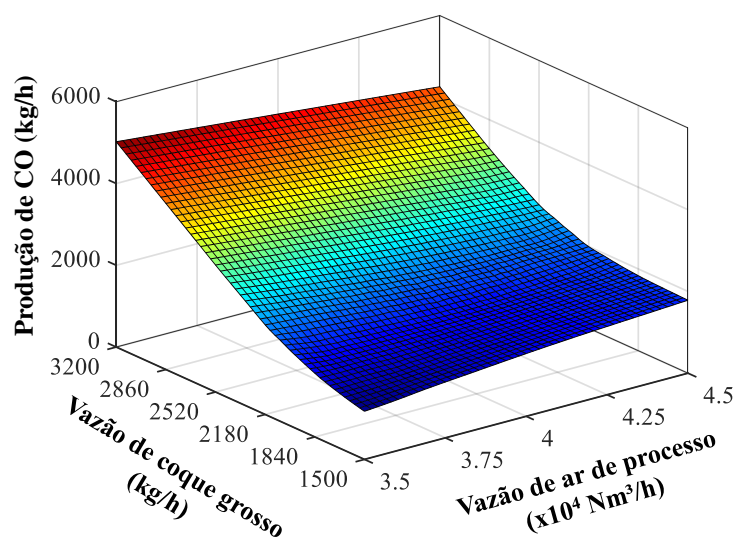


Figura 5.3 – Efeito das vazões de coque grosso e de ar de processo sobre a produção de CO

Fonte: Autor

Uma análise dos resultados indicaram a existência de um possível modificação nas variáveis para obter uma maior recuperação de zinco com um menor consumo específico possível. O cenário otimizado corresponde a uma vazão de coque grosso igual a 2,180 kg/h e uma vazão de ar de processo igual a 39,000 Nm³/h, que correspondem a uma recuperação de zinco igual a 98.3%. Dessa forma, levando em consideração o caso base, uma redução de 20.7% na vazão de coque grosso e um aumento de 6.2% na recuperação de zinco foram

alcançadas.

5.3 Reuso do Lodo da ETEI

Neste tópico, dois cenários serão analisados no que diz respeito à alimentação do lodo da ETEI: com e sem o processo de secagem.

5.3.1 Alimentação direta do lodo da ETEI

O objetivo dessa análise foi avaliar o efeito do reuso lodo da ETEI, que possui um teor de zinco igual a 12.5%(kg) e uma umidade igual a 65%. Aproximadamente 1 t/h de lodo (em base seca) é gerado pelo processo produtivo do zinco na planta utilizada como estudo de caso e este lodo é armazenado em barragens de rejeito. O lodo representa cerca de 15% de todo o resíduo acumulado nas barragens.

Na Figura 5.4 encontra-se o perfil de recuperação de zinco para o cenário de alimentação direta do lodo da ETEI.

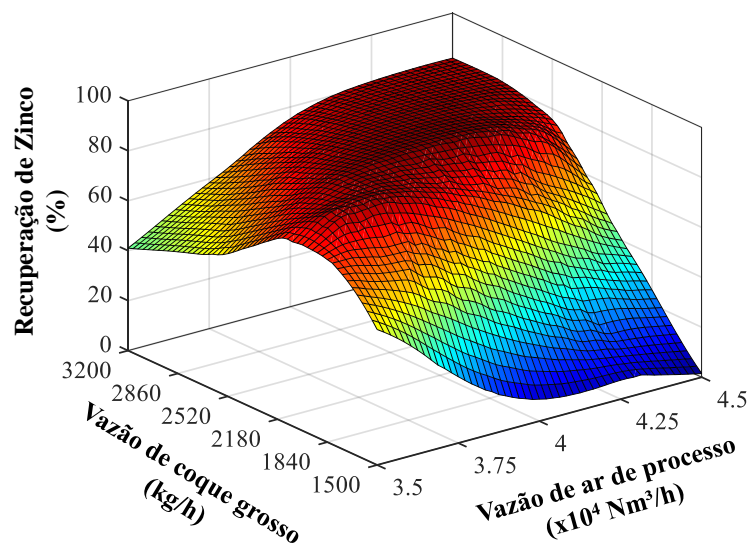


Figura 5.4 – Efeito das vazões de coque grosso e de ar de processo sobre a recuperação de zinco para o cenário de alimentação direta do lodo da ETEI

Fonte: Autor

Embora o comportamento seja semelhante ao observado na Figura 5.2, a recuperação máxima de zinco para este cenário foi igual a 89%, que é ainda menor que a do caso base (92%). Isso ocorreu pelo fato de que a energia gerada pelas reações de combustão do coque não foram suficientes para vaporizar a água presente no lodo e, ao mesmo tempo, realizar as reações de redução do zinco na mesma proporção à observada no caso base.

Desta forma, ainda na combinação ótima referente as vazões de coque grosso e de ar de processo, este cenário não é viável por reduzir a recuperação de zinco.

5.3.2 Alimentação do lodo da ETEI após a secagem

Uma outra alternativa para realizar a alimentação do lodo da ETEI no forno Waelz é através de investimentos de capital (CAPEX) para realizar a modificação estrutural do forno. Até então, não há trabalhos publicados na literatura consultada que avaliaram a modificação estrutural do forno Waelz, ou seja, a sugestão de uma integração térmica para o reaproveitamento do calor da escória para secar o lodo da ETEI. Embora seja requerido investimento de capital neste cenário, essa alternativa é sustentável pelo fato de reduzir a quantidade acumulada deste lodo.

Nesta Dissertação de Mestrado, a integração térmica foi realizada por meio de um sistema de resfriamento inspirado no processo produtivo do clínquer, onde o produto é descarregado num resfriador do tipo grelha e sua temperatura é reduzida via contato direto com ar de resfriamento a 25°C. Portanto, a temperatura da escória na saída do resfriador foi fixada em 120°C, como sugerido por Atmaca e Yumrutaş [2015] e Redjeb, Kaabeche-djerafi e Saouli [2019] em seus trabalhos de recuperação de energia em indústrias de cimento.

A vazão de ar de resfriamento foi uma variável manipulada para atingir a restrição de temperatura de 120°C. Uma vez que a energia da escória foi absorvida pelo ar de resfriamento, este ar é direcionado para o sistema de secagem, localizado à jusante do forno Waelz.

O ar aquecido com a energia oriunda da escória foi responsável por remover a água do lodo da ETEI por contato direto. Esta estratégia auxilia na redução da energia necessária proveniente da combustão do coque na zona de secagem.

A Figura 5.5 apresenta o fluxograma do forno Waelz com as modificações mencionadas acima. O resfriador grelha e o secador foram simulados através das rotinas *HeatX* e *Dryer* do Aspen Plus, respectivamente.

O módulo *Contact Dryer* foi utilizado para o secador, no qual foi necessário inserir a área de troca térmica entre o material sólido e gasoso, além de incluir o coeficiente global de transferência de calor (U). O valor de 50 W/m²K foi utilizado para o U , visto que ele está na faixa de valores aceitáveis (30 - 90 W/m²K) para secadores por contato que são influenciados pela velocidade de rotação e vazão de ar [HALL, 1988].

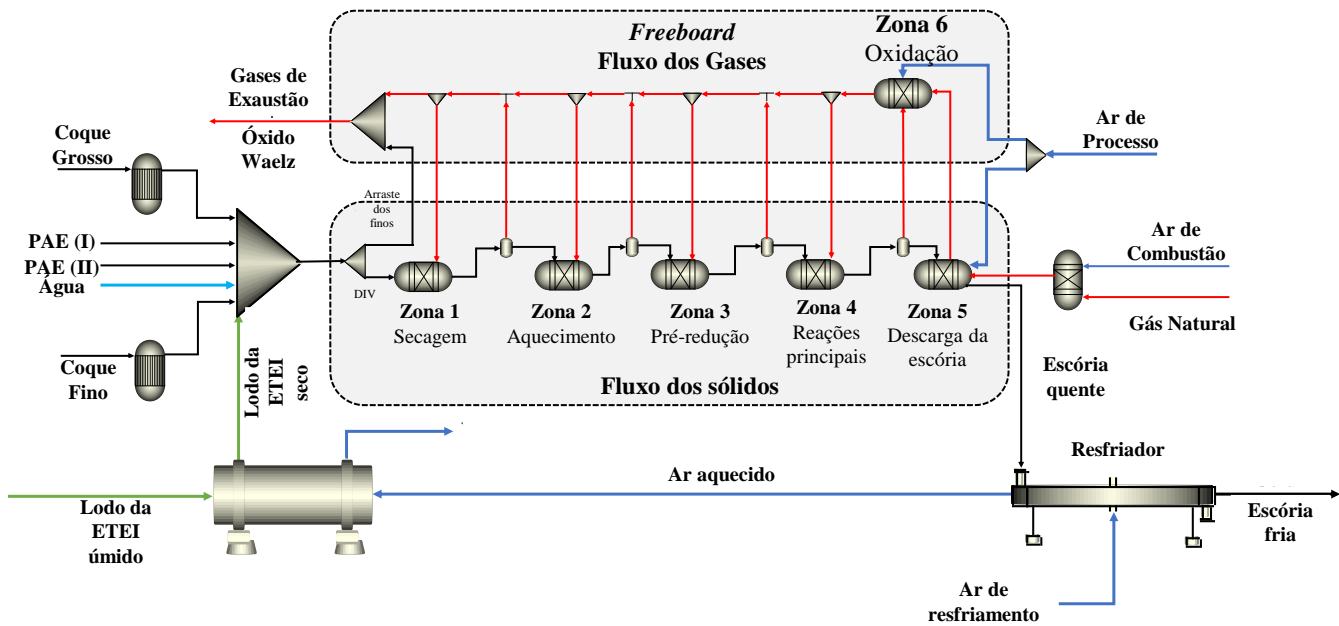


Figura 5.5 – Fluxograma do forno Waelz modificado

Fonte: Autor

Para analisar a sensibilidade do processo com a inclusão dos sistemas de integração térmica e de secagem do lodo, a vazão de ar de resfriamento e da área de secagem foram variadas. A Tabela 5.2 apresenta os intervalos de análise para estas variáveis.

Tabela 5.2 – Intervalo das variáveis para o cenário de modificação do forno Waelz

Variável manipulada	Limite Inferior	Limite Superior	Incremento
Vazão de ar de resfriamento (Nm ³ /h)	1,000	20,000	1,000
Área de secagem (m ²)	30	90	20

Foi observado que o comportamento do processo foi similar ao cenário exposto no Tópico 5.2 para diferentes vazões de coque grosso e ar de processo. Portanto, os valores ótimos obtidos anteriormente de 2,180 kg/h e 39,000 Nm³/h para vazão de coque grosso e ar de processo, respectivamente, foram mantidos fixos nesta análise. Com estes valores fixados, as análises neste tópico consistiram em avaliar a influência dos sistemas de integração térmica e secagem, ou seja, a vazão de ar de resfriamento da escória e a área de secagem, respectivamente, sobre o processo.

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam o impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a temperatura da escória na saída do resfriador grelha e sobre a área de troca térmica do resfriador, respectivamente.

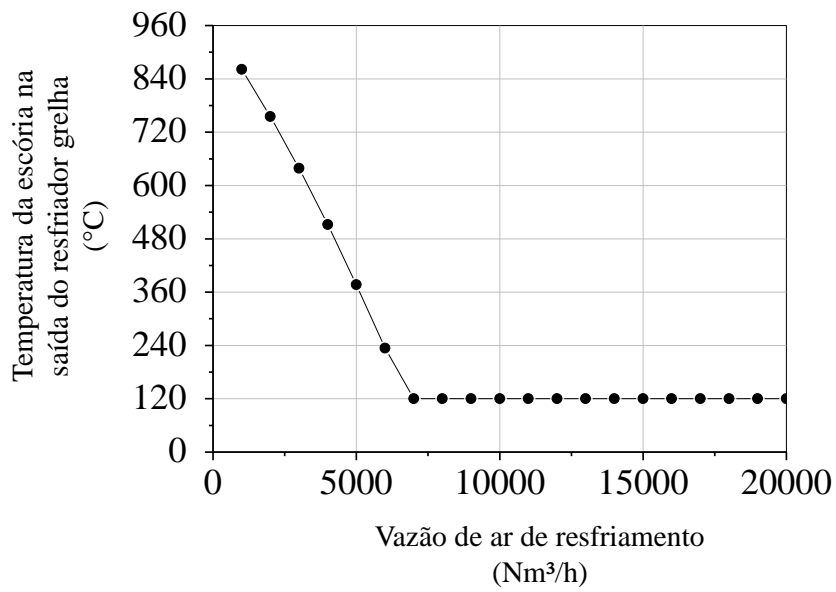


Figura 5.6 – Efeito da vazão de ar de resfriamento sobre a temperatura da escória na saída do resfriador grelha

Fonte: Autor

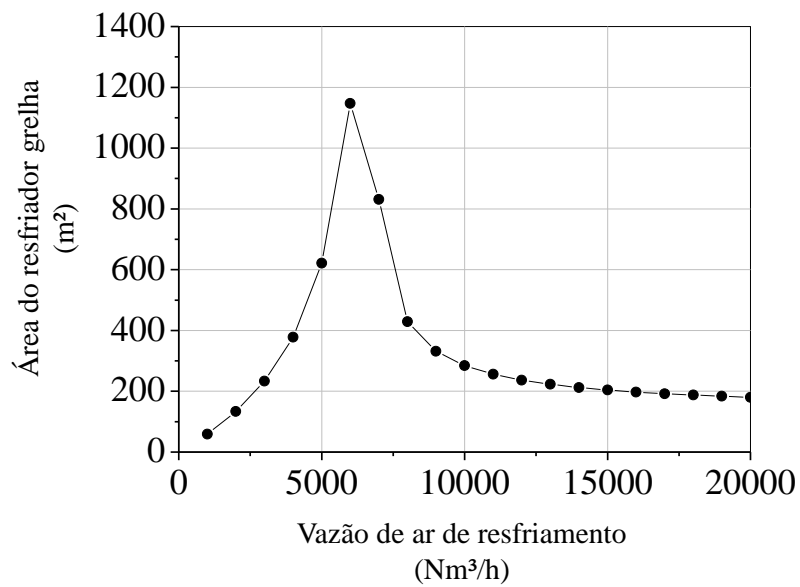


Figura 5.7 – Efeito da vazão de ar de resfriamento sobre a área do resfriador grelha

Fonte: Autor

Foi possível perceber que a vazão de ar de resfriamento mínima para atingir a restrição de temperatura de 120°C (vide Figura 5.6) foi igual a 7.000 Nm³/h. Uma vez

que esta restrição foi atingida, a área de troca térmica decresceu com o aumento da vazão de ar de resfriamento e permaneceu praticamente constante a partir de 12,000 Nm³/h.

A Figura 5.8 apresenta a energia absorvida pelo ar de resfriamento e, reforçando a análise apresentada na Figura 5.6, a vazão de ar de resfriamento referente a 7,000 Nm³/h foi o valor mínimo necessário para atingir a máxima absorção de energia (aproximadamente 9×10⁶ kJ/h) e alcançar a restrição de temperatura da escória igual a 120°C na saída do resfriador grelha.

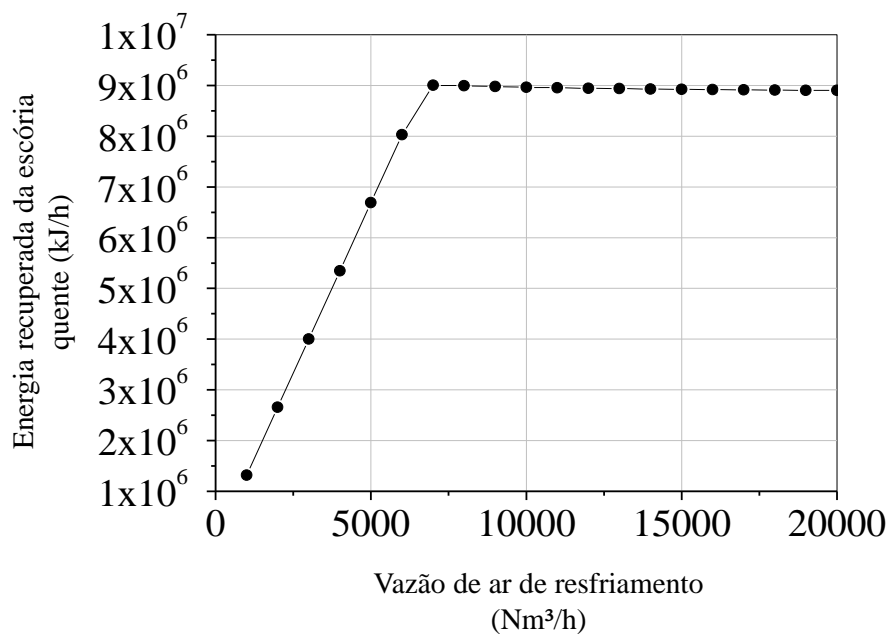


Figura 5.8 – Impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a recuperação de energia da escória

Fonte: Autor

Embora o valor de 7,000 Nm³/h seja o mínimo para atingir as restrições no resfriador grelha, a área de troca térmica para este cenário foi a maior possível (aproximadamente 1,200 m²), como observado na Figura 5.7. Portanto, foi necessário avaliar simultaneamente o efeito da vazão de ar de resfriamento e a área do secador sobre o forno Waelz.

O ar aquecido (referente ao ar de resfriamento que absorveu a energia da escória) proveniente do sistema de integração térmica foi direcionado para o secador, onde a entalpia deste ar foi utilizada para remover a umidade do lodo da ETEI. As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam o efeito da vazão de ar aquecido sobre o perfil de umidade e de temperatura do lodo da ETEI na saída do secador grelha, respectivamente, para diferentes áreas de secagem.

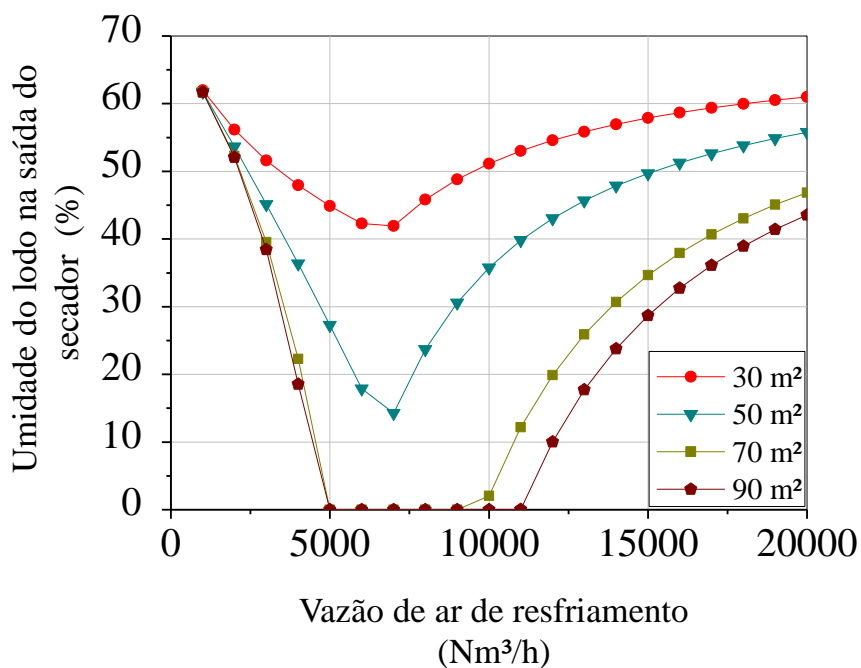


Figura 5.9 – Efeito da vazão de ar de resfriamento sobre a umidade do lodo da ETEI na saída do secador para diferentes áreas de secagem

Fonte: Autor

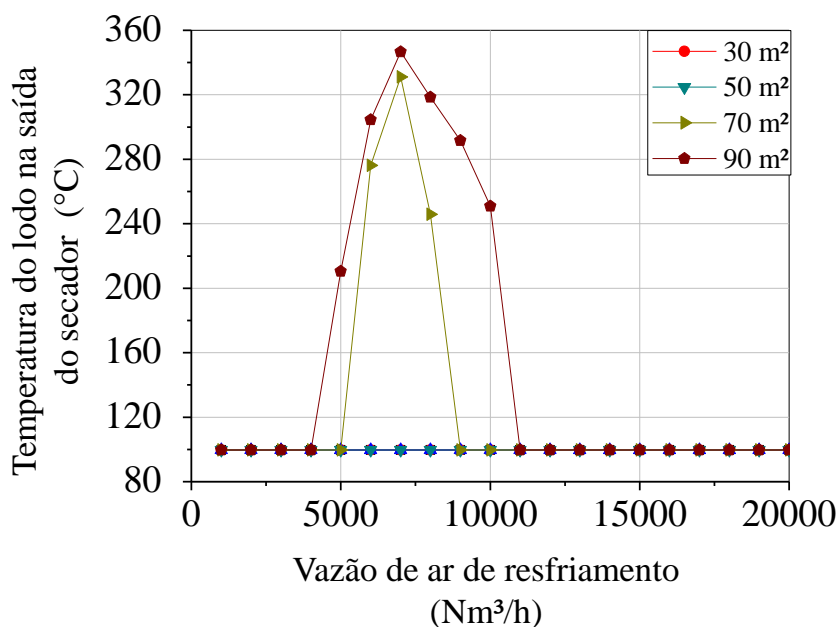


Figura 5.10 – Efeito da vazão de ar de resfriamento sobre a temperatura do lodo da ETEI na saída do secador para diferentes áreas de secagem

Fonte: Autor

É possível observar pela Figura 5.9 que quanto maior a área de secagem, maior foi

a remoção da umidade do lodo da ETEI. Entretanto, também foi possível perceber um limite operacional em termos da vazão de ar de resfriamento. Para a faixa de 5,000 Nm³/h até 10,000 Nm³/h, a remoção de umidade foi praticamente igual a 100% para as áreas de 70 m² e 90 m².

A Figura 5.10 apresenta a variação da temperatura do lodo na saída do secador, que apresentou uma tendência de crescimento com o aumento da vazão de ar de resfriamento até o valor de 7,000 Nm³/h; acima deste valor, a temperatura de saída do secador decresceu. Isso pode ser explicado pelo fato de que há um limite na transferência de calor para o lodo da ETEI devido a diferença de temperatura entre as correntes sólida e gasosa. De fato, quanto maior a vazão de ar de resfriamento, menor é a sua temperatura e, conseqüentemente, menor é a taxa de transferência de calor para o lodo da ETEI.

A Figura 5.11 apresenta a variação da temperatura do ar alimentado no secador. Essa variável apresentou um impacto direto na temperatura do lodo alimentado no forno (como pôde ser observado através da Figura 5.10) pelo fato de que além de promover a remoção da umidade, houve também o aquecimento do material sólido dependendo da diferença de temperatura entre as correntes de alimentação do lodo da ETEI e de ar aquecido, como discutido anteriormente.

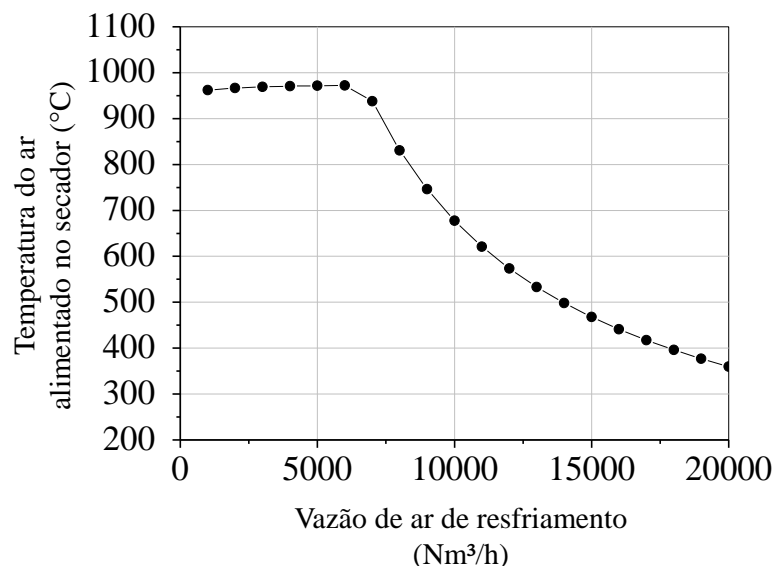


Figura 5.11 – Impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a sua temperatura

Fonte: Autor

Analisando o comportamento do forno Waelz, a Figura 5.12 mostra que o impacto das variáveis independentes sobre a temperatura da zona de secagem (Zona 1) foi significativo (com uma variação máxima de até 200°C aproximadamente) dependendo da combinação

entre estas variáveis, enquanto para a zona de formação da escória (Zona 5), o impacto foi insignificante do ponto de vista operacional, como mostrado na Figura 5.13. A influência relevante na Zona 1 se deve à temperatura do lodo que é alimentado no forno, como mostrado na Figura 5.10 e discutido anteriormente.

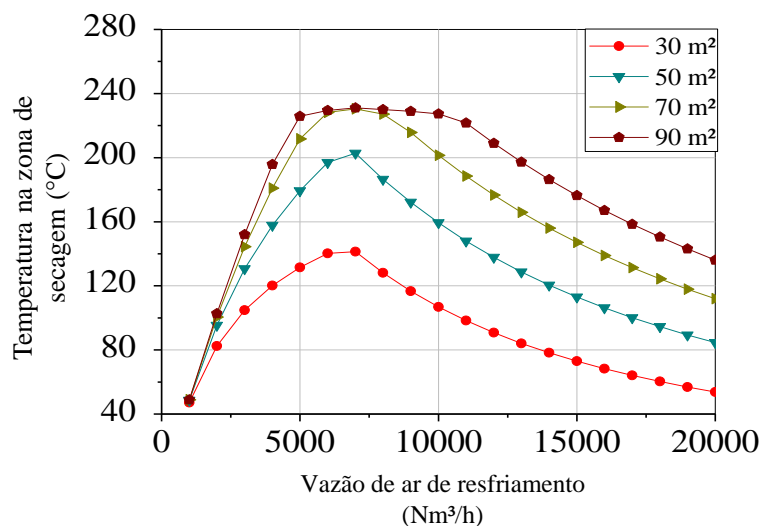


Figura 5.12 – Impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a temperatura da Zona 1 no forno Waelz para diferentes áreas de secagem

Fonte: Autor

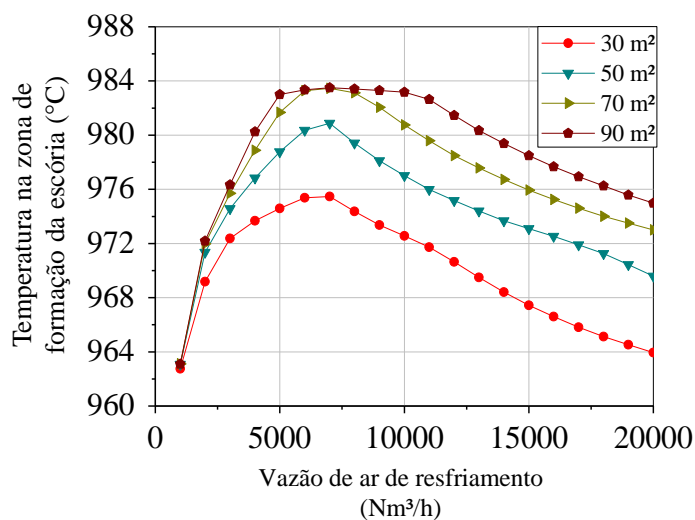


Figura 5.13 – Impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a temperatura da Zona 5 no forno Waelz para diferentes áreas de secagem

Fonte: Autor

As análises discutidas demonstraram a presença de um ponto operacional ótimo para

a vazão de ar de resfriamento e área do secador. Uma vez que a área foi determinada, existe uma faixa operacional de vazão de ar de resfriamento para atingir condições semelhantes do ponto de vista técnico. Entretanto, para finalizar as análises, observou-se o impacto desta combinação sobre a recuperação de zinco com o intuito de investigar a eficiência das modificações estruturais propostas neste trabalho.

É importante enfatizar que estas análises foram realizadas com o intuito de se determinar um cenário em que há a máxima recuperação de zinco, enquanto as áreas do resfriador e do secador devem ser as menores possíveis para minimizar os custos com investimento (CAPEX). A Figura 5.14 apresenta o perfil de recuperação de zinco a partir das variações na vazão de ar de resfriamento e área de secagem.

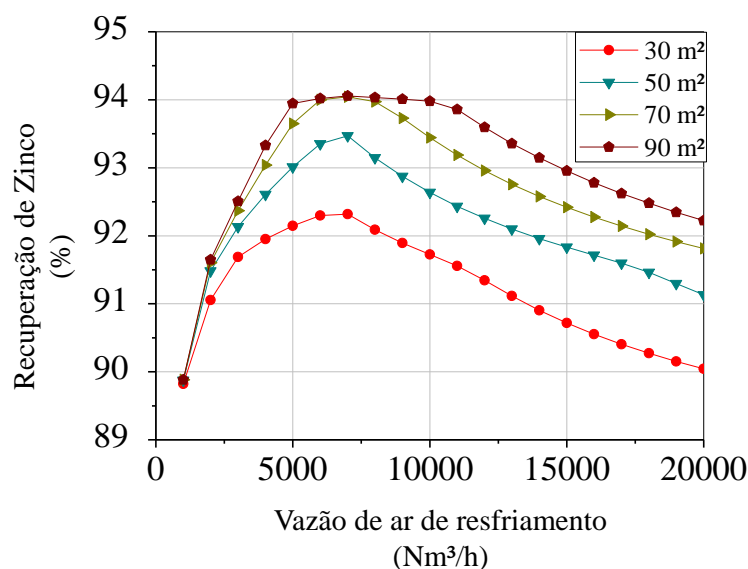


Figura 5.14 – Impacto da vazão de ar de resfriamento sobre a recuperação de zinco para diferentes áreas de secagem

Fonte: Autor

Através das análises, percebeu-se um *tradeoff* entre a vazão de ar de resfriamento e a área de secagem e estes impactaram diretamente na performance do forno Waelz. Por exemplo, para a área de 90 m², a faixa operacional para se atingir uma recuperação de zinco igual a 94% foi de 5,000 Nm³/h até 10,000 Nm³/h. Já para a área de 70 m², essa faixa é ainda menor (de 6,000 Nm³/h a 8,000 Nm³/h). Entretanto, a partir das análises anteriores, o valor mínimo para se atender as restrições de troca térmica foi igual a 7,000 Nm³/h. Porém, este valor corresponde à maior área de troca térmica. Portanto, o valor mais indicado para a vazão de ar de resfriamento é igual a 10,000 Nm³/h; para permanecer com uma recuperação de 94%, a área de secagem deve ser igual a 90 m².

A Tabela 5.3 mostra os resultados para os cenários avaliados em relação à máxima

recuperação de zinco. Como a vazão de coque grosso foi fixada em 2,180 kg/h para todos os casos, esse valor representa um potencial máximo de redução de 20.7% no consumo de coque para todos os cenários avaliados.

Tabela 5.3 – Comparação entre os cenários avaliados

Cenário	Vazão de coque grosso (kg/h)	Área de secagem (m ²)	Vazão de Ar de Resfriamento (Nm ³ /h)	Área do resfriador grelha (m ²)	Recuperação de Zinco (%)
Base	2750	-	-	-	92.0
1 - OPEX	2180	-	-	-	98.3
2 - OPEX	2180	-	-	-	89.0
3 - CAPEX	2180	90	10,000	285	94.0

O Cenário 1 (sem investimento de capital - OPEX) apresentou a maior recuperação de zinco (98.3%), que correspondeu a um aumento de 6.2% na produção. A análise desse cenário revelou a vantagem de modificações operacionais sem investimento de capital e revelou a importância das vazões de ar de processo e de coque grosso na performance do forno Waelz.

O Cenário 2 (OPEX) considerou a alimentação direta do lodo da ETEI no forno Waelz. Este cenário apresentou a menor taxa de recuperação de zinco (89%), a qual correspondeu como sendo o melhor valor para este cenário. Do ponto de vista operacional, essa alternativa não foi considerada viável devido às mudanças que ela pode causar no perfil de temperatura do forno, impactando negativamente na recuperação de zinco.

O Cenário 3 referiu-se aos resultados obtidos a partir de investimento de capital (CAPEX). Esse cenário foi caracterizado pelas modificações estruturais no processo Waelz a partir da inclusão de um sistema de integração térmica a partir da recuperação da energia da escória e um sistema de secagem para o lodo da ETEI que utiliza a entalpia da escória para remoção da umidade do lodo, promovendo seu reuso inteligente deste resíduo oriundo do processo produtivo de zinco (RLE). Além disso, este cenário se mostrou capaz de reduzir o acúmulo do lodo da ETEI em 1,100 t/ano por t/h de lodo tratada no forno Waelz e também representou um aumento na produção de zinco de até 1,300 t/ano (devido ao aumento na recuperação de 92% para 94%). Por fim, este cenário é caracterizado por ser sustentável do ponto de vista ambiental e econômico.

5.4 Considerações Finais

Este capítulo apresentou os principais resultados obtidos através da modelagem fenomenológica do forno Waelz no *software* Aspen Plus, desde a validação estatística

até a avaliação dos cenários por meio de análises de sensibilidade e indicação de pontos operacionais que resultam na máxima recuperação de zinco.

No próximo capítulo serão apresentadas as conclusões deste trabalho e sugestões para possíveis trabalhos futuros.

Capítulo 6

Conclusão

O Forno Waelz é uma tecnologia atrativa devido a sua capacidade em processar resíduos perigosos e prejudiciais ao meio ambiente, como o PAE, além de ser uma alternativa eficiente para aumentar a sustentabilidade de plantas produtoras de zinco.

Baseado no modelo desenvolvido e validado de um forno Waelz, este trabalho analisou a sensibilidade do processo a partir da manipulação das vazões de coque grosso e de ar de processo e as identificou como variáveis fundamentais para uma operação mais eficaz do forno. Além disso, esse estudo verificou um cenário operacional ótimo que impactou no aumento da recuperação de zinco.

No que diz respeito ao lodo gerado pelas plantas produtoras de zinco nas estações de tratamentos de efluentes industriais, a alimentação deste lodo diretamente no forno Waelz não é uma prática vantajosa devido ao seu alto teor de umidade; esta análise levou à sugestão de modificações operacionais no processo Waelz para proporcionar a secagem deste lodo. Para tanto, foi proposto um sistema de integração térmica que utilizou ar de resfriamento para recuperar energia da escória e transferi-la para o lodo num sistema de secagem com o objetivo de remover sua umidade.

Vários cenários foram avaliados e resumidos em três principais, nos quais variou-se a vazão de ar de resfriamento e área de secagem simultaneamente para realizar a recuperação da entalpia da escória e secar o lodo da ETEI.

Baseado nestas análises, ficou clara a existência de um ponto operacional ótimo. A nova configuração sugerida apresentou a vantagem de reduzir a quantidade de resíduos acumulados na planta em aproximadamente 1,100 t/ano por t/h de lodo alimentada no forno Waelz e um aumento de produção de zinco em 1,300 t/ano que, juntamente, representam melhoria de performance tanto ambiental e quanto econômica.

6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, destacam-se as seguintes:

1. Desenvolver um modelo do forno Waelz em regime transiente;
2. Analisar o impacto da composição da mistura de alimentação sobre a performance do forno Waelz;
3. Desenvolver meta-modelos para otimização do forno Waelz diante de modificações na composição de alimentação e de demanda de produção;
4. Inclusão de novas espécies químicas para prever a formação de fase líquida e acreções no interior do forno Waelz.

Referências bibliográficas

ABNT 10004. Solid Waste – Classification. Brazilian Association of Technical Standards (NBR) 10004, Rio de Janeiro, Brazil. 2004. Citado 3 vezes nas páginas 17, 18 e 22.

ANTREKOWITSCH, J.; STEINLECHNER, S.; UNGER, A.; RÖSLER, G.; PICHLER, C.; RUMPOLD, R. Zinc and residue recycling. *Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists*, p. 113–124, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00009-X>>. Citado 3 vezes nas páginas 21, 28 e 42.

ANTUÑANO, N.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L. Hydrometallurgical processes for waelz oxide valorisation – an overview. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 129, p. 308–320, 2019. ISSN 09575820. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.028>>. Citado 4 vezes nas páginas 20, 22, 24 e 29.

ARAÚJO, J. A. De. *Reciclagem de pó de forno elétrico a arco para a produção de Aglomerado Pré-Fundido (APF) para uso em processo siderúrgico*. 2014. 1-296 p. Citado na página 27.

ATMACA, A.; YUMRUTAŞ, R. The effects of grate clinker cooler on specific energy consumption and emissions of a rotary kiln in cement industry. *International Journal of Exergy*, v. 18, p. 367–386, 2015. ISSN 17428300. Disponível em: <<https://doi.org/10.1504/IJEX.2015.072897>>. Citado na página 46.

BEYZAVI, A. L.; MATTICH, C. *Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials : proceedings of a symposium organized by the Recycling Committee of the Extraction and Processing Division and the Light Metals Division of TMS : [Pittsburgh, Pennsylvania]*. [S.l.: s.n.], 2000. 345-360 p. ISBN 0873394941. Citado 4 vezes nas páginas 26, 27, 29 e 42.

BLANCO, M. J.; SANTIGOSA, L. R. (Ed.). *Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology*. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2017. 434-435 p. ISBN 978-0-08-100516-3. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

CUSANO, G.; G., M. Rodrigo; FARRELL, F.; REMUS, R.; ROUDIER, S.; S., L. Delgado. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*. 2017. 626-628 p. Disponível em: <https://copperalliance.eu/uploads/2018/02/jrc107041_nfm_bref_2017.pdf>. Citado 3 vezes nas páginas 21, 24 e 27.

FRÖHLING, M.; SCHWADERER, F.; BARTUSCH, H.; SCHULTMANN, F. A Material Flow-based Approach to Enhance Resource Efficiency in Production and Recycling Networks. *Journal of Industrial Ecology*, v. 17, p. 5–19, 2013. ISSN 15309290. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2012.00502.x>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 34.

Gemeinsames Ministerialblatt. Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift Zum Abfallgesetz, GMDI 170, Germany. p. 189, 2009. Disponível em: <https://www.umwelt-online.de/recht/abfall/ta_abf/taab_ges.htm>. Citado na página 17.

GRUDINSKY, P. I.; ZINOVEEV, D. V.; DYUBANOV, V. G.; KOZLOV, P. A. State of the art and prospect for recycling of waelz slag from electric arc furnace dust processing. *Inorganic Materials: Applied Research*, v. 10, p. 1220–1226, 2019. ISSN 2075115X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S2075113319050071>>. Citado na página 22.

HALL, C. W. Handbook of industrial drying. *Drying Technology*, v. 6, p. 571–573, 1988. ISSN 0737-3937. Citado na página 46.

KAMIMURA, G.; MATSUURA, H. Separation of ZnCl_2 from less-volatile chlorides by vacuum distillation. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, Springer US, v. 51, p. 1395–1405, 2020. ISSN 10735615. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11663-020-01876-y>>. Citado na página 21.

LEE, Y. S.; RI, D. W.; YI, S. H.; SOHN, I. Relationship between the reduction degree and strength of DRI pellets produced from iron and carbon bearing wastes using an RHF simulator. *ISIJ International*, v. 52, p. 1454–1462, 2012. ISSN 09151559. Disponível em: <<https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.1454>>. Citado na página 20.

LI, Z.; ZHANG, L.; CHEN, G.; PENG, J.; ZHOU, L.; YIN, S.; LIU, C. Removal of fluorides and chlorides from zinc oxide fumes by microwave sulfating roasting. *High Temperature Materials and Processes*, v. 34, p. 563–569, 2015. ISSN 03346455. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/htmp-2014-0109>>. Citado na página 21.

LIU, Jing Jing; ZHANG, Guo Chang; KWAK, Suryang; OH, Eun Joong; YUN, Eun Ju; CHOMVONG, Kulika; CATE, Jamie H.D.; JIN, Yong Su. Overcoming the thermodynamic equilibrium of an isomerization reaction through oxidoreductive reactions for biotransformation. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 10, 12 2019. ISSN 20411723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-019-09288-6>>. Citado na página 34.

MAGER, K; MEURER, U; WIRLING, J. *Minimizing Dioxin and Furan Emissions during Zinc Dust Recycle by the Waelz Process*. 2003. 20-25 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11837-003-0099-6>>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.

MATTHES, J.; WAIBEL, P.; KELLER, H. B.; GRÖLL, L. Identification and control of the waelz process using infrared image processing. *Lecture Notes in Electrical Engineering*, v. 430, p. 323–341, 2018. ISSN 18761119. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55011-4_16>. Citado na página 21.

MOMBELLI, D.; MAPELLI, C.; BARELLA, S.; GRUTTADAURIA, A.; LANDRO, U. Di. Laboratory investigation of waelz slag stabilization. *Process Safety and Environmental Protection*, Institution of Chemical Engineers, v. 94, p. 227–238, 2015. ISSN 09575820. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.06.015>>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 26 e 28.

MORCALI, M. H.; YUCEL, O.; AYDIN, A.; DERIN, B. Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, v. 48, p. 173–184, 2012. ISSN 14505339. Disponível em: <<https://doi.org/10.2298/JMMB111219031M>>. Citado 3 vezes nas páginas 17, 24 e 27.

PIETRZYK, S.; PALIMAKA, P.; STEPIEN, M.; KRAWCZYKOWSKA, A.; TORA, B.; FATYGA, M.; PAJOR, G.; MANKA, A. Silver recovery from zinc metallurgical sludge - analysis of solutions. *E3S Web of Conferences*, v. 18, p. 0–5, 2017. ISSN 22671242. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/e3sconf/201712301027>>. Citado na página 22.

RAUPENSTRAUCH, H.; DOSCHEK-HELD, K.; RIEGER, J.; REITER, W. Recodust—an efficient way of processing steel mill dusts. *Journal of Sustainable Metallurgy*, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, v. 5, p. 310–318, 9 2019. ISSN 21993831. Citado na página 27.

REDJEB, Y.; KAABECHE-DJERAFI, K.; SAOULI, O. Aspen plus based simulation for waste heat recovery in cement industries. v. 08, p. 82–86, 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/332100849_AspenPlus_based_simulation_for_direct_waste_heat_recovery_in_cement_industries>. Citado na página 46.

SANTOS, F.; BROCCHI, E.; ARAUJO, V.; SOUZA, R. Behavior of Zn and Fe Content in Electric Arc Furnace Dust as Submitted to Chlorination Methods. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, v. 46, p. 1729–1741, 2015. ISSN 10735615. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11663-015-0347-5>>. Citado na página 20.

SUETENS, T.; KLAASEN, B.; ACKER, K. Van; BLANPAIN, B. Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier Ltd, v. 65, p. 152–167, 2014. ISSN 09596526. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.053>>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.

TAN, P.; VIX, P. Modeling and optimization of rotary kiln treating eaf dust. *Journal of University of Science and Technology Beijing: Mineral Metallurgy Materials (Eng Ed)*, v. 12, p. 308–312, 2005. ISSN 10058850. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/283625780_Modeling_and_optimization_of_rotary_kiln_treating_EAF_dust>. Citado na página 22.

TANGSTAD, M.; BEUKES, J. P.; STEENKAMP, J.; RINGDALEN, E. *Coal-Based Reducing Agents in Ferroalloys and Silicon Production*. Elsevier, 2018. 405-438 p. ISBN 9780081022016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102201-6.00014-5>>. Citado na página 38.

TEO, Y. Y.; LEE, H. S.; LOW, Y. C.; CHOONG, S. W.; LOW, K. O. Hydrometallurgical Extraction of Zinc and Iron from Electric Arc Furnace Dust (EAFD) using Hydrochloric Acid. *Journal of Physical Science*, v. 29, p. 49–54, 2018. ISSN 21804230. Disponível em: <<https://doi.org/10.21315/jps2018.29.s3.6>>. Citado na página 17.

US Environmental Protection Agency. CFR 40 Part 261 - Identification and Listing of Hazardous Waste, United States of America. 1998. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-01/documents/rcra2614b-ref.pdf>>. Citado na página 17.

VIEIRA, C. M. F.; SANCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N.; LALLA, N.; QUARANTA, N. Recycling of electric arc furnace dust into red ceramic. *Journal of Materials Research and Technology*, Korea Institute of Oriental Medicine, v. 2, p. 88–92, 2013. ISSN 22387854. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2012.09.001>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.

World Steel Association. Crude Steel Production. p. 1, 2019. Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2019/september-2019-crude-steel-production.html>>. Citado na página 17.

Apêndices

APÊNDICE A

Artigo Publicado

A metodologia e os resultados neste trabalho geraram a seguinte publicação:

ARAÚJO NETO, A. P., SALES, F. A., RAMOS, W. B., BRITO, R. P. **Thermo-environmental evaluation of a modified Waelz process for hazardous waste treatment**. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 149, p. 442 - 450, 2021. ISSN: 0957-5820. DOI:10.1016/j.psep.2020.11.021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.11.021>>.



Thermo-environmental evaluation of a modified Waelz process for hazardous waste treatment



Ascendino P. de Araújo Neto, Fabricia A. Sales, Wagner B. Ramos, Romildo P. Brito*

Federal University of Campina Grande, Chemical Engineering Department, Campus Universitario, Campina Grande, PB, 58109-970, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 August 2020

Received in revised form 29 October 2020

Accepted 13 November 2020

Available online 20 November 2020

Keywords:

Zinc oxide

Electric arc furnace dust

Waelz kiln

Thermal integration

Dryer system

ABSTRACT

Electric arc furnace dust is a waste by-product of electric arc furnaces in steel production. This material is hazardous to the environment due to the presence of metals, such as chromium, lead, and cadmium; in addition to these, there is zinc in its composition. One of the main ways of recovering zinc from the electric arc furnace dust is carried out in rotary kilns called Waelz kilns. This work aims to develop a model of a Waelz kiln and evaluate the impact of processing sludge from an industrial effluent treatment plant as a feed along with electric arc furnace dust, with and without the inclusion of a drying system for the sludge and a thermal integration system with the Waelz slag. The model, validated against industrial data plant, revealed an optimum operational point, resulting in a zinc recovery of 98.3 %, which is equivalent to an increase in the production by 6.2 %. The scenario with direct sludge feed into the kiln resulted in a maximum zinc recovery rate of 89 %. The results from the sludge drying scenario imply a zinc recovery of 94 % and represent a viable alternative for reducing the amount of solid waste generated in the zinc production plants that use the Waelz kiln by 1100 t/year per tonne of sludge treated. Furthermore, it also increased zinc production to 1300 t/year.

© 2020 Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction and problem definition

According to the World Steel Association ([Worldsteel Association, 2019](#)), an increase of 5.4 % in crude steel production was reported in May 2019, compared to the same period of the previous year; this represented a generation of 162.7 million tonnes of crude steel. Brazil achieved a production of 2.8 million tonnes, which is 2.9 % higher than that achieved in May 2018.

One of the ways to obtain steel is by processing scrap in electric arc furnaces (EAF); however, this process generates by-products such as a solid particulate residue called electric arc furnace dust (EAFD). Approximately 15–20 kg of EAFD are generated per tonne of steel produced ([Teo et al., 2018](#)). As steel production increases, as mentioned above, it can be inferred that there would be a corresponding increase in the production of this waste as well.

The Brazilian Association of Technical Standards (NBR) 10004 ([ABNT, 2004](#)) classifies the EAFD as a hazardous waste, as it contains toxic metals such as chromium, lead, and cadmium; this classification is also followed in other countries, such as United States and Germany ([Environmental Protection Agency, 1998](#); [GMDI 170,](#)

[1990](#)). Also, other elements are reported in the EAFD, e.g., iron, calcium, chlorine, fluorine, and zinc ([Vieira et al., 2013](#)); among these, zinc has sparked significant interest due to its versatility and wide range of applications in automotive and pharmaceutical industries. It is also used in the manufacturing of batteries and the protection of steel against corrosion. According to [Morcali et al. \(2012\)](#), zinc constitutes, on average, 18.35 % of the EAFD, but this composition range depends on the scrap used to produce steel in the EAF. Thus, EAFD becomes an important secondary resource from an economic and environmental point of view, since its treatment can promote the recovery of zinc, a high-value element, and reduce the disposal of this waste in the environment.

According to [Lee et al. \(2012\)](#), Rotary Hearth Furnaces (RHF) use coal as a reducing agent to recycle process wastes rich in iron and carbon materials – such as dust, sludge and slags – to produce direct reduced iron (DRI) and separate zinc from it. The authors stated that zinc removal rates higher than 90 % can be easily achieved at temperatures above of 1573 K.

Chlorination methods were studied to recover zinc from EAFD, as described in [Santos et al. \(2015\)](#). The authors analyzed the direct action of chlorine ($\text{Cl}_{2(g)}$) and hydrogen chloride ($\text{HCl}_{(g)}$), carbochlorination and solid reactions using calcium chloride ($\text{CaCl}_{2(s)}$). It is stated that this technique is a promising option to treat EAFD, particularly when the zinc content is very low.

* Corresponding author.

E-mail address: romildo.brito@ufcg.edu.br (R.P. Brito).

Another technique is reported in the work of Kamimura and Matsuura [Kamimura and Matsuura \(2020\)](#). The authors investigated the recovery of zinc chloride (ZnCl_2) from EAFD through vacuum distillation using evaporation separation. They indicated that the combination of vacuum distillation with another purification process, such as cementation and pre-electrolysis processes, can save a significant amount of additives and electric energy.

However, Suetens et al. [Suetens et al. \(2014\)](#) stated that approximately 80% of all EAFD is treated with Waelz kilns. Therefore, Waelz kilns are the subject of several studies reported in the literature due to their environmental and economic importance. These studies have been comprehensive, ranging from the characterization of the constituent minerals of the process to technical aspects that aim to increase the efficiency of zinc recovery, and consequently, reduce the waste disposal.

Antrekowitsch et al. [Antrekowitsch et al. \(2014\)](#) stated that an over-stoichiometric proportion of coke was commonly used to reduce the metals present in the EAFD. Therefore, a technique was developed for the reoxidation of iron (considering its exothermic behavior) present in the Waelz slag through air injection in the discharge zone. Its objective was to reduce the consumption of coke and natural gas, and, consequently, reduce CO_2 emissions, as well as the cost of these inputs.

Fröhling et al. [Fröhling et al. \(2013\)](#) developed a computational model of a Waelz kiln using Aspen Plus™ software and used the inputs and outputs from this model in linear regressions to evaluate different scenarios involving internal EAFD feedback to the EAFs, and an external recycling of the Waelz kiln slag. Only main reactions, slag formation and oxidation zones were considered in their model. The results showed that recycling was a promising alternative that warranted further studies, while the recirculation of the EAFD did not appear to be advantageous.

Grudinsky et al. [Grudinsky et al. \(2019\)](#) reported some techniques for reusing the slag from the Waelz kiln. According to them, there are few studies in this area because of the large number of contaminants present in the slag. However, it has also been reported that this slag was used in cement, concrete, brick, and even road construction industries.

In addition to the slag formation in the Waelz kiln, the hydrometallurgical route, in which the Waelz kiln is inserted, gen-

erates new waste products; one of these is the sludge from the industrial effluent treatment plant (IETP), which is a solid waste with high moisture (approximately 65 wt%). This sludge is formed from the precipitation of metals, such as iron, lead, and cobalt. As this waste has no useful purpose, it accumulates in the large tailing dam of the plant. This waste is characterized as a hazardous material by NBR 10004 ([ABNT, 2004](#)), however its zinc content is approximately 12 wt%. Therefore, there is a need for new alternatives to reduce its accumulation and, at the same time, the recovery of the zinc in its composition is of interest and may be promoted.

Pietrzyk et al. [Pietrzyk et al. \(2017\)](#) reported the production of about 40,000 tonnes of sludge by the Polish company ZGH Bolesław, after a hydrometallurgical process for zinc production. The plant used, as an object of study, a filtration unit for the sludge generated in the effluent treatment plants and further processing in the Waelz kiln due to the high zinc content present in the sludge. The authors suggested the coupling of a flotation unit that preceded the Waelz kiln to minimize the silver loss that used to happen in the Waelz slag. Thus, the company's economic performance was increased due to the improvement in zinc and silver recovery.

In this work, the zinc production technology is part of a hydrometallurgical route called Roasting–Leaching–Electrowinning (RLE), whose general flow diagram is shown in [Fig. 1](#). Originally, the only source of zinc fed into the Waelz kiln is EAFD. In this technique, franklinite (ZnFe_2O_4) reduction reactions occur at 1000–1300 °C. The products from this step are the Waelz oxide, which has approximately 55–60 wt% of zinc, and an iron-rich slag as a residue ([Vieira et al., 2013](#); [Morcali et al., 2012](#); [Mombelli et al., 2015](#); [Antuñano et al., 2019](#)). The Waelz oxide contains halogenated compounds, which are harmful to the subsequent stages of the RLE route. Therefore, the next step is the dehalogenation of Waelz oxide, which is carried out in an industrial autoclave.

Once Waelz oxide is dehalogenated, part of it is sent to the roasting process as a “cold feed” and the rest is sent for neutral leaching. Roasting is a process of oxidation of zinc sulfide concentrate (ZnS), which takes place in a fluidized-bed roasting furnace operating between 950 and 1000 °C. As this step is highly exothermic, Waelz oxide is an included help to control the temperature of

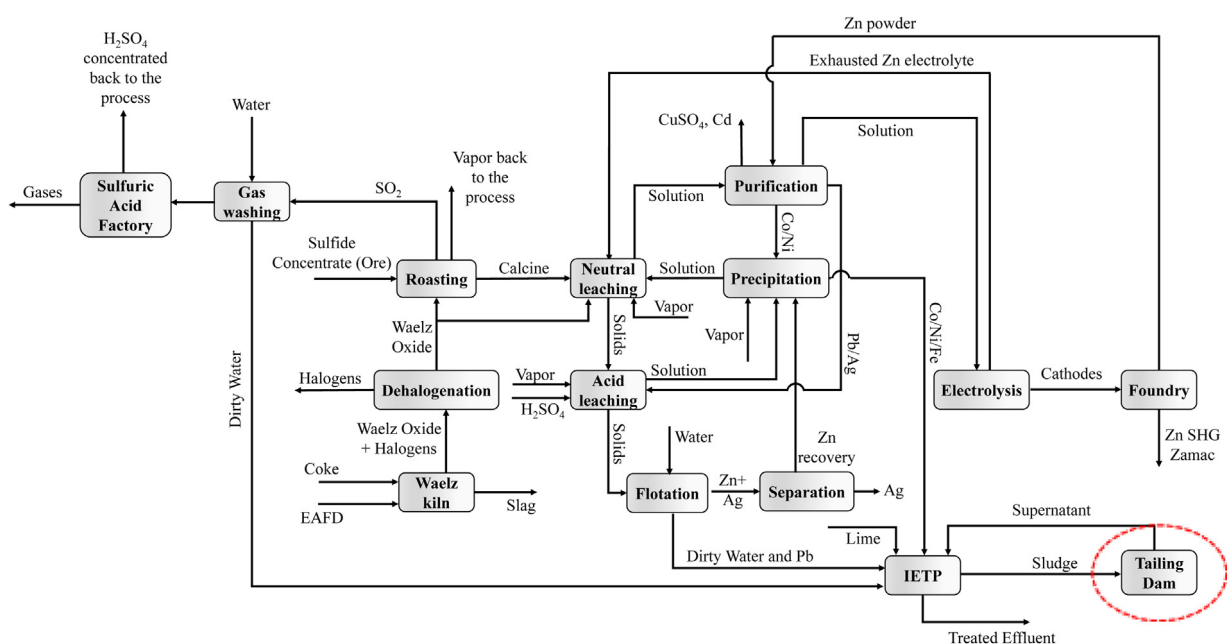


Fig. 1. Process flow diagram for zinc production by RLE hydrometallurgical route.

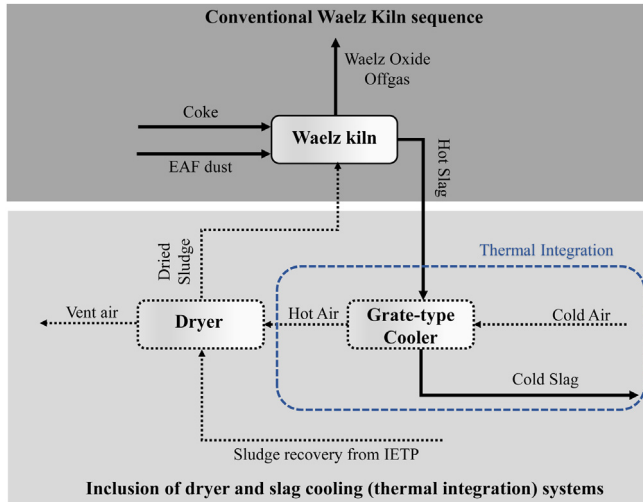


Fig. 2. Modifications to the conventional sequence of Waelz kiln with the inclusion of slag cooling (through thermal integration) and drying systems.

the roaster. The main product from this stage is the calcine, mainly consisting of zinc oxide (ZnO) and sulfur dioxide gas (SO₂).

The effluents generated in the roasting, purification, and flotation are sent to the IETP, where a solution of calcium hydroxide (Ca(OH)₂) is added to promote the precipitation of the metals. The precipitate (sludge) is then sent to a tailing dam, and the treated effluent is discarded. The tailings dam (highlighted in Fig. 1) retains the solid residue from the process, while the supernatant returns to the IETP.

The accumulation of this residues can have adverse environmental consequences for the location where they are stored (owing to the metals present in them), in the form of possible contamination by leakage. A sustainable alternative to address this issue is to reuse the sludge along with EAFD through the Waelz kiln, which is considered the best option for waste processing and zinc recovery (Suetens et al., 2014; Mombelli et al., 2015).

This work proposes a new configuration for the Waelz process to recycle the IETP sludge. Fig. 2 shows the flow diagram of a conventional Waelz kiln, modified with the addition of a slag cooling system (a grate-type cooler) for heat recovery from the slag through thermal integration, and a sludge drying system (both the additional systems are highlighted by dashed lines in the figure).

A complete model of the Waelz kiln in Aspen Plus™ software was developed and validated against data from one of the largest zinc-producing plants in South America, which is also among the five largest in the world. This model enabled the evaluation of the behavior of the main process variables, and the assessment on how the alternative approach of reusing the sludge from IETP impacts the system performance. To the best of our knowledge, it is the first time that such modifications are suggested and evaluated for the Waelz process.

2. Model development and validation

The Aspen Plus™ SOLIDS thermodynamic model was used because of its suitability to processes comprising solids. As the current process operates at low pressure, the “IDEAL” model of the software was used to calculate the thermodynamic properties of the gas phase. Fig. 3 shows the process flowsheet of the Waelz kiln implemented on the Aspen Plus™ simulator.

The red streams represent the flow rates of gases in a direction countercurrent to that of the solid material, and their addition to the reactors represents heat and mass transfers through different sections of the plant. The off-gas flow rates of each block were deter-

Table 1
EAFD source constituents.

Element	Type I	Type II
Zn (%)	23.9	17.8
Pb (%)	2.1	1.2
Fe (%)	33.4	41.0
SiO ₂ (%)	3.1	3.6
CaO (%)	5.1	4.9
MgO (%)	2.1	1.8
Cd (%)	0.065	0.047
Al ₂ O ₃ (%)	0.3	0.6
C _{total} (%)	1.2	2.7
S _{total} (%)	0.02	0.01
Cl (%)	2.4	1.3
F (%)	1.07	0.91
Na (%)	0.8	0.4
K (%)	1.17	0.60
Moisture (%)	0.75	20.45
Average flowrate (t/day)	165	165
Temperature (°C)	30	30

Table 2
Coke source constituents.

Parameters	Thick coke	Fine coke
Ultimate analysis		
Carbon (C)	91.39	85.1
Hydrogen (H)	3.73	3.46
Nitrogen (N)	2.56	2.32
Chlorine (Cl)	0	0
Sulfur (S)	0.77	0.73
Oxygen (O)	1.33	0.54
Proximate analysis		
Total moisture	0.75	0.8
Fixed carbon (FC)	90.03	80.71
Volatile material (VM)	9.75	11.44
Ash	0.22	7.85
Gross calorific value (kcal/kg)	8560	7904
Gross calorific value – dry (kcal/kg)	8625	7960
Particle size (mm)	10–20	1–4
Average flowrate (t/h)	2.750 ± 0.15	0.41 ± 0.2
Temperature (°C)	30	30

mined empirically (by trial and error) to meet the specifications of the Waelz Oxide. The blue streams represent the process air flow that feeds oxygen to the kiln for carbothermic reactions; since there are no measurements of this flow rate in the plant, the value of this variable (42,700 Nm³/h) was also determined empirically to fit the temperature profile of the Waelz kiln. The black streams represent the flow rates of the solid material that flow countercurrent to the off-gas.

A mixture containing EAFD, coke, and water was fed to the kiln; coke was added to promote carbothermic reactions, while water was added to pellet the solid material. A splitter block (SPLIT) was added to represent the dragging of fine particles through the off-gas, and the drag percentage was adjusted by “trial and error” to meet the composition of the Waelz Oxide (based on the plant data). The kiln zones were simulated as Gibbs reactors (R-GIBBS), which calculate the chemical and phase balance from minimizing the Gibbs free energy and provide the composition of each phase.

The kiln feed consisted of a mixture, in which two sources of coke and two sources of EAFD were present (see Tables 1 and 2). The two sources of coke were the fine coke and thick coke; the first of these contained a higher amount of volatile material and, therefore, was the carbon source that tended to initiate the combustion reactions and generate a reducing atmosphere on the freeboard; the second source was the primary energy source for the kiln. Furthermore, the particle size is another parameter that differentiates these compounds, as shown in Table 2.

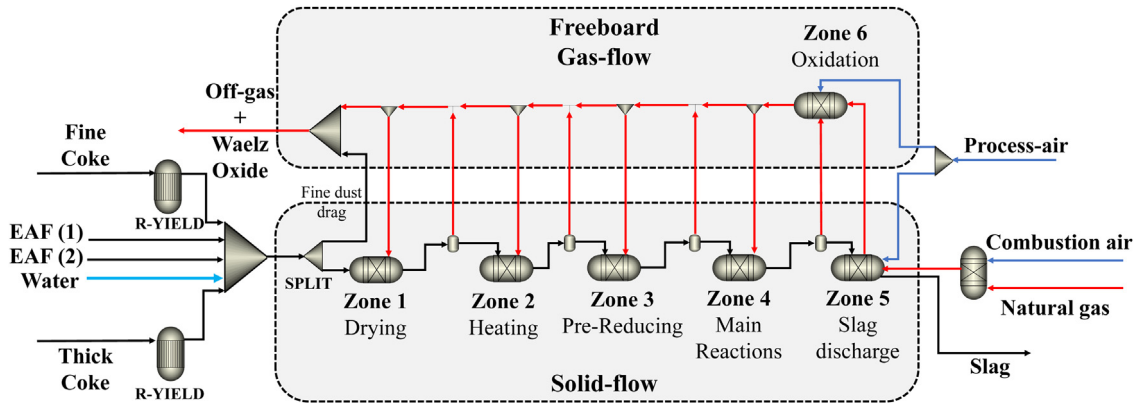


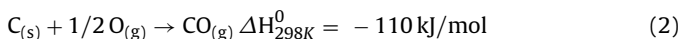
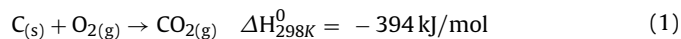
Fig. 3. Aspen Plus™ process flowsheet for the Waelz kiln of the plant under study.

For the coke streams, non-conventional components (which do not have a defined chemical formula) were used. For these types of components, Aspen Plus™ uses approximate and ultimate analyses to calculate, through correlations, the enthalpies and densities of these streams, which are HCOALGEN and DCOALIGT, respectively. A yield reactor (RYIELD) is used to associate the properties of the coke sources with conventional components, such as oxygen, hydrogen, nitrogen, and carbon, and to decompose them.

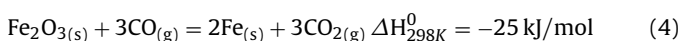
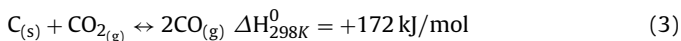
The two EAFD feeds were classified according to their moisture content, which varied between 0.75 (Type I) and 20 (Type II) wt%. These two sources of EAFD were mixed to reduce the energy required in the drying step. The Waelz kiln in this case study was fed 330 t/day of EAFD and 76 t/day of coke, resulting in approximately 103 t/day of Waelz oxide, with a zinc recovery of 92 %.

Regards Fig. 3, Zone 1 represents the drying of the solid material and the preheating process; it is in this zone that the removal of moisture would take place, and the temperature would vary from 25 to 200 °C.

Zone 2 represents the heating of the solid material through the thermal exchange, countercurrent with the off-gas, where the temperature would vary between 200 and 700 °C. It is in this zone that coke combustion would begin, generating CO and CO₂. The reactions that represent this stage are given by Eqs. (1) and (2):



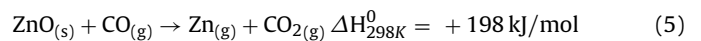
Zone 3 represents the pre-reduction, where the conversion of carbon from coke to CO would occur predominantly because of the lower availability of oxygen (between 3 and 4 vol.%). Also, there would be a reduction of the iron compounds. The temperature in this zone would range from 700 to 1000 °C. The formation of CO in this zone is given by a reaction known as the Boudouard reaction (Tangstad et al., 2018), represented by Eq. (3), while the reduction of iron compounds is represented by Eq. (4):



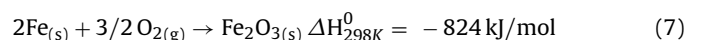
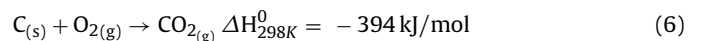
To simulate the inefficiency of the combustion reactions due to physical limitations of the Waelz kiln, a percentage of carbon was empirically rendered inert in this zone in order to reproduce the carbon content in slag for the base case. That will be further discussed.

Zone 4 represents the main reaction stage, where there would be a predominance of CO compared to CO₂ and, therefore, a reduction of ZnO and formation of Zn vapors would take place, as indicated by Eq. (5). In this zone, the volatilization of halogens, such as NaCl

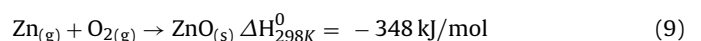
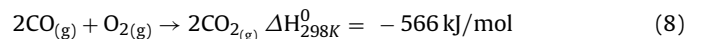
and KCl, would also begin and the temperature in this zone would range from 1000–1300 °C.



Zone 5 is the slag formation zone, where air injection would occur to promote the formation of CO₂ by the oxidation of the residual coke. At the same time, the iron present in the solid material would be oxidized again, releasing energy to the slag formation zone. In this zone, the volatilization of the halogens (NaCl, KCl, and PbCl₂) would end. Eqs. (6) and (7) represent the reactions in this zone.



Zone 6 represents the oxidation stage of Zn and characterizes the freeboard, where reactions would occur in the gas phase, as described by Eqs. (8) and (9):



An R-GIBBS was used near Zone 5 to simulate the natural gas burner, which was used sporadically to maintain the temperature in the slag discharge zone (Zone 5) close to 1000 °C.

The responses obtained through the model were the temperature profile through the zones and compositions of the kiln product streams (Waelz oxide and Waelz slag). Table 3 shows the results and a comparison between the plant data and the simulated results for the base case; the limits for these variables were determined considering a 95 % confidence interval for four months of the Waelz kiln operation.

The scenario presented in Table 3 formed the basis for the analyses that were carried out with the inclusion of the sludge drying system in the Waelz kiln. The compositions needed to remain close to those presented in the Table 3, so that there would be no significant variations in the quality of the product of interest, i.e., the Waelz oxide.

The relative errors in Aspen Plus™ simulations compared to the mean plant data were associated with the uncertainties of the model owing to the inherent variability in the process. The highest discrepancy was observed in the iron content in the slag (approximately 11.0 %). From a numerical point of view, since the results obtained through simulation were within the confidence interval (as shown in Table 3), these errors were considered acceptable and did not negatively impact the analyses performed.

Table 3
Comparison between the results obtained by Aspen Plus™ and plant data.

Elements	Waelz oxide			Waelz slag		
	Aspen (%)	Plant data (%)	Mean Relative Error (%)	Aspen (%)	Plant data (%)	Mean Relative Error (%)
Zn	58.77	57.83 ± 3.8	1.63	2.27	2.07 ± 1.8	9.45
Pb	3.78	3.98 ± 1.3	4.98	0.039	0.040 ± 0.040	1.32
Fe	4.56	4.59 ± 1.6	0.66	50.55	56.81 ± 7.0	11.02
SiO ₂	0.62	–	–	6.84	7.37 ± 2.3	10.15
CaO	0.86	0.94 ± 0.6	8.98	9.49	8.88 ± 3.3	6.78
MgO	0.49	0.46 ± 0.1	5.88	5.38	5.99 ± 1.4	7.19
C	2.8	–	–	0.96	0.92 ± 0.2	4.35
Cl	5.91	5.88 ± 1.3	0.63	–	–	–
F	0.55	0.61 ± 0.2	8.52	–	–	–
Temperature (°C)	Off-gas 751.2	730.7 ± 80	2.80	Waelz Slag 1007.7	935.8 ± 90	7.68

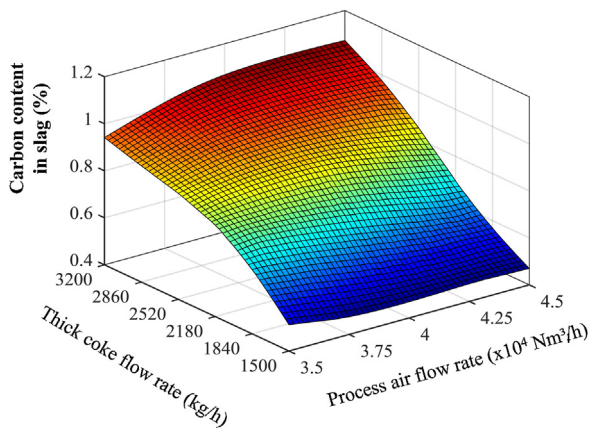


Fig. 4. Effect of thick coke and process air flow rates on carbon content in the slag.

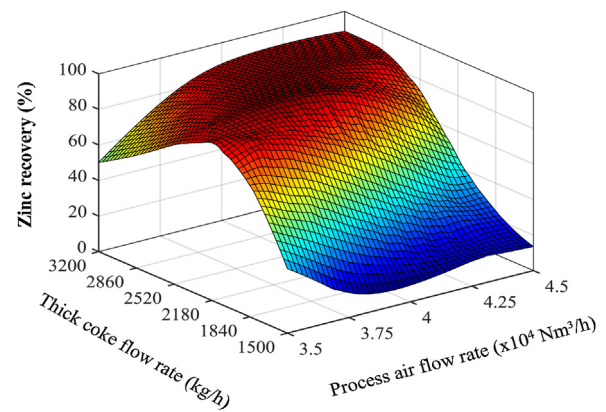


Fig. 5. Effect of coke and process air flow rates on zinc recovery.

3. Sensitivity analysis – evaluating different operating scenarios

To evaluate the operating behavior of the kiln, the thick coke flow rate and the process air flow rate were chosen as the manipulated variables because they are responsible for both the thermal profile of the kiln and the reduction reactions, and consequently, the zinc recovery. These variables were also the most widely used (manipulated) in industrial plants.

Antrekowitsch et al. (Antrekowitsch et al. (2014)) stated that Waelz kilns are commonly operated with excess quantities of coke in the feed. According to Beyzavi and Mattich (Beyzavi and Mattich (2000)), in TSU plant in Taiwan, the carbon content in slag is approximately 11.0 %, which represents 40 % of all heat input from coke feed in the studied Waelz kiln. However, this practice has the disadvantage of wasting this input, as it is ultimately lost in the slag.

From Fig. 4, it is observed that the thick coke flow rate is directly proportional to the carbon content in the slag, i.e., the unreacted carbon in the Waelz kiln from coke feed; by this analysis, it is observed that the greater the addition of thick coke, the greater would be its loss.

As discussed in Section 2, some carbon was empirically rendered inert in Zone 3 to reproduce the unreacted carbon content measured in slag according to the base case. Therefore, for the range of air process flow rate analyzed, it may be observed that the greater the air flow rate, the greater is the carbon content in slag. This is explained by the fact that the O₂ present in the air will not react with the inert carbon, but it has a direct impact on zinc recovery through Eq. (9), i.e., as the carbon content increases, the zinc content in slag tends to decrease.

Zinc recovery is the main parameter for evaluating the efficiency of the kiln and it can be calculated using zinc compositions in EAFD

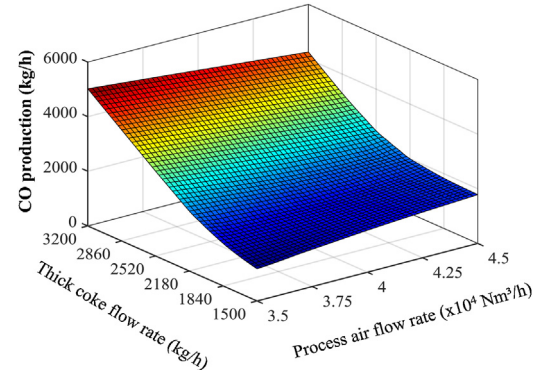


Fig. 6. Effect of coke and process air flow rates on CO production.

and slag. In Fig. 5, the behavior of this variable based on air handling and thick coke flow can be seen. It is noticed that zinc recovery increased in direct proportion to the simultaneous increase in the flow rates of thick coke and process air up to a certain point, beyond which, this trend was reversed. The change in the slope of the response surface could be explained by the rate of CO production inside the kiln, where the analysis of the off-gas stream was usually carried out with the levels of CO and CO₂ measured using physical analyzers. According to plant data, both compositions should be approximately 5.0 %vol.

Fig. 6 shows the CO production profile as a function of the thick coke and air flow rates. For low thick coke and process air flow rates, a low-level of CO production was observed; that is, the entire energy produced in the kiln was not sufficient to reduce zinc, as shown in Fig. 5. For high values of both thick coke and air flow rates, the CO production was higher. In this scenario, the release of energy from the coke combustion reaction was reduced (indicat-

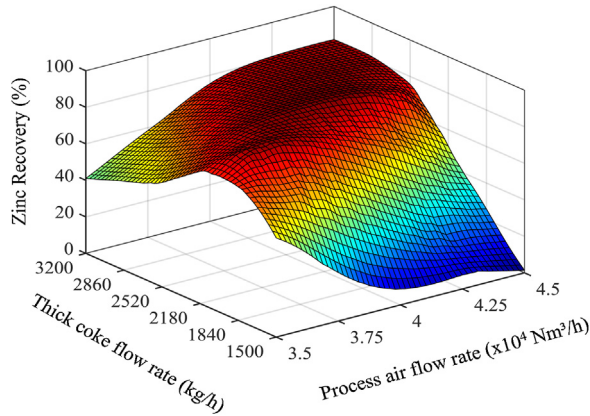


Fig. 7. Effect of coke flow and process air flow rates on zinc recovery for the IETP direct sludge feed scenario.

ing incomplete combustion), which affected the reduction of the thermal profile of the kiln and, consequently, resulted in a lower recovery of zinc.

An analysis of the results indicated that it was possible to modify the independent variables to obtain the greatest recovery of zinc with the lowest specific consumption possible. The optimized scenario corresponded to a thick coke flow rate of 2180 kg/h and a process air flow rate of 39,000 Nm³/h, which yielded a zinc recovery of 98.3 %. Thus, concerning the base case, a reduction of 20.7 % in the coke flow and an increase of 6.2 % in zinc recovery were achieved.

4. IETP sludge reuse alternative

Based on the optimized kiln scenario with regard to the thick coke and process air flow rates, the objective of this analysis was to assess the effect of reusing the sludge generated by the IETP, with a zinc content of approximately 12.5 wt% and moisture content of 65 wt%. Approximately 1 t/h of sludge (on a dry basis) is generated by the zinc production process under study and this is stored in tailing dam. The sludge represents 15 wt% of all the waste destined for storage.

Fig. 7 shows the influence of the thick coke and process air flow rates on zinc recovery for the scenario involving a direct feed of the IETP sludge. Although the behavior was similar to what was observed in Fig. 5, the maximum recovery of zinc in this scenario was 89 %, which is below that of the base scenario (92 %). This occurred because the energy generated by the combustion reactions of the coke was not sufficient to vaporize the water present in the sludge, and at the same time, carry out the zinc reduction reactions in the same proportion.

Another way to use sludge in the Waelz kiln is through capital investment (CAPEX) to modify the process configuration. To the best of our knowledge, there are no published studies that have simulated the thermal integration with the slag stream as an alternative to energy recovery. Although this requires a capital investment, this alternative presents a sustainable scenario that can reduce a portion of the accumulated sludge.

In this work, the thermal integration was carried out through a cooling system inspired by the clinker production process, wherein the product is discharged into a cooler and its temperature is reduced via contact with air at 25 °C. Therefore, the slag outlet temperature in the simulated cooler was fixed at 120 °C, as described by Atmaca & Yumrutas Atmaca and Yumrutas (2015) and Redjeb et al. Redjeb et al. (2019) on energy recovery in grate-type coolers in the cement industry. Here, the cooling air flow rate is a variable to be adjusted in such a way that an outlet temperature of 120 °C in the

Table 4
Intervals for the variables in the sensitivity analysis.

Adjusted variable	Lower limit	Upper limit	Increment
Cooling air flow rate (Nm ³ /h)	1000	20,000	1000
Dryer area (m ²)	30	90	20

slag is reached. Once the energy from the slag has been absorbed by the air, it is sent to the sludge drying system, located downstream of the kiln feed.

The air heated with the energy from the slag was responsible for removing the water contained in the sludge by direct contact, thus reducing the need for energy consumption from the combustion of the coke, in the drying section of the kiln.

Fig. 8 shows the flowsheet for the Waelz kiln with the modifications mentioned above, wherein the grate-type cooler and the drying system were simulated by Aspen PlusTM HeatX and Dryer routines, respectively.

The contact dryer module was used for the dryer, in which it was necessary to input a thermal exchange area between the solid and gaseous materials, and also include a global heat transfer coefficient (U). A value of 50 W/m²k was used for U and this was within the acceptable range of 30–90 W/m²k for typical contact dryers that are influenced by the speed of rotation and air flow (Hall, 1988).

To analyze the sensitivity of the process with the inclusion of the cooling and drying systems, the cooling air flow rate and the dryer area were varied. Table 4 lists the intervals for varying the independent variables in the analyses.

It was observed that the process behavior was similar for different thick coke and air flow rates analyzed. Therefore, the optimal values of 2180 kg/h and 39,000 Nm³/h, obtained in Section 4, for the thick coke and cooling air flow rates, respectively, were chosen for this analysis. With these fixed flow rates, the subsequent analyses were aimed to evaluate the influence of the cooling and drying systems (i.e., the flow of cooling air from the slag and the drying area, respectively) on the process.

Fig. 9a and b, respectively, show how the cooling air flow rate directly impacted the slag outlet temperature, and the heat exchange area required to reach the temperature restriction of 120 °C. It was noticed that the minimum flow rate required to achieve a temperature of 120 °C in the slag was 7000 Nm³/h; once this temperature restriction was satisfied, the thermal exchange area of the grate-type cooler tended to decrease with an increase in the cooling air flow rate.

Fig. 10 shows the energy absorbed by the cooling air flow rate, reinforcing the analysis presented in Fig. 9a, and demonstrates that with a cooling air flow rate 7000 Nm³/h, the energy absorption should be approximately 9×10^6 kJ/h to reach a temperature of 120 °C in the slag at the outlet of the grate-type cooler. Although the value of 7000 Nm³/h was the lower limit to obtain the necessary thermal exchange requirement, the grate-type cooler area corresponding to this flow represented the highest value observed in Fig. 9b. Therefore, it was necessary to evaluate the simultaneous influence of the cooling air flow rate and the dryer area.

The heated air from the cooling system was then sent to the dryer, where its enthalpy was used to remove the moisture from the sludge. Fig. 11 shows the moisture content and temperature of the sludge at the outlet of the dryer.

From Fig. 11a, it is observed that the larger the drying area, the greater the removal of moisture from the sludge. However, there was an operational limit in terms of the cooling air flow rate. Fig. 11b shows the variation in the sludge temperature at the outlet of the dryer, which tended to increase as the cooling air flow rate was increased up to 7000 Nm³/h; above this value, the dryer outlet temperature decreased. This is explained by the fact that there was a limit on the heat transfer to the sludge owing to the

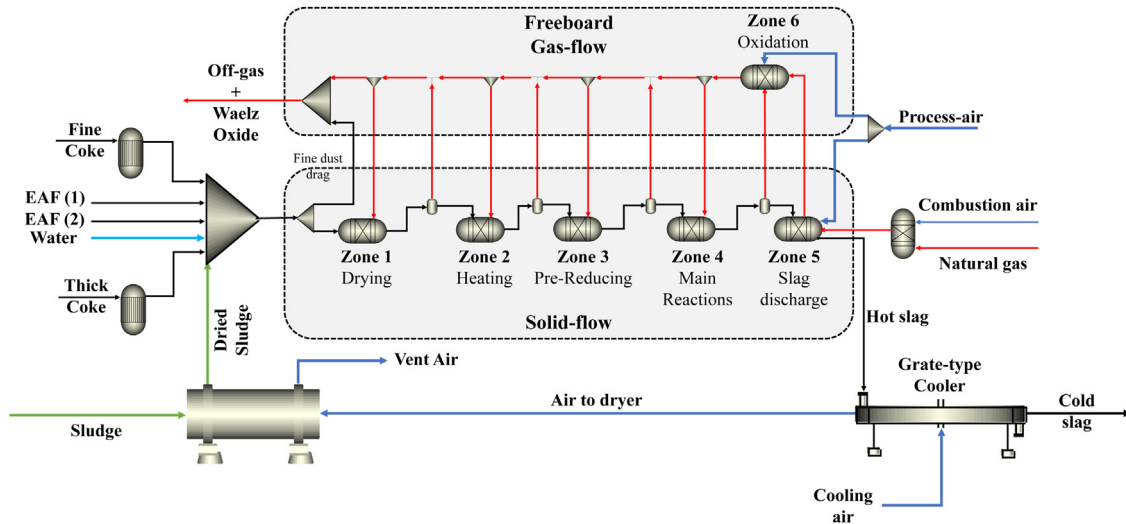


Fig. 8. Waelz kiln flowsheet on Aspen Plus™ with thermal integration by grate-type cooler and drying systems.

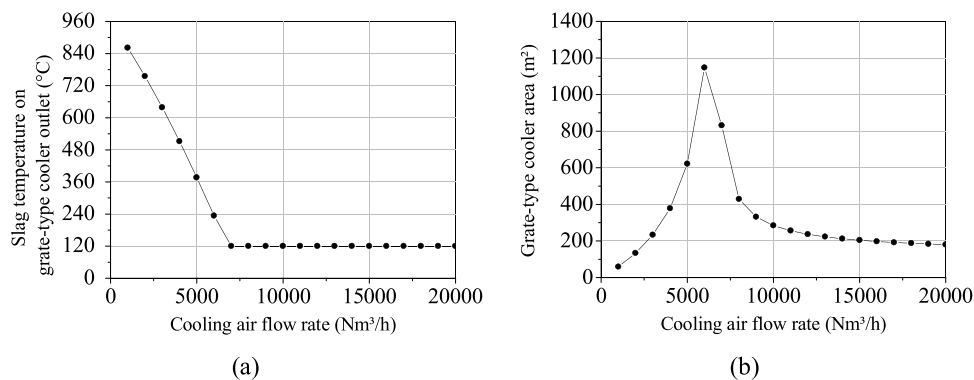


Fig. 9. Effect of cooling air flow rate on (a) slag temperature at the outlet of the grate-type cooler and (b) area of the grate-type cooler.

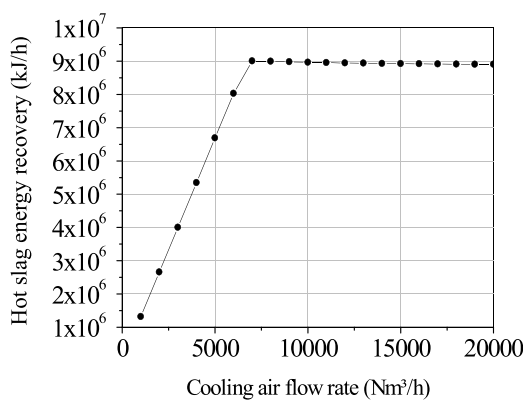


Fig. 10. Variation of hot slag energy recovery with the cooling air flow rate in the grate-type cooler.

temperature difference between the solid and gaseous streams. In fact, the greater the air flow rate, the lower its temperature and, consequently, the lower the rate of heat transfer to the sludge.

Fig. 12 shows the variation in the temperature of the air fed to the dryer. This variable had a direct influence on the temperature of the sludge fed to the kiln (as seen in Fig. 11b), as in addition to removing moisture, the process of heating the solid material depended on the temperature difference between the IETP sludge and dryer air streams.

Fig. 13 shows that the impact of the independent variables on the temperature of the drying zone (Zone 1) was significant, depending on the conditions, while their impact on the temperature of the slag formation zone (Zone 5) was negligible from an operational point of view, as shown in Fig. 13b. The relevant influence on the drying zone of the kiln was precisely owing to the sludge feeding temperature, as shown in Fig. 11b and discussed earlier.

The analyses demonstrated the presence of an optimum operating point for the cooling air flow rate and drying area. Once the drying area was determined, there was a corresponding operating range for the cooling air flow rate, and the results were similar. Therefore, it may be inferred that an optimal combination of variables is required to be identified that yields the highest zinc recovery. At the same time, the areas of the drying and cooling systems are to be the lowest, to reduce the CAPEX. Fig. 14 shows the results of zinc recovery for the evaluated scenarios.

From the analyses carried out, a tradeoff was noticed between the cooling and drying systems that directly impacted the performance of the Waelz kiln. Table 5 shows the results for the observed scenarios, with regard to the maximum zinc recovery. As the thick coke flow rate was fixed at 2180 kg/h, this value represents a potential reduction of 20.7 % in its consumption for all the alternative scenarios evaluated. This gap between actual and simulated optimal operating conditions exists because the plant where the assessment was performed did not reach the design operating conditions.

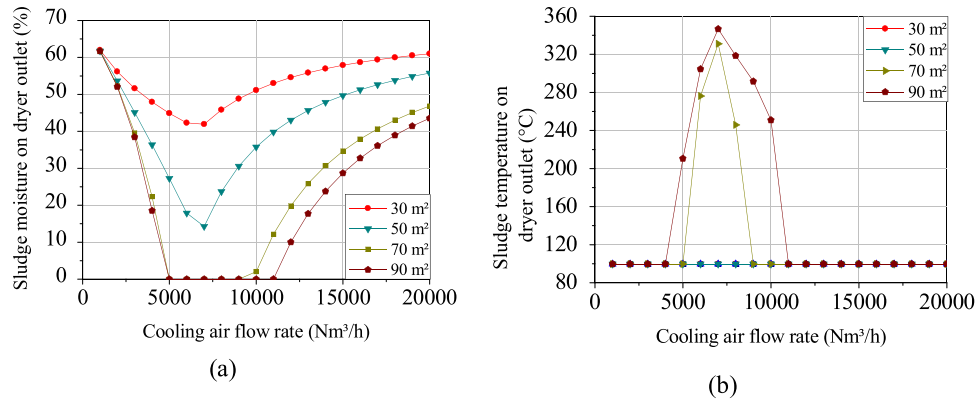


Fig. 11. Variation of (a) sludge outlet moisture and (b) sludge temperature at the dryer outlet with the cooling flow rate for different drying areas.

Table 5
Main scenarios of the sensitivity analysis.

Scenario	Thick coke flow rate (kg/h)	Drying area (m ²)	Cooling air flow rate (Nm ³ /h)	Grate-type cooler area (m ²)	Zinc Recovery (%)
Base	2750	–	–	–	92.0
1 – OPEX	2180	–	–	–	98.3
2 – OPEX	2180	–	–	–	89.0
3 – CAPEX	2180	90	10,000	285	94.0

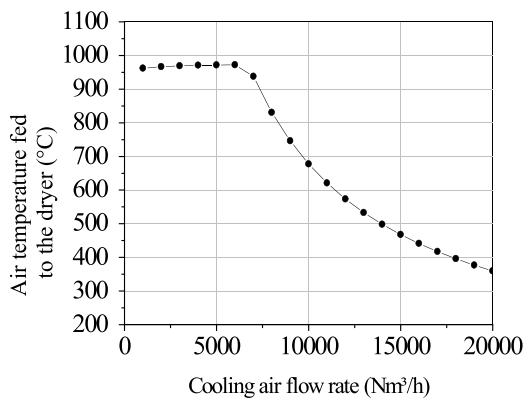


Fig. 12. Variation of the temperature of the drying air with cooling flow rate.

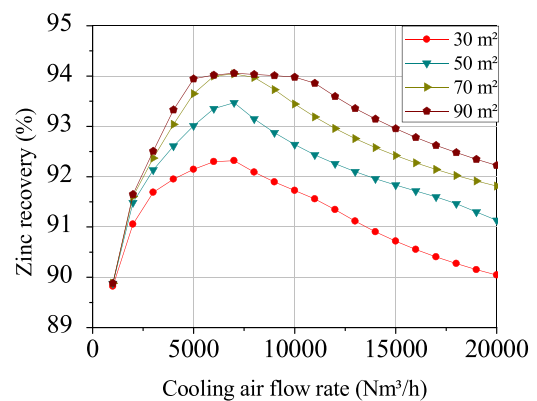


Fig. 14. Zinc recovery with air flow rate for different drying areas.

Scenario 1 (without capital investment – OPEX) shows the largest recovery of zinc (98.3 %), with an increase of 6.2 % in the production. The analysis of this scenario revealed the advantage of operational modifications without any capital investment and portrayed the importance of the coke and process air flow rates on the performance of the Waelz kiln.

Scenario 2 (OPEX) considered the direct sludge feed in the kiln, which had the lowest zinc recovery rate of 89 %; this value was the global optimum for this scenario. From an operational point of view, this alternative was not feasible owing to the change in the thermal profile of the kiln, which caused a low zinc recovery.

Scenario 3 presents the results with a capital investment (CAPEX). This scenario had the advantage of simultaneously con-

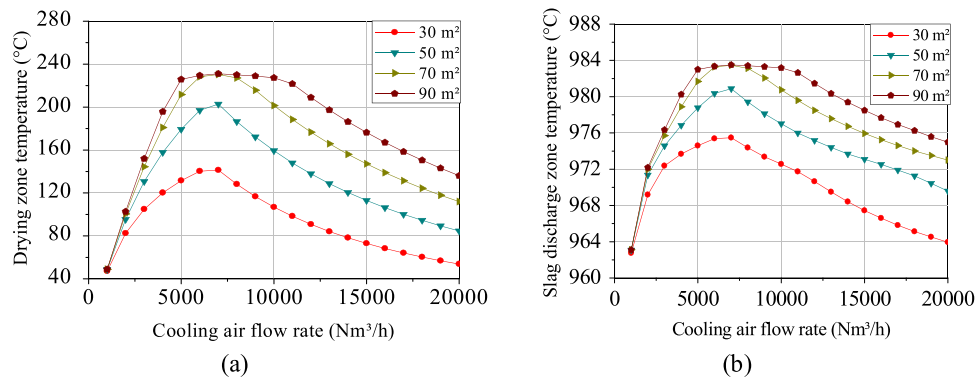


Fig. 13. Variation of temperature of (a) drying zone (Zone 1) and (b) slag formation zone (Zone 5) with air flow rate for different drying areas.

sidering the thermal integration by the grate-type cooler in the Waelz process and the drying process for the reuse of sludge from IETP, which is a sustainable alternative for reusing the solid waste from zinc-producing plants using the Waelz kiln. Also, this result showed that the new configuration for the proposed Waelz process was capable of reducing the waste generated by the plant by 1100 t/year per tonne of the sludge treated in the Waelz kiln, and it also increased the zinc production to 1300 t/year (which represented an increase in zinc recovery from 92 % to 94 %). Thus, this represented significant environmental and economic savings.

5. Concluding remarks

The Waelz kiln is an attractive technology because of its capacity to process hazardous and environmentally harmful waste, such as EAFD, in addition to being an effective alternative for increasing the sustainability of zinc production plants.

Based on the developed and validated model for a Waelz kiln, this study analyzed the sensitivity of the process to the thick coke and process air flow rates and identified them as fundamental variables for a more effective operation of the kiln. Furthermore, this study verified a finding from the literature that the addition of coke to the system is generally performed in an over-stoichiometric proportion. In addition, this study also revealed an optimum operational point that results in the maximum recovery of zinc.

Regarding the sludge generated by zinc-producing plants, it was found that a direct feed is not a viable option because its high moisture content is disadvantageous to the kiln, thus, leading to a proposal to dry this material before processing it. To this end, we proposed the coupling of a grate-type cooler system that recovers the energy from the Waelz slag, which has ambient air as the main agent in the absorption of the heat and its transfer to remove moisture from the sludge.

Several scenarios were evaluated, wherein the air flow rate and drying system area were varied simultaneously to perform heat recovery and sludge drying. Based on these analyses, it was clear that there are optimal values for these variables, which, from an economic and environmental point of view, result in an improved plant performance. The new configuration could reduce the waste generated by the plant by approximately 1100 t/year per tonne of sludge fed to the Waelz kiln and increase the zinc production to 1300 t/year, which together, represent significant environmental and economic savings.

Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

Acknowledgment

The authors thank the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for their financial support.

References

- ABNT 10004, 2004. *Solid Waste – Classification*. Brazilian Association of Technical Standards (NBR) 10004, Rio de Janeiro, Brazil.
- Antrekowitsch, J., Steinlechner, S., Unger, A., Rösler, G., Pichler, C., Rumpold, R., 2014. Zinc and residue recycling. *Handb. Recycl. State-of-the-art Pract. Anal. Sci.*, 113–124, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00009-X>.
- Antuñano, N., Cambra, J.F., Arias, P.L., 2019. Hydrometallurgical processes for Waelz oxide valorisation – an overview. *Process Saf. Environ. Prot.* 129, 308–320, <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.028>.
- Atmaca, A., Yumrutaş, R., 2015. The effects of grate clinker cooler on specific energy consumption and emissions of a rotary kiln in cement industry. *Int. J. Exergy* 18 (3), 367–386, <http://dx.doi.org/10.1504/IJEX.2015.072897>.
- Beyzavi, A., Mattich, C., 2000. Operational practice with the Waelz Kiln and leaching plant of TSU in Taiwan. In: *Fourth International Symposium on Recycling Metals and Engineered Materials*, Warrendale – TMS, pp. 345–360.
- Environmental Protection Agency, 40CFR, VIII, Chapter I, Unite States 1998. *Part 261 – Identification Listing of Hazardous Waste*.
- Fröhling, M., Schwaderer, F., Bartusch, H., Schultmann, F., 2013. A material flow-based approach to enhance resource efficiency in production and recycling networks. *J. Ind. Ecol.* 17 (1), 5–19, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1530-9290.2012.00502.x>.
- GMDI 170, Germany 1990. *Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz*.
- Grudinsky, P.I., Zinovcev, D.V., Dyubanov, V.G., Kozlov, P.A., 2019. State of the art and prospect for recycling of Waelz slag from electric arc furnace dust processing. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 10 (5), 1220–1226, <http://dx.doi.org/10.1134/S2075113319050071>.
- Hall, C.W., 1988. Handbook of industrial drying. *Dry. Technol.* 6 (3), 571–573, <http://dx.doi.org/10.1080/07373938808916399>.
- Kamimura, G., Matsuura, H., 2020. Separation of ZnCl₂ from less-volatile chlorides by vacuum distillation. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 51 (4), 1395–1405, <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-020-01876-y>.
- Lee, Y.S., Ri, D.W., Yi, S.H., Sohn, I., 2012. Relationship between the reduction degree and strength of DRI pellets produced from iron and carbon bearing wastes using an RHF simulator. *ISIJ Int.* 52 (8), 1454–1462, <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.52.1454>.
- Mombelli, D., Mapelli, C., Barella, S., Gruttadauria, A., Di Landro, U., 2015. Laboratory investigation of Waelz slag stabilization. *Process Saf. Environ. Prot.* 94 (C), 227–238, <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.06.015>.
- Morcali, M.H., Yucel, O., Aydin, A., Derin, B., 2012. Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace. *J. Min. Metall. Sect. B Metall.* 48 (2), 173–184, <http://dx.doi.org/10.2298/JMMB111219031M>.
- Pietrzyk, S., et al., 2017. Silver recovery from zinc metallurgical sludge – analysis of solutions. *E3S Web Conf.* 18, 0–5, <http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/201712301027>.
- Redjeb, Y., Kaabeche-djeraji, K., Saouli, O., 2019. Aspen Plus based simulation for waste heat recovery in cement industries. *J. New Technol. Mater.* 08 (March), 82–86.
- Santos, F., Brocchi, E., Araújo, V., Souza, R., 2015. Behavior of Zn and Fe content in electric arc furnace dust as submitted to chlorination methods. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 46 (4), 1729–1741, <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-015-0347-5>.
- Suetens, T., Klaasen, B., Van Acker, K., Blanpain, B., 2014. Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency. *J. Clean. Prod.* 65, 152–167, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.053>.
- Tangstad, M., Beukes, J.P., Steenkamp, J., Ringdalen, E., 2018. *Coal-based reducing agents in ferroalloys and silicon production*. In: *New Trends in Coal Conversion*. Elsevier.
- Teo, Y.Y., Lee, H.S., Low, Y.C., Choong, S.W., Low, K.O., 2018. Hydrometallurgical extraction of zinc and iron from electric arc furnace dust (EAFD) using hydrochloric acid. *J. Phys. Sci.* 29, 49–54, <http://dx.doi.org/10.21315/jps2018.29.s3.6>.
- Vieira, C.M.F., Sanchez, R., Monteiro, S.N., Lalla, N., Quaranta, N., 2013. Recycling of electric arc furnace dust into red ceramic. *J. Mater. Res. Technol.* 2 (2), 88–92, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2012.09.001>.
- Worldsteel Association, Brussels, Belgium, no. June, p. 1, [Online]. Available: 2019. May 2019 Crude Steel Production. <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2019/May-2019-crude-steel-production.html>.