

José Octávio da Silva Sierra Fernandez

**Análise de Eficiência de Seção de
Absorção Gasosa de Unidade de
Regeneração de Ácido do Processo
*Rüthner***

Florianópolis

2017

José Octávio da Silva Sierra Fernandez

**Análise de Eficiência de Seção de Absorção
Gasosa de Unidade de Regeneração de Ácido do
Processo *Rüthner***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – EQA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PósENQ

Orientador: Prof. Dr. Luismar Marques Porto

Florianópolis

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

FERNANDEZ, JOSE OCTAVIO DA SILVA SIERRA
Análise de Eficiência de Seção de Absorção Gasosa
de Unidade de Regeneração de Ácido do Processo
Rüthner / JOSE OCTAVIO DA SILVA SIERRA FERNANDEZ ;
orientador, Luismar Marques Porto, 2017.
165 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 3.
Processo de Regeneração de Ácidos. 4. Processo
Rüthner. 5. Absorção de Ácido Clorídrico. I. Marques
Porto, Luismar . II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. III. Título.

José Octávio da Silva Sierra Fernandez

**Análise de Eficiência de Seção de Absorção
Gasosa de Unidade de Regeneração de Ácido do
Processo *Rüthner***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Florianópolis, 14 de dezembro de 2017:

Prof.^a. Dr.^a. Cíntia Soares
Coordenadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luismar Marques Porto
Orientador

Prof. Dr. Natan Padoin
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Luizildo Pitol Filho
Universidade do Vale do Itajaí – Univali

*Dedico esta dissertação à minha namorada e futura esposa
Camila, pelo apoio incondicional, constante e descontração no
modo de lidar com os problemas.*

*Dedico também ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Luismar
Marques Porto, pela confiança, paciência, incentivo e excelente
orientação.*

*Sem o apoio de ambos, este trabalho não teria sido realizado. A
eles, meu muito, muito obrigado.*

Esta dissertação é dedicada aos meus pais, Fernandez e Luzia.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a equipe de profissionais da IVLL da ArcelorMittal Vega pelo auxílio na coleta de dados e suporte nos períodos de estadia *in situ*, em especial aos Engenheiros Jeferson de Oliveira Roccio, Marcelo Curtes Martins, Luciano Colzani, Sandro Sambaqui e Christian Ferreira. Sem vocês este trabalho não seria possível.

Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PósENQ, pelo privilégio de cursar um programa de excelência e reconhecido internacionalmente.

Um agradecimento especial ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro ao qual me foi concedido.

Agradeço também a equipe de estagiários e profissionais que fazem/fizeram parte da Tubanharon Engenharia de Processos Ltda. que de alguma forma me auxiliaram: Vinícius de Souza Godim de Oliveira, Johni Alan Inácio Michels, Glauco Goebel Tirollo, Lucas Joshua Pires, Matheus Menezes Sant’ana e Bruno Ynumaru. A eles meu muito obrigado.

Um agradecimento especial ao casal de doutores Ricardo Vicente de Paula Rezende e Regiani Almeida pelo apoio e esclarecimento de dúvidas no início de minha jornada como pós-graduando; certamente aprendi os fundamentos de tensores graças às inúmeras ligações e inúmeros encontros regados a café e muita matemática.

Por fim, gostaria de agradecer aos meus irmãos Victor e João Eduardo pelo incentivo em minha jornada e momentos de descontração e alegria. Também agradeço aos meus amigos e futuros doutores Diego Eller Gomes e Murilo Pedroso Alves. Não poderia terminar esta seção sem agradecer aos animais de estimação Laika e Pandora, que mesmo involuntariamente, me proporcionaram momentos de alegria capazes de transformar minha jornada em algo mais simples e fácil.

“La duda es la madre de la invención...” (Galileo Galilei)

Resumo

Análise de Eficiência de Seção de Absorção Gasosa de Unidade de Regeneração de Ácido do Processo Rütthner.

Neste trabalho realizou-se uma análise de eficiência na seção de absorção gasosa de uma unidade industrial de regeneração de ácido clorídrico, processo Rütthner. A seção de absorção gasosa é composta por duas colunas de absorção em série operando em contracorrente. A análise de eficiência operacional foi baseada em uma metodologia de análise quantitativa das correntes envolvidas no processo, desenvolvida neste trabalho, bem como no cálculo dos balanços de massa elementar nas seções dispostas à montante e à jusante das colunas. Foram também realizadas análises experimentais comparando os resultados com informações previstas no último projeto de revamp¹ da unidade. Um simulador de processo de software livre, COCO (CAPE-OPEN TO CAPE-OPEN), foi utilizado para simular diferentes cenários de operação com a finalidade de avaliar a eficiência do abatimento de ácido clorídrico, bem como analisar a influência de variáveis de operação tais como vazão de água de rinsagem, vazão de água de rinsagem alimentada ao exaustor e vazão de banho usado. Como resultado das análises, observou-se que a eficiência aferida *in situ* diverge da prevista em projeto. No caso da primeira coluna, o desvio foi em torno de 2% para o abatimento do ácido e 19% para o abatimento de particulado da corrente gasosa. Em relação à segunda coluna os desvios são mais significativos; em relação ao ácido tem-se uma ordem de grandeza de diferença, e para o óxido os dados experimentais revelaram valores negativos, ou

¹ Termo aplicado em engenharia para reformas de plantas químicas.

seja, enriqueceu-se a corrente gasosa. As simulações realizadas corroboram de forma satisfatória com os dados experimentais. O maior erro absoluto foi da ordem de 20%, com mesma ordem de grandeza dos erros experimentais. Já quando analisadas as informações de projeto, o simulador apresentou uma grande divergência dos resultados obtidos para a segunda coluna, ou seja o simulador não valida as eficiências previstas em projeto. Utilizou-se também o simulador para definir as faixas de operação que garantem a qualidade do banho regenerado processado. Por fim, observou-se que a variação do número de estágios de equilíbrio não interfere de forma significativa na eficiência do processo em análise.

Palavras-chave: Processo de regeneração de ácido. Processo Rütthner. Absorção de ácido clorídrico.

Abstract

Efficiency Analysis of the Absorption Section of Rütthner Type Acid Regeneration Plant.

In this work an efficiency analysis was performed in the gas absorption section of an industrial hydrochloric acid regeneration plant that uses the Rütthner process. The gas absorption section is composed of two absorption columns in series, with countercurrent operation. The operational efficiency was based on a methodology of quantitative analysis of the process streams involved in this work. Elementary mass balance calculations were made in the sections arranged upstream and downstream of the columns. Experimental analyses were also performed comparing the results with the information predicted in the last unit revamp² project. A free software process simulator, COCO (CAPE-OPEN TO CAPE-OPEN), was used to simulate different operating scenarios in order to evaluate the efficiency of the hydrochloric acid absorption, as well as to analyze the influence of some operating variables such as rinse water flow, rinse water flow fed to the exhaust fan and waste acid flow (pickling liquor). As a result of the efficiency analyses, it was observed that the efficiency measured in situ diverges from that predicted in the design. In the case of the first column, the deviation was around 2% for the acid absorption and 19% for the particulate cleaning on the gaseous stream. In relationship to the second column the deviations are more significant; the acid absorption one got an order of magnitude of difference, and for the oxide the experimental

² Term applied in engineering used for chemical plant reforms

data revealed negative values, that is, the gas stream was enriched. The simulations performed satisfactorily corroborate the experimental data, with the largest absolute error in the order of 20%, with the same order of magnitude of the experimental errors. When the project information was analyzed, the simulator presented a divergence of the results obtained for the second column, that is, the simulator does not validate the efficiencies predicted in the project. The simulator was also used to define the operating ranges that guarantee the quality of the regenerated acid processed. Finally, it was observed that the variation in the number of equilibrium stages did not significantly interfere in the efficiency of the process under analysis.

Keywords: Acid regeneration process. R uthner process. Hydrochloric acid absorption.

Lista de ilustrações

| | |
|--|-----|
| Figura 1 – Laminação a quente de tiras de aço. | 40 |
| Figura 2 – Bobinas de aço com carepa | 42 |
| Figura 3 – Esquema apresentando a carepa na superfície da tira de aço | 42 |
| Figura 4 – Processo de decapagem de tiras de aço. | 45 |
| Figura 5 – Decapagem turbulenta | 46 |
| Figura 6 – Metodologia utilizada para tratamento do licor de decapagem dispendido nos processos industriais. | 46 |
| Figura 7 – Processo Rùthner | 50 |
| Figura 8 – Esquema do processo de regeneração de ácido da URA-AMV. | 53 |
| Figura 9 – Esquema da seção de reação | 55 |
| Figura 10 – Esquema da seção de pré-concentração. | 57 |
| Figura 11 – Seção de absorção gasosa. | 58 |
| Figura 12 – Esquema interno de uma coluna de pratos | 63 |
| Figura 13 – Esquema de uma coluna de absorção de leite empacotado. | 64 |
| Figura 14 – Exemplo de recheios randômica e outro estruturado. | 66 |
| Figura 15 – Fluxograma de solução dos balanços de massa em unidade industrial. | 85 |
| Figura 16 – Diagrama esquemático de um estágio de equilíbrio. | 94 |
| Figura 17 – Esquema da Seção de Reação da URA-AMV. | 104 |

| | |
|--|-----|
| Figura 18 – Esquema da seção de Pré-concentração contemplando os pontos de medição. | 106 |
| Figura 19 – Esquema da seção de absorção contemplando os pontos de amostragem. | 107 |
| Figura 20 – Diagrama de blocos representando a seção de reação. | 109 |
| Figura 21 – Diagrama da seção de pré-concentração. | 112 |
| Figura 22 – Diagrama de blocos representando a seção de absorção gasosa. | 114 |
| Figura 23 – Diagrama de blocos representando o exaustor e separador de gotas. | 116 |
| Figura 24 – Fluxograma de processo da seção de absorção gasosa representadas no simulador livre COCO.141 | |

Lista de tabelas

| | | |
|-----------|--|-----|
| Tabela 1 | – Composição volumétrica dos gases alimentados juntos ao reator da URA-AMV. | 87 |
| Tabela 2 | – Análise de graus de liberdade do sistema de equações formuladas para as seções de processo. | 118 |
| Tabela 3 | – Definição de cada corrente analisada <i>in situ</i> . A tabela apresenta, respectivamente, a descrição, identificação e tipo de dados coletados. | 121 |
| Tabela 4 | – Informações específicas de cada corrente, vazão volumétrica e massa específica. | 122 |
| Tabela 5 | – Informações de composição mássica realizadas experimentalmente para as correntes líquidas. | 124 |
| Tabela 6 | – Informações de concentração mássica de cloreto ferroso, férrico e ácido clorídrico livre para cada corrente líquida de processo medida. | 126 |
| Tabela 7 | – Informações de composição da corrente sólida de óxido de ferro. | 126 |
| Tabela 8 | – Balanços de massa envolvendo a seção de reação. | 128 |
| Tabela 9 | – Balanços de massa envolvendo a seção de pré-concentração. | 130 |
| Tabela 10 | – Balanços de massa envolvendo a seção de absorção. | 132 |
| Tabela 11 | – Balanços de massa no exaustor e separador de gotas. | 134 |
| Tabela 12 | – Apresentação da análise de eficiência real das colunas de absorção gasosa. | 135 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 13 – Informações de eficiência prevista em projeto pela empresa executora do <i>revamp</i> realizado em 2010. | 136 |
| Tabela 14 – Apresentação dos parâmetros de dimensionamento utilizados para reproduzir as condições de projeto junto ao simulador. | 143 |
| Tabela 15 – Parâmetros previsto em projeto das correntes de entrada na seção de absorção gasosa. . . . | 144 |
| Tabela 16 – Resultados comparativos de eficiência (projeto <i>versus</i> simulação) das colunas de absorção e segurança. | 144 |
| Tabela 17 – Resultados comparativos de eficiência de absorção de ácido clorídrico teórico, solucionado usando o simulador COCO, e os resultados obtidos nos balanços de massa obtidos experimentalmente. | 145 |
| Tabela 18 – Influência da vazão de água de rinsagem no exaustor em relação à eficiência de absorção das colunas 301 e 302. Este estudo foi realizado com as outras variáveis fixadas nas condições de projeto. | 148 |
| Tabela 19 – Influência da vazão de água de rinsagem (6.02) em relação à eficiência de absorção das colunas de absorção e segurança. Este estudo foi fixado com as outras variáveis fixadas nas condições de projeto. | 149 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 20 – Influência da concentração de ácido clorídrico livre em relação a eficiência de absorção das colunas de absorção e segurança. Este estudo foi realizado com as outras variáveis fixadas nas condições de projeto. | 150 |
| Tabela 21 – Influência da variação nominal de banho usado (6.01) no processo de absorção gasosa. | 151 |
| Tabela 22 – Influência da razão de reciclo em relação a eficiência de absorção das colunas de absorção e segurança. Este estudo foi fixado com as outras variáveis fixadas nas condições de projeto. | 154 |
| Tabela 23 – Influência do número de estágios na eficiência de abatimento de ácido clorídrico. | 156 |

Nomenclatura

Lista de abreviaturas e siglas

AMV ArcelorMittal Vega

BC Banho concentrado

BR Banho regenerado

BU Banho usado

Comp. Abreviatura para componente.

G.L. Graus de liberdade

HTU Unidades de transferência

InteLab Laboratório de tecnologias integradas

MEA Metiletanolamina

MED Menor erro de escala

Revamp Termo aplicado em engenharia para reformas de plantas químicas

Rinsagem Refere-se à uma corrente de reuso ou seja de lavagem

TAG Refere-se a uma identificação de uma corrente de processo

u.m. Unidade de medida

URA Unidade de regeneração de ácidos

URA-AMV Unidade de regeneração de ácidos da ArcelorMittal
Vega

Lista de símbolos

| | |
|-----------------|--|
| \bar{M} | Massa molar média, $[\text{M}\cdot\text{mol}^{-1}]$ |
| Δ | Varição finita de um parâmetro |
| \dot{m}_i | Vazão mássica do componente i, $[\text{M}\cdot\text{T}^{-1}]$ |
| \dot{V}_i | Vazão volumétrica de um componente i, $[\text{L}^3\cdot\text{T}^{-1}]$ |
| η_i | Eficiência calculada em um equipamento i, [-] |
| γ | Razão mássica entre banho usado e água de rinsagem |
| $\gamma_{vol.}$ | Razão volumétrica entre o banho usado e água de rinsagem |
| \hat{n}_i | Vetor unitário normal a superfície de escoamento, [-] |
| ρ | Massa específica, $[\text{M}\cdot\text{L}^{-3}]$ |
| ρ_i | Concentração mássica do componente genérico i, $[\text{M}\cdot\text{L}^{-3}]$ |
| σ | Superfície infinitesimal genérico, $[\text{L}^2]$ |
| τ | Volume infinitesimal; Tempo de operação, [T] |
| θ_i | Relação estequiométrica entre o componente i e o reagente limitante da reação, [-] |
| \vec{N}_i | Fluxo mássico de um componente i, $[\text{M}\cdot\text{T}^{-1}\text{L}^{-2}]$ |
| \vec{u}_i | Vetor velocidade com respeito a uma superfície i, $[\text{L}\cdot\text{T}^{-1}]$ |
| A | Superfície infinitesimal, $[\text{L}^2]$ |

| | |
|--------|--|
| a | Área interfacial específica do sistema gás-líquido, [L^{-1}] |
| C | Concentração molar da fase líquida, [$\text{mol}\cdot L^{-3}$] |
| C_i | Concentração molar do componente i , [$\text{mol}\cdot L^{-3}$] |
| eg_i | Equivalente grama de um componente i , [-] |
| G_m | Vazão molar de gás livre de soluto, [$\text{mol}\cdot T^{-1}$] |
| H | Altura de um estágio de transferência, [L] |
| K | Coefficiente de transferência de massa, [$L\cdot T^{-1}$] |
| K | Razão volumétrica nominal prevista em projeto |
| L_m | Vazão molar de líquido livre de soluto, [$\text{mol}\cdot T^{-1}$] |
| m | Coefficiente angular da curva de equilíbrio do sistema gás-líquido, [-] |
| m | Massa, [M] |
| M_i | Massa molar de um componente i , [$M\cdot \text{mol}^{-1}$] |
| N | Indica em contagem de determinado parâmetro sem uma grandeza física. Aplica-se a número de estágios; número de incógnitas e/ou equações. |
| P | Pressão, [$M\cdot(L^{-1}\cdot T^{-2})$] |
| R | Razão volumétrica entre as correntes de água de rinsagem alimentadas no sistema |
| r_i | Termo fonte ou sumidouro, [$M\cdot L^{-3}\cdot T^{-1}$] |
| S | Superfície, [L^2] |
| t | Tempo, [T] |

| | |
|-------|---|
| V | Volume, [L ³] |
| w_i | Fração mássica de um compoenete i , [-] |
| y | Fração molar do soluto em fase gasosa, [-] |
| Z | Altura do leito empacotado, [L] |
| B | Razão mássica entre a vazão de BU atual e a nominal |
| F | Razão volumétrica entre determinada vazão de água de rinsagem e o nominal previsto em projeto |

Lista de sub-índices

| | |
|--------------|---|
| 1 | Produto de topo |
| 2 | Produto de fundo |
| <i>cicl.</i> | Refere-se ao ciclone, equipamento de separação gás-sólido. |
| <i>eq</i> | Refere-se ao número de equações de um sistema |
| <i>exp.</i> | Parâmetro obtido experimentalmente |
| e | Equilíbrio termodinâmico |
| G | Fase gás |
| <i>in</i> | Refere-se a uma incónita ou entrada de um componente em um volume de controle |
| L | Fase líquida |
| <i>max.</i> | Refere-se a um valor máximo |
| <i>min.</i> | Refere-se a um valor mínimo |
| OG | Refere-se a fase gás |

- OL* Refere-se a fase líquida
- r* Refere-se ao número de incógnitas repetidas, ou seja, já contabilizadas.
- teor.* Parâmetro calculado pelo simulador comercial

Sumário

| | | |
|------------|--|-----------|
| | Nomenclatura | 21 |
| 1 | INTRODUÇÃO | 31 |
| 1.1 | Contexto | 31 |
| 1.2 | O Problema | 33 |
| 1.3 | Motivação e Justificativa | 34 |
| 1.4 | Perguntas a Serem Respondidas | 35 |
| 1.5 | Objetivos | 36 |
| 1.5.1 | Objetivo Geral | 36 |
| 1.5.2 | Objetivos Específicos | 36 |
| 1.6 | Organização do Trabalho | 37 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE | 39 |
| 2.1 | Contextualizando com o Processo Siderúrgico 39 | |
| 2.1.1 | Processo de Laminação | 40 |
| 2.1.1.1 | Laminação a Quente | 41 |
| 2.1.2 | Decapagem Ácida | 43 |
| 2.1.3 | Regeneração de Ácido Clorídrico | 47 |
| 2.1.3.1 | Descrição do Processo de Leito Fluidizado | 48 |
| 2.1.3.2 | Descrição do Processo Rùthner | 49 |
| 2.2 | URA-AMV | 51 |
| 2.2.1 | Seção de Reação | 52 |
| 2.2.2 | Seção de Pré-Concentração | 54 |
| 2.2.3 | Seção de Absorção Gasosa | 56 |
| 2.3 | Colunas de Absorção Gasosa | 59 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.3.1 | Generalidades | 59 |
| 2.3.2 | Equipamento de Absorção Gasosa | 61 |
| 2.3.2.1 | Colunas de Pratos | 62 |
| 2.3.2.2 | Coluna Empacotada | 63 |
| 2.3.3 | Tipos de Recheio | 65 |
| 2.3.4 | Cálculo da Altura de Recheio e Unidade de Transferência (HTU) | 66 |
| 3 | METODOLOGIA | 71 |
| 3.1 | Análise e Coleta de Dados Experimentais da Unidade Industrial | 71 |
| 3.1.1 | Procedimentos de Análise Experimental | 72 |
| 3.1.1.1 | Análise de Fe^{2+} | 72 |
| 3.1.1.2 | Análise de Fe^{3+} | 74 |
| 3.1.1.3 | Análise de HCl_{livre} | 75 |
| 3.1.1.4 | Análise de Cl^{-} | 77 |
| 3.1.1.5 | Análise de Massa Específica em Fase Líquida | 79 |
| 3.1.2 | Erro Experimental | 80 |
| 3.1.2.1 | Erro de Escala em Instrumentos Analógicos | 80 |
| 3.1.2.2 | Erro de Escala em Instrumentos Digitais | 81 |
| 3.1.2.3 | Propagação de Erros | 82 |
| 3.1.2.4 | Pacote – <i>uncertainties package</i> | 83 |
| 3.2 | Balances de Massa em Unidade Industrial | 83 |
| 3.2.1 | Procedimento de Solução | 84 |
| 3.2.2 | Modelo Matemático - Abordagem a Parâmetros Concentrado | 90 |
| 3.2.2.1 | Premissas do Modelo | 91 |
| 3.2.2.2 | Desenvolvimento Matemático | 91 |
| 3.3 | Modelagem Matemática de Colunas de Absorção | 93 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.3.1 | Modelo de Estágios de Equilíbrio - <i>MESH MODEL</i> | 93 |
| 3.3.1.1 | Equações <i>MESH</i> (Formulação 2c+3) | 95 |
| 3.3.2 | O Simulador COCO | 97 |
| 3.3.3 | Aspectos Específicos das Simulações Realizadas | 98 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 101 |
| 4.1 | Eficiência Real das Colunas de Absorção | 101 |
| 4.1.1 | Análise <i>in situ</i> dos Pontos de Amostragem Disponíveis | 102 |
| 4.1.1.1 | Seção de Reação | 103 |
| 4.1.1.2 | Seção de Pré-concentração | 105 |
| 4.1.1.3 | Seção de Absorção Gasosa | 105 |
| 4.1.2 | Equações de Balanço de Massa Elementar na Unidade | 108 |
| 4.1.2.1 | Balanço de Massa na Seção de Reação | 109 |
| 4.1.2.2 | Balanço de Massa na Seção de Pré-concentração | 111 |
| 4.1.2.3 | Balanço de Massa na Seção de Absorção | 113 |
| 4.1.2.4 | Balanço de Massa no Exaustor e Separador de Gotas | 116 |
| 4.1.3 | Análise dos Graus de Liberdade e Equações de Fechamento de Balanço | 117 |
| 4.1.4 | Análise Experimental em Unidade Industrial | 119 |
| 4.1.4.1 | Análises Químicas e Coleta de Dados | 120 |
| 4.1.4.2 | Balanços de Massa nas Seções de Processo | 125 |
| 4.2 | Simulação da Seção de Absorção Gasosa | 138 |
| 4.2.1 | Reprodução da Operação Prevista em Projeto | 139 |
| 4.2.2 | Validação com o Simulador | 145 |
| 4.2.3 | Influência de Parâmetros Operacionais e de Projeto | 146 |
| 4.2.3.1 | Vazões Máximas e Mínimas | 147 |
| 4.2.3.2 | Reciclo e Número de Estágios | 154 |
| 4.3 | Proposta de Aprimoramento do Processo | 156 |

| | | |
|----------|------------------------------|------------|
| 5 | CONCLUSÕES | 159 |
| | REFERÊNCIAS | 161 |

1 Introdução

1.1 Contexto

O processo de beneficiamento de bobinas de aço envolve uma série de operações unitárias que adequam o material (chapa de aço) para os mais diversos setores da indústria do aço, a indústria automotiva e indústria branca, por exemplo. Em meio a este conjunto de operações pode-se salientar os processos de Decapagem Ácida e Regeneração de Ácidos. Tais processos operam de forma conjunta, ciclo fechado, onde a linha de Decapagem trata superficialmente o material através de ação química, ataque ácido, enquanto a regeneração realiza a operação reversa. O resultado do processo de regeneração, banho regenerado (BR) é retornado ao processo de decapagem. Em meio a esse processo destacam-se as unidades de Regeneração de Ácidos do tipo *Rüthner*.

O processo *Rüthner* de Regeneração de Ácido Clorídrico opera decompondo termicamente os licores dispendidos pelo processo de decapagem. Esse licor, banho usado (BU), é composto principalmente por sais clorados de ferro (FeCl_2 e FeCl_3) e ácido clorídrico (HCl). As principais operações unitárias do processo de regeneração são: 1) etapa de decomposição térmica realizada em reatores do tipo "*Spray Roaster*" (BECK et al., 2007); 2) a etapa de pré-concentração, realizada pelo contato direto de gases a alta temperatura oriundos do reator e o banho usado; e 3) operações de absorção gasosa, realizada pelo contato dos gases oriundos da pré-concentração com água de lavagem (com traços de HCl)

e/ou água desmineralizada. Em meio a estas operações unitárias este trabalho teve enfoque nas operações de absorção gasosa.

O processo de absorção gasosa consiste em uma operação unitária que engloba fundamentos de transferência de massa e calor. Via de regra o que ocorre é o transporte de soluto (por exemplo, um poluente) da fase gasosa para uma fase líquida (solvente). Essa migração de um componente específico entre as fases é possível pela diferença de potencial químico, energia livre; o processo reverso é conhecido como dessorção ou *stripping*.

A operação de absorção gasosa pode ocorrer de forma simultânea com inúmeros compostos, *i.e.*, absorção de ácido clorídrico e cloro em água, e, absorção de dióxido de carbono em MEA (metiletanolamina). Estes processos apresentados caracterizam-se como etapas de absorção gasosa física, afinal, não há um mecanismo de reação (reação química) nesta etapa. Em contraponto, é possível promover a absorção de dióxido de carbono através de uma solução de hidróxido de sódio ou, a absorção de gás cloro através de uma solução de hidróxido e tiosulfato de sódio. Em ambos, o resultado é a formação de bicarbonato de sódio (Na_2CO_3) e hipoclorito e cloreto de sódio (NaClO e NaCl). Estas alterações moleculares são resultados de reações químicas entre os componentes das duas fases Gás-Líquido (Sistema de Reação Gás-Líquido).

Neste trabalho, desenvolveu-se uma análise de eficiência da seção de absorção gasosa de uma unidade de regeneração de ácidos do tipo *Rüthner*. Esta seção está presente nas instalações da ArcelorMittal Vega (AMV), localizada em São Francisco do Sul/SC. As ações desenvolvidas pelo autor foram realizadas

em colaboração com o Laboratório de Tecnologias Integradas¹ (InteLab), localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e a ArcelorMittal Vega (AMV). A AMV é uma unidade fabril de beneficiamento de aços planos do grupo Arcelor-Mittal S.A. (conglomerado industrial multinacional de empresas de aço com sede em Luxemburgo). A companhia originou-se da fusão da *Mittal Steel Company* e Arcelor. Atualmente, a Arcelor-Mittal é a maior produtora mundial de aço com uma produção anual de 98,1 milhões de toneladas em 2014 ([ARCELORMITTAL, 2017](#)).

1.2 O Problema

Este trabalho avalia a eficiência de operação da seção de absorção gasosa, formada por duas colunas de absorção industrial com recheio estruturado, que absorve o gás enriquecido em ácido clorídrico oriundo das seções de reação e pré-concentração.

As duas colunas estão arranjadas em série. A primeira coluna recebe os gases com maior concentração de ácido clorídrico ($\pm 4,8\%$ vol./vol.) e opera utilizando a corrente líquida que deixa a segunda coluna. O solvente utilizado para absorver os gases de exaustão é água de rinsagem, *i.e.*, água desmineralizada residual do processos de decapagem (contendo traços de ácido, ferro II e III). Ambas as colunas operam em regime contracorrente. Ressalva-se que a primeira coluna fornece um produto de fundo enriquecido em ácido clorídrico, conhecido como banho regenerado (produto principal).

¹ www.intelab.ufsc.br

Segundo o projeto original da unidade de regeneração, a primeira coluna deveria apresentar valores de eficiência de absorção em torno de 99% de ácido clorídrico; a coluna de segurança (segunda coluna) deveria resultar valores de eficiência na ordem de 29% (Ver manual [DEMAG \(2002\)](#)).

Com base nos indicadores de eficiência disponíveis no projeto, deseja-se avaliar a atual eficiência de operação da unidade. Visto que no último *revamp* realizado na unidade (2010), a única alteração realizada na seção de absorção foi a alteração dos recheios randômicos por estruturados, além da alteração dos rotores das bombas centrífugas.

Conforme o apresentado anteriormente, um estudo *in situ* foi realizado com o objetivo de conhecer as reais condições de eficiência das colunas em operação. Este estudo visa auxiliar na tomada de decisão quanto à aquisição de novas unidades de regeneração, bem como a real necessidade de adquirir recheios estruturados, importados e de elevados custos. Por fim, é esperado que este trabalho gere vantagens competitivas e econômicas a unidade em estudo.

1.3 Motivação e Justificativa

Em meio às questões levantadas pela contextualização e colocação do problema, este trabalho caracteriza-se como um exemplo típico das demandas frequentes enfrentadas por profissionais da indústria, como engenheiros químicos e de processo, químicos industriais e técnicos e operadores. Esses profissionais se deparam cada vez mais com a necessidade de buscar uma elevada performance dos processos industriais nos quais estão envolvidos.

Este estudo é motivado pela possibilidade de tornar o processo de Regeneração de Ácidos da AMV (URA-AMV) mais competitivo através da redução do custo nas etapas de aquisição de novos recheios. Anualmente, a gerência de operação e manutenção da laminação a frio da AMV desembolsa aproximadamente 200 mil reais na compra de recheios estruturados para as colunas de absorção. A avaliação da eficiência de operação das colunas fornece suporte a tomadas de decisão em relação à substituição dos recheios atualmente utilizados por outros de menor custo.

1.4 Perguntas a Serem Respondidas

Para investigar o problema exposto, cabe responder as seguintes perguntas, a saber:

1. A eficiência de operação real das colunas de absorção apresenta a mesma eficiência da prevista em projeto?
2. A eficiência atual de operação é condizente com os valores de eficiência previstos pelo simulador comercial?
3. Quais são as vazões de banho usado e água de rinsagem máximas e mínimas capazes de atender as especificações de concentração do banho regenerado, *i.e.*, que não afetam a qualidade do produto (banho regenerado)?
4. Qual a influência da razão de reciclo e número de estágios na eficiência de absorção das colunas presentes na seção de absorção?

1.5 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são divididos em geral e específicos, conforme apresentado abaixo.

1.5.1 Objetivo Geral

Avaliar tecnicamente a eficiência de colunas de absorção gasosa de uma unidade industrial de regeneração de ácido (seção de absorção gasosa) por meio de análise experimental e simulação do processo através de simulador livre.

1.5.2 Objetivos Específicos

Para alcance do objetivo geral é necessário atingir os objetivos específicos:

- Analisar o processo de regeneração de ácido da ArcelorMittal-Vega através da elaboração de fluxogramas com ênfase nos pontos de amostragens e instrumentação disponíveis na planta.
- Escrever equações de balanço de massa elementar dos componentes presentes nas correntes de processo da URA-AMV, a saber: reator, ciclone, pré-concentrador/Venturi, coluna de absorção, coluna de segurança e conjunto exaustor/separador de gotas.
- Determinar a natureza do sistema equações de balanço por meio da análise de graus de liberdade.
- Avaliar a eficiência real das colunas de absorção da seção de Absorção Gasosa da Unidade de Regeneração de Ácido

da ArcelorMittal-Vega, baseada em análises quantitativas das correntes de processo.

- Determinar a eficiência teórica de colunas de absorção gasosa de ácido clorídrico por meio de um simulador livre;
- Avaliar diferentes cenários de operação através de estudo paramétrico de variáveis operacionais.
- Propor alterações de melhoria de processo quando possível.

1.6 Organização do Trabalho

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos. Este primeiro tem como função contextualizar e apresentar o problema; para tal, coloca-se em pauta a motivação e justificativa, perguntas a serem respondidas, objetivos e a organização do trabalho.

O segundo capítulo trata da fundamentação teórica e estado da arte requerida para compreensão do trabalho. Dessa maneira, apresentam-se os fundamentos da literatura técnica que cerne o processo de regeneração de ácidos, levando em conta os aspectos de absorção gasosa de ácido clorídrico.

O terceiro capítulo apresenta a metodologia requerida para o alcance dos objetivos específicos e, conseqüentemente, do objetivo geral. Nesta seção, apresentar-se-á a metodologia utilizada na coleta e análise físico-química das correntes de processo, a forma como computou-se os erros experimentais nas equações de balanço e, por fim, os aspectos gerais do modelo matemático utilizado pelo simulador livre adotado neste trabalho.

O quarto capítulo apresenta os resultados e a discussão do trabalho. Nesta seção são apresentados os pontos de amostra-

gem definidos no processo, as equações de balanço e análise dos graus de liberdade com dados *in situ*, as simulações realizadas no simulador livre e comparação com dados experimentais, e propostas de melhoria do processo. Por fim, o quinto e último capítulo apresenta as conclusões obtidas neste trabalho.

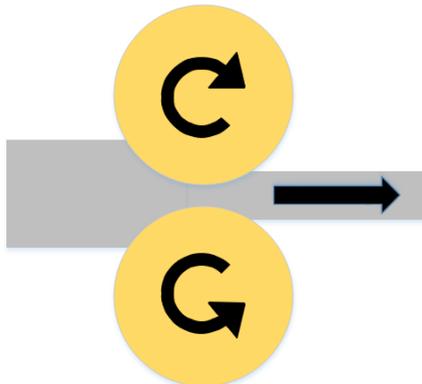
2 Fundamentação Teórica e Estado da Arte

A fundamentação teórica deste trabalho será apresentada da seguinte forma: na primeira seção descreve-se uma visão geral no assunto que cerne o tema em estudo, *i.e.*, contextualiza-se a unidade de regeneração de ácidos (URA) no cenário da indústria siderúrgica. São abordadas as operações unitárias que relacionam-se de forma direta ou indireta com a URA. Abordam-se os processos de laminação, decapagem e regeneração. Dando seguimento, dedica-se uma seção tratando das especificidades da URA-AMV, ou seja, abordando os principais equipamentos e informações técnicas de operação. A última seção apresenta ao leitor o embasamento necessário para compreender a operação unitária de absorção gasosa, tema central deste trabalho.

2.1 Contextualizando com o Processo Siderúrgico

Nesta subseção apresenta-se uma visão ampla de algumas etapas do processo siderúrgico. Primeiramente, apresentam-se os processos de laminação de tiras de aço, operação que visa conformar o material para aplicações mais nobres; dando sequência, são introduzidos os conceitos gerais do processo de decapagem ácida, etapa de tratamento superficial das tiras; e por fim, conceitua-se o processo de regeneração de ácidos aplicados à indústria siderúrgica.

Figura 1 – Laminação a quente de tiras de aço.



Fonte: Adaptado de [Johansson \(2010\)](#).

2.1.1 Processo de Laminação

O processo de laminação do aço consiste em praticar a conformação mecânica através da passagem da peça (tira, chapa, lingote, etc) entre dois cilindros que giram em sentidos opostos e com mesma velocidade (Ver Figura 1). Deste modo, a peça é submetida a tensões compressivas elevadas resultantes das tensões cisalhantes superficiais entre o material (peça) e o cilindro ([PALMEIRA, 2005](#)).

Por apresentar alta produtividade (processo contínuo) e permitir boa precisão no controle dimensional, a laminação é um dos processos mecânicos mais utilizados. Atualmente 90% do aço produzido passa por essa etapa ([PALMEIRA, 2005](#)). A operação de laminação pode ser realizado de duas formas:

- **Laminação a quente:** consiste em uma operação de des-

baste, ou redução da espessura da tira do material realizada em elevadas temperaturas através de esforço mecânico gerado por cilindros compressores.

- **Laminação a frio:** a laminação ou redução a frio é obtida pela deformação da estrutura cristalina do material, através da aplicação de esforço mecânico exercido através de cilindros. Normalmente utilizada em operações de acabamento, quando as especificações do produto final exigem um bom acabamento superficial, como por exemplo aplicações para indústria automobilística e branca.

2.1.1.1 Laminação a Quente

A laminação a quente é comumente aplicada em etapas iniciais do processo de fabricação de tiras de aço. Geralmente é realizada quando deseja-se reduzir grandes espessuras do material (desbaste). Conforme auto-explicado pelo nome, esse processo é realizado com fornos industriais, permitindo a operação a altas temperaturas (para processos envolvendo aço aproximadamente 800 °C).

As elevadas temperaturas, bem como a exposição do material ao ar atmosférico (oxigênio) acabam propiciando a oxidação da superfície do material (Ver Figura 2), formando assim uma camada cerâmica rica em óxido de ferro, conhecida industrialmente como carepa. De modo a garantir a qualidade superficial das tiras de aço processadas, a carepa deve ser completamente removida antes do processo de laminação a frio (LEITE, 2008).

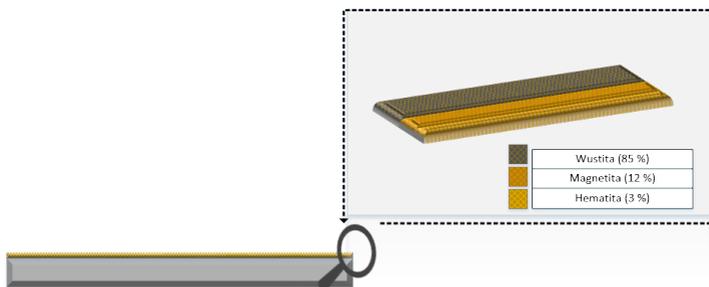
A carepa é composta por uma camada (5 - 10 μm) de óxido de ferro formada na superfície do aço quando este é submetido quimicamente ao oxigênio e a elevadas temperaturas (reação

Figura 2 – Bobinas de aço no estoque da unidade AMV antes de ingressar no processo de beneficiamento.



Fonte: ArcelorMittal Vega.

Figura 3 – Esquema apresentando a carepa na superfície da tira do aço.



Fonte: Elaborado pelo autor.

de oxidação do ferro metálico) (KLADNIG, 2008). Essa estrutura complexa, conforme pode ser observada na Figura 3, possui em sua composição química os seguintes compostos cerâmicos derivados do ferro (Fe): wustita (FeO), magnetita (Fe₃O₄) e hematita (Fe₂O₃) apresentando, respectivamente, uma proporção mássica de 85%, 12% e 3%, segundo o manual técnico de operação da ArcelorMittal-Vega (DEMAG, 2002). Esta camada de óxido presente na superfície da tira de aço deve ser removida através do processo de decapagem. Via de regra, essa etapa consiste em utilizar de um método físico ou químico para remoção da camada de óxido de ferro (carepa) presente na superfície do material. O processo de decapagem química é o mais utilizado industrialmente, sendo o ácido clorídrico o reagente químico comercialmente mais atuante.

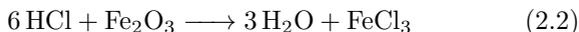
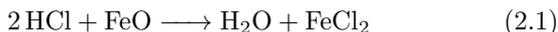
2.1.2 Decapagem Ácida

A decapagem química do aço consiste em remover a superfície de óxido de ferro através de uma reação química de superfície pela conversão do óxido metálico (FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃) a sais de ferro (Cloreto férrico e ferroso (FeCl₃ e FeCl₂)). Pode-se analisar as principais reações químicas atuantes no processo de decapagem com ácido clorídrico nas Equações 2.1, 2.2 e 2.3.

O processo de decapagem pode ser realizado fazendo uso de ácido sulfúrico (H₂SO₄), bem como com o ácido clorídrico (HCl). No entanto, segundo Kladnig (2008) o ácido clorídrico mostra-se mais vantajoso pois:

- A taxa de dissolução do óxido de ferro é maior quando realizado com o ácido clorídrico em relação ao ácido sulfúrico.

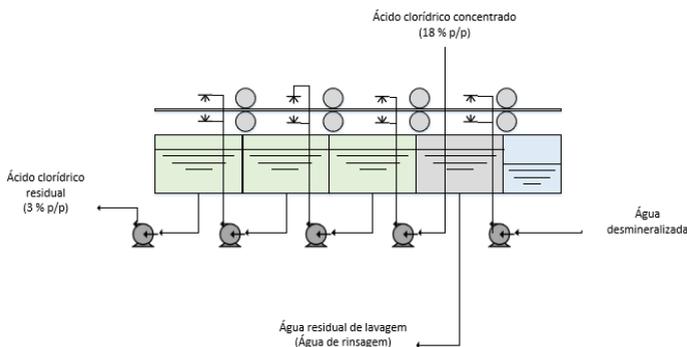
- O ácido clorídrico permite a formação de uma superfície mais lisa e menos porosa, permitindo um material de maior qualidade.
- Quando comparadas as velocidades de reação, a velocidade do HCl é cerca de 10 vezes maior que a do H₂SO₄.
- Do ponto de vista ambiental, a principal vantagem de utilizar-se o HCl consiste de que o processo de regeneração térmica permite uma recuperação de cerca de 99%.



Na Figura 4 é possível observar um esquema do processo comercial de decapagem de aços planos utilizando-se HCl. As superfícies das tiras de aço são expostas continuamente a jatos aspersores de ácido (Ver Figura 5) com um arranjo contracorrente. Este equipamento opera com temperaturas entre 80 a 90 °C e com uma leve depressão no interior dos tanques.

Segundo o manual operacional da AMV, fornecido pelo fabricante, DEMAG (2002), a composição do banho concentrado (banho regenerado, BR) possui uma fração mássica de ácido entre 16 a 20 %, enquanto o teor residual na saída do primeiro banho de decapagem (banho usado, BU) possui uma composição ácida entre 3% e 4 %.

Figura 4 – Processo de decapagem de tiras de aço.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de decapagem é concluído com o material passando por uma lavagem com água desmineralizada que procura retirar traços de ácidos residuais na superfície do metal.

Do ponto de vista global, o processo de decapagem consome ácido clorídrico e produz sais de ferro clorados. É de interesse ambiental que haja um processo capaz de reverter quimicamente os rejeitos da decapagem de forma a regenerá-lo. Em meio a essa demanda pode-se citar a patente de Othmar Rütthner (RüTHNER, 1957) a qual propôs converter termicamente os sais oriundos da decapagem em câmaras de combustão.

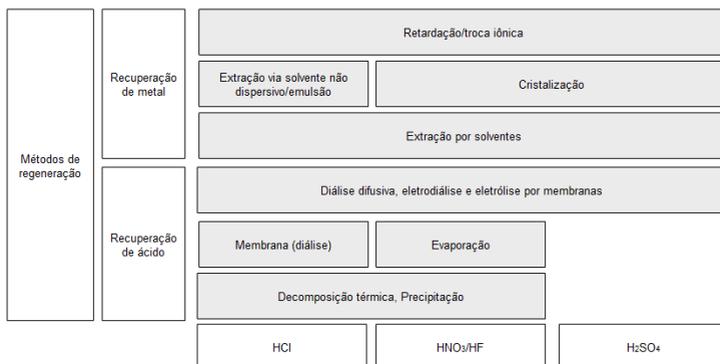
O trabalho de Regel-Rosocka (2010) faz uma revisão completa sobre os métodos de regeneração do liquor de decapagem. A Figura 6 mostra as possibilidades de regeneração dos banhos de decapagem baseados no agente químico.

Figura 5 – Processo industrial de decapagem turbulenta ácida.



Fonte: ArcelorMittal Vega.

Figura 6 – Metodologia utilizada para tratamento do licores de decapagem dispendido nos processos industriais.



Fonte: Adaptado de [Regel-Rosocka \(2010\)](#).

Apesar das enormes possibilidades comerciais de regeneração dos banhos de decapagem, tanto com relação ao ácido

quanto ao metal, este trabalho teve foco no processo de regeneração de ácido clorídrico. Sendo assim, adiante apresenta-se a fundamentação condizente com esse processo.

2.1.3 Regeneração de Ácido Clorídrico

Historicamente, *Rüthner* foi o inventor do processo de regeneração de ácidos através da decomposição térmica do licor usado no processo de decapagem; sua patente, do ponto de vista operacional, propõe o contato do banho de decapagem usado com ácido clorídrico de forma a precipitar cloreto ferroso. Esse precipitado segue para uma centrífuga e então é alimentado em uma câmara de combustão. Os gases de exaustão retornam aos tanques de decapagem e parte é direcionada ao banho usado, de forma a tornar o processo cíclico. Mais informações do processo podem ser encontrada na patente de [Rüthner \(1957\)](#).

Onze anos após a invenção de *Rüthner*, uma nova patente apresenta uma proposta interessante com respeito ao processo de regeneração. [Michels, Welling e Ueberle \(1968\)](#) propõem um processo mais avançado, levando em conta a absorção dos gases de HCl, bem como reaproveitando a água de rinsagem do processo de decapagem. Nesta patente, no entanto, a câmara de combustão foi substituída por um reator de leito fluidizado. Além dessa alteração, uma seção de pré-concentração já aprimorava o processo de integração energética.

No trabalho de [Martins \(2016\)](#) há um fundamentação bastante relevante sobre os principais tipos de reatores utilizados para a decomposição térmica dos banhos de decapagem. Industrialmente, utilizam-se reatores de dois tipos: de pirohidrólise (*spray roaster reactor*) e o de leito fluidizado (*fluidized bed*).

Estes dois reatores possuem algumas peculiaridades, em especial, quanto ao sub-produto formado. O reator de leito fluidizado fornece partículas de óxido peletizadas (*pellets*) com tamanhos distribuídos na ordem de milímetros e ricos em magnetita; já o reator *spray roaster* fornece um subproduto mais nobre com partículas micrométricas e ricas em hematita. Do ponto de vista comercial, o subproduto gerado no *spray roaster* permite um campo de aplicação mais vasto, *i.e.*, para as indústrias de ímãs, autopeças, tintas e correlatos, tratamento de efluentes, vidros, alimentos, entre outras.

2.1.3.1 Descrição do Processo de Leito Fluidizado

O processo de decomposição térmica atualmente apresenta poucas evoluções com respeito à proposta na patente de [Michels, Welling e Ueberle \(1968\)](#) já mencionada anteriormente. O trabalho de [Kladnig \(2008\)](#) faz uma descrição detalhada do processo envolvendo reatores de leito fluidizado.

O processo envolvendo a decomposição em leito fluidizado apresenta três operações unitárias principais: reação de decomposição, pré-concentração e absorção gasosa.

O processo é iniciado com os banhos oriundos da decapagem sendo alimentados no pré-concentrador. Este equipamento concentra o banho em aproximadamente 10%, *i.e.*, retira 10% da umidade. O contato direto entre os gases quentes do reator e o banho usado promove a evaporação de parte da umidade livre do banho usado (BU).

O banho concentrado segue para o reator de leito fluidizado. *Pellets* de 2 mm de óxido de ferro são gerados dentro do reator. Gás natural é usado como combustível para fornecer calor

à reação de decomposição. O ar de combustão injetado no reator permite a fluidização do leito. Os gases de topo passam por um ciclone que visa a separação dos particulados dos gases ácidos.

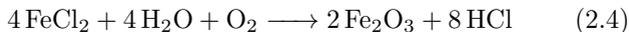
Após passar pela pré-concentração os gases seguem para uma coluna de absorção gasosa responsável por recuperar o HCl regenerado. Água de rinsagem é utilizada nesta etapa. Atualmente as unidades de regeneração contam também com mais uma coluna de absorção para abater os traços de ácido clorídrico e cloro. É muito comum utilizar soluções cáusticas de hidróxido de sódio e tiosulfato de sódio para abate-los.

2.1.3.2 Descrição do Processo Rüttnner

Do ponto de vista comercial, o processo de regeneração envolvendo reatores de piro-hidrólise são conhecidos como processo *Rüttnner*. O processo é similar ao de leito fluidizado.

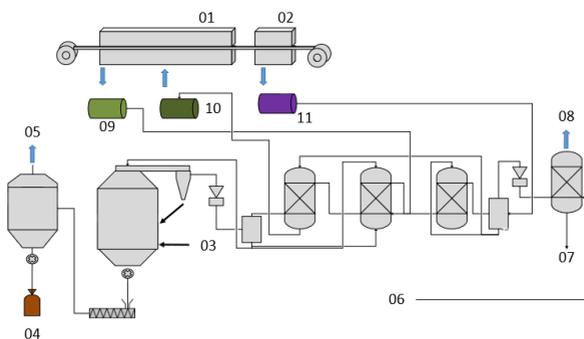
O processo inicia-se com a estocagem do BU, oriundo da linha de decapagem, em grandes tanques pulmões. Desta forma, o BU é pressurizado (3 - 5 atm) e deslocado através de bombas de recirculação para a Unidade de Regeneração de Ácidos (URA) (ver Figura 7). O banho usado é alimentado a um pré-concentrador o qual promove a concentração dos sais em solução (FeCl_2 e FeCl_3) e, então, segue para o reator de regeneração (*spray roaster reactor*). No interior do reator ocorre as reações químicas de regeneração (equações 2.4 e 2.5), sendo assim o processo gera dois produtos: óxido de ferro (produto de fundo) e ácido clorídrico (produto de topo). Esta etapa requer uma elevada demanda térmica, temperaturas próximas dos 800 °C, promovida por queimadores tangenciais (KLADNIG, 2008),

(REGEL-ROSOCKA, 2010).



O óxido produzido no fundo do reator é direcionado a um silo de estocagem através de um transportador helicoidal, onde é expedido em grandes sacas (*bags*) de, aproximadamente, 1 tonelada. O gás de exaustão rico em HCl no topo do reator é direcionado a um Venturi/pré-concentrador e, então, segue para uma série de colunas de absorção gasosa.

Figura 7 – Esquema do processo Rütthner para regeneração de ácidos.



† Legenda: 1- Tanques de decapagem, 2- Tanque de rinsagem, 3- Gás natural, 4- Óxido de ferro, 5- Particulado, 6- Água industrial, 7- Efluente líquido, 8- Ar de exaustão, 9- Tanque de banho regenerado, 10- Tanque de banho usado e 11- Tanque de rinsagem.

Fonte: Adaptado de Kladnig (2008).

O sistema de absorção opera pelo contato entre o gás de exaustão com água desmineralizada ou água de rinsagem (oriunda do processo de decapagem) em colunas com recheio. O produto de fundo dá origem a uma corrente líquida enriquecida em ácido (aproximadamente 18% p/p), denominada banho regenerado (BR).

O gás residual do processo contém traços de HCl, Cl₂, e Fe₂O₃ e estes são "tratados" e neutralizados em um lavador de gases antes da emissão para a atmosfera.

2.2 URA-AMV

Esta subseção é dedicada a apresentar as especificidades do processo de regeneração de ácidos da ArcelorMittal-Vega.

A unidade URA-AMV iniciou suas atividades em 2003 e possuía originalmente capacidade de processamento de $4,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de banho usado. Em 2010, um *revamp* ampliou a capacidade de processamento nominal para $5,4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. A URA apresenta cinco seções principais de processamento:

- **Seção de Reação**, contendo como equipamentos principais um reator do tipo *spray roaster*, dois ciclones arranjados em paralelos e sistema de combustão provida por três queimadores tangenciais e um soprador de ar de combustão.
- **Seção de Pré-concentração**, contendo um lavador Venturi e um pré-concentrador sobrepostos.
- **Seção de Absorção**, incluindo duas colunas de absorção arranjadas em série.

- **Seção de Tratamento de gases**, inclui um exaustor principal, separador de gotas, lavador Venturi e um lavador de gases;
- **Seção de manuseio e transporte de óxido**, contempla rosca helicoidal, ciclone, filtro de mangas e um silo principal de estocagem de óxido.

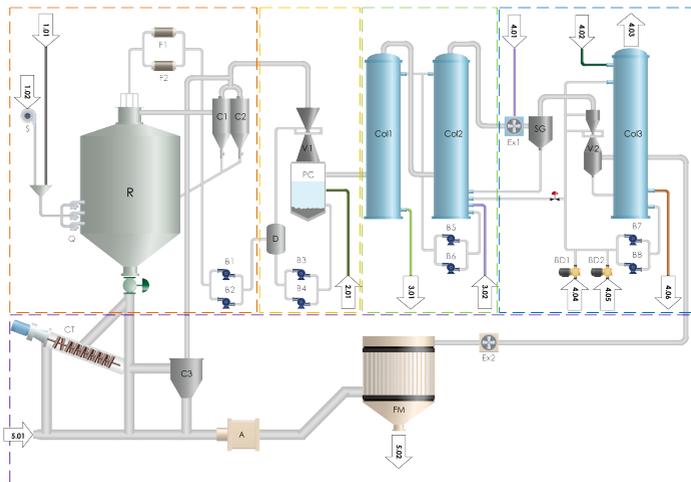
A Figura 8 apresenta um diagrama contemplando todas as seções participantes do processo de regeneração da AMV. Um detalhamento das seções de reação, pré-concentração e absorção será apresentado adiante. No trabalho de [Martins \(2016\)](#) é apresentado uma descrição detalhada de todas as seções do processo.

2.2.1 Seção de Reação

Conforme já mencionado, a seção de reação dispõe de um reator de piro-hidrólise e dois ciclones arranjados em paralelo, a Figura 9 apresenta os detalhes. Um par de bombas (dispostas em paralelo, redundância do processo) bombeia o banho concentrado oriundo da base do pré-concentrador. O banho tem um vazão volumétrica em torno de $4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e uma composição mássica de 28% em cloreto ferroso, 2% cloreto férrico, 3% em ácido clorídrico e o restante compõe-se de água. Antes de entrar no reator esta carga passa em um sistema de filtração. Lanças centrais aspergem o banho dentro do reator.

O reator possui uma estrutura cilindro-cônica. Sua base, denominada na indústria de cinta, possui três queimadores tangenciais. Tais equipamentos fornecem energia térmica (obtida da queima de gás natural) necessária para a evaporação de água

Figura 8 – Esquema do processo de regeneração de ácido da URA-AMV.



† Legenda: R - Reator, C1/C2/C3 - Ciclones, F1/F2 - Filtros, S - Soprador, Q - Queimadores, B1/B2 - Bombas centrífugas, V1 - Venturi, PC - Pré-concentrador, D - Divisor hidráulico, B3/B4 - Bombas centrífugas, Col1/Col2/Col3 - Colunas de absorção, B5/B6 - Bombas centrífugas, Ex1 - Exaustor principal, SG - Separador de gotas, V2 - Venturi, BD1/BD2 - Bombas dosadoras, B7/B8 - Bombas centrífugas, CT - Correia transportadora, A - amostrador, FM - Filtro de manga, Ex2 - Exaustor secundário.

Fonte: Cortesia da Tubanharon Engenharia de Processos Ltda (2017).

livre e regeneração do ácido. Em função da ação dos queimadores, um campo de escoamento complexo é formado, recomenda-se a leitura do artigo de [Schiemann et al. \(2013\)](#). Uma revisão do estado da arte deste equipamento incluindo as etapas reacionais ocorridas no reator pode ser vista em [Martins \(2016\)](#).

O reator possui duas correntes de saída, a dos gases de topo enriquecidos em HCl e o produto de fundo formado por partículas de óxido de ferro (Fe_2O_3). O produto de fundo segue para a seção de transporte e manuseio de óxido; traços de cloretos são encontrados nas amostras (em torno de 0,5% p/p) e aproximadamente $900 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ são produzidos.

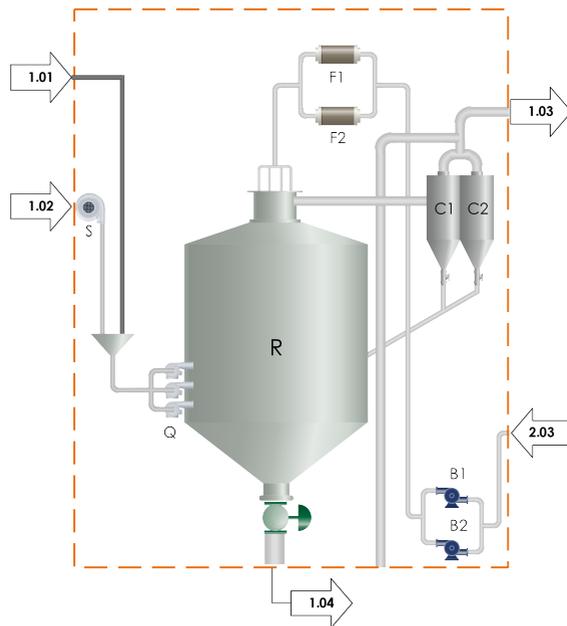
O produto principal é direcionado para dois ciclones dispostos em paralelo. Os ciclones apresentam uma eficiência em torno de 40% quanto a taxa de recuperação de particulados. Tais cargas são direcionadas a base do reator. O gás que deixa o ciclone segue para a seção de pré-concentração.

Do ponto de vista do processo, o reator é o equipamento de maior consumo energético aproximadamente, 50% do custo de operação da unidade é dispendido por ele, em virtude das enormes demandas de gás natural.

2.2.2 Seção de Pré-Concentração

A Seção de pré-concentração recebe o banho usado originado na linha de decapagem. Antes de seguir para a base do pré-concentrador o banho passa por um filtro disposto no térreo da unidade. São alimentados aproximadamente $5,4 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ de banho usado neste equipamento; 20% de cloreto ferroso e 2% de ácido compõe este banho. Água de rinsagem é dosada para controle de densidade do banho que deixa o pré-concentrador

Figura 9 – Esquema da seção de reação



† Legenda: 1.01 - Gás natural, 1.02 - Ar de combustão, 1.03 - Gás para pré-concentrador, 1.04 - Óxido de ferro, 2.03 - Banho concentrado.

Fonte: Cortesia da Tubanharon Engenharia de Processos Ltda (2017).

(não representada na Figura 10).

Um evaporador Venturi está arranjado acima do Pré-concentrador. Neste equipamento é feito o contato dos gases do reator com o banho usado. Bombas de recirculação direcionam cargas deste banho a garganta do Venturi. A Figura 10 representa o esquema de operação. Um divisor hidráulico divide o fluxo de retorno do banho para a garganta e para o reator; 10% da vazão de recirculação segue para o processo e os outros 90% recirculam.

Do ponto de vista de engenharia, no Venturi ocorre a coleta de partículas de óxido carregadas com o gás. Esse óxido que segue ao pré-concentrador converte-se a cloreto férrico.

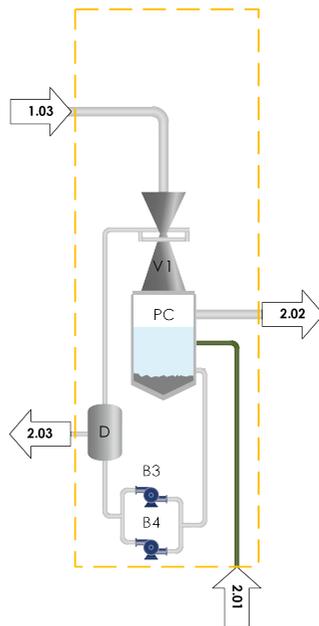
Por fim, a pré-concentração é responsável principalmente pela economia energética do processo. Através desta seção boa parte da energia (entalpia) dispendida pelo reator é reaproveitada.

2.2.3 Seção de Absorção Gasosa

A Seção de Absorção Gasosa é onde será dado o enfoque principal deste trabalho. Duas colunas arranjadas em série compõem este sistema. A primeira coluna, coluna principal, é chamada de coluna de absorção. Esta coluna possui 1,8 metros de diâmetro, uma altura total de 11 metros e opera com uma altura de 9 metros de recheio estruturado (área interfacial de 125 m^{-1}). A segunda coluna, denominada coluna de segurança abate as cargas de ácido residuais da primeira coluna. Uma altura de recheio de 5 metros compõe essa coluna (recheio estruturado, área interfacial de 240 m^{-1}). Ambas as colunas possuem o mesmo diâmetro.

A operação das colunas é realizada em contracorrente.

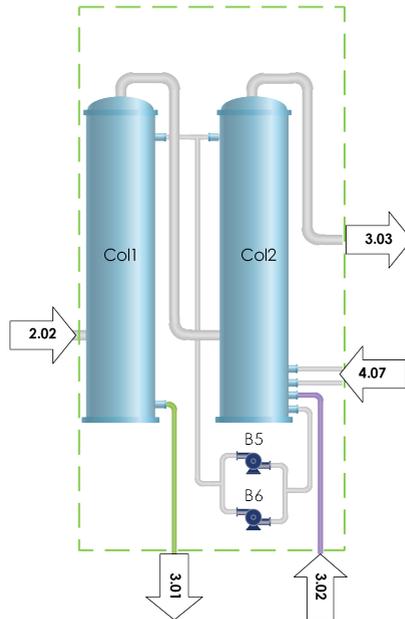
Figura 10 – Esquema da seção de pré-concentração.



†Legenda: 1.03 - Gás para pré-concentrador, 2.01 - Banho usado, 2.02 - Gás para absorção, 2.03 - Banho concentrado.

Fonte: Cortesia da Tubanharon Engenharia de Processos Ltda. (2017).

Figura 11 – Seção de absorção gasosa.



†Legenda: 2.02 - Gás para absorção, 3.01 - Banho regenerado, 3.02 - Água de rinsagem, 3.03 - Gás para tratamento, 4.07 - Água do exaustor.

Fonte: Cortesia da Tubanharon Engenharia de Processos Ltda. (2017).

Na coluna de segurança, água de rinsagem é alimentada em sua base (Ver Figura 11). Outra corrente líquida é direcionada do conjunto separador de gotas/exaustor; ambas as correntes possuem composição similar.

As cargas alimentadas na base da coluna são direcionadas para o seu topo. Lá uma divisão do fluxo volumétrico ocorre; 90%

desta carga retorna a coluna de segurança e o restante alimenta a coluna de absorção.

A coluna de absorção fornece como produto de fundo o banho regenerado, produto principal da unidade. Esse banho deve ser composto por aproximadamente $180 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou 18% em massa de ácido clorídrico.

2.3 Colunas de Absorção Gasosa

Nesta subseção será apresentada uma fundamentação teórica a respeito de colunas de absorção gasosa. Inicia-se abordando aspectos gerais desta operação unitária, *i.e.*, fundamentos de engenharia de processo e arranjo físico do equipamento. Dando seguimento, apresenta-se os tipos de recheio de colunas de absorção mais utilizados; e por fim, apresentada uma abordagem matemática para dimensionamento de colunas de absorção.

2.3.1 Generalidades

Conceitualmente, a operação de absorção gasosa consiste na transferência de um soluto presente em uma fase gasosa para uma fase líquida. A exemplo, pode-se citar a absorção de uma corrente gasosa composta por ar e amônia sendo absorvida por água a temperatura ambiente (FOUST, 1960). Nesta operação, observa-se que a amônia apresenta solubilidade em água diferentemente do ar. De forma oposta, *i.e.*, a operação de transferência de um soluto presente em fase líquida para a fase gás é denominado de dessorção ou *stripping*.

A operação de absorção é limitada pela seguinte condição: o gás deve estar afastado de sua condição de saturação, ou seja,

longe de seu ponto de orvalho. O mesmo conceito é válido para a corrente líquida, ou seja, o ponto de bolha não deve ser uma opção.

Apesar da condição expressa acima ser uma restrição para o fenômeno, é muito comum ocorrer evaporação da fase líquida. Isto é motivado pelo calor de dissolução gerado pela transferência do soluto para a fase líquida. É o caso por exemplo da absorção de ácido clorídrico em água ou até mesmo de ácido fosfórico.

O calor de dissolução também impacta diretamente nos efeitos térmicos da absorção, as contantes de equilíbrio do soluto em fase gasosa geralmente decaem com o aumento de temperatura. Na indústria de bebidas, trocadores de calor são arranjados ao longo do equipamento de absorção, com objetivo de resfriar a corrente líquida da bebida a ser gaseificada, refrigerante por exemplo.

A abordagem de engenharia amplamente utilizada para os cálculos de colunas de absorção assume as seguintes premissas:

- Solute presente na fase gás diluído.
- A corrente gás e a corrente líquida não são transferidas entre as fases, salvo o soluto.
- Não há condensação e/ou evaporação.
- A condição de equilíbrio termodinâmico é satisfeita.

Com vistas a embasar melhor o leitor, adiante apresenta-se uma subseção abordando os fenômenos físicos desta operação.

2.3.2 Equipamento de Absorção Gasosa

Segundo Seader, Henley e Roper (2010) a abordagem de dimensionamento da operação de absorção depende fortemente do arranjo físico do equipamento industrial. Quando múltiplos estágios são requeridos, é muito comum utilizar colunas cilíndricas dispostas verticalmente e de pratos ou empacotadas.

A escolha do tipo de contactor utilizado no processo é função de uma série de fatores, em Towler e Sinnott (2013) uma lista contemplando as vantagens e desvantagens foi listada, sendo estas:

1. Colunas de pratos apresentam vantagem quanto a variação das cargas de operação de líquido e gás.
2. Colunas de recheio empacotados não são indicadas para vazões de líquidos muito baixas.
3. A previsão da eficiência dos pratos é melhor que os valores estimados para leitos empacotados.
4. Coluna de pratos são dimensionadas com maior assertividade quando comparadas com leitos empacotados. Nas colunas empacotadas sempre há dúvida quanto a distribuição de líquidos no interior da coluna, em especial para colunas de grande porte.
5. É mais fácil instalar sistemas de resfriamento em colunas de pratos.
6. É mais fácil prever as cargas que deixam o estágio pelas laterais em colunas de pratos.

7. Para líquidos corrosivos, uma coluna empacotada sempre será mais econômica que uma de pratos.
8. A retenção de líquidos é menor em colunas empacotadas.
9. Colunas empacotadas são mais fácil de manipular do ponto de vista de manutenções.
10. A perda de carga por estágio de equilíbrio é menor em leitos empacotados.

2.3.2.1 Colunas de Pratos

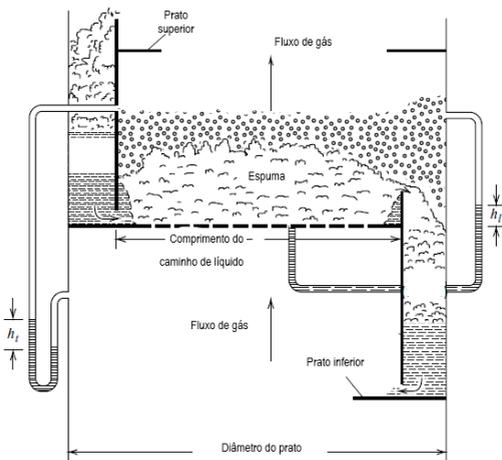
Uma coluna de pratos é composta por um vaso de pressão cilíndrico-vertical onde gás e líquido escoam de forma contracorrente. Pratos internos, permitem o contato íntimo entre as fases, de forma a permitir maiores efeitos de transferência interfacial.

Um ponto a ser analisado é que os procedimentos de dimensionamento de colunas de prato apresentam certa descontinuidade, quando comparadas com colunas empacotadas. O número de estágios requeridos para operação deverão, portanto, computar números inteiros, ou seja, não há como dimensionar uma coluna com 5,5 estágios, por exemplo.

O regime mais comum de operação interna de colunas de prato é denominado regime de "espuma". Este arranjo permite que o líquido flua entre os estágios de forma contínua, enquanto o gás escoar por válvulas ou cápsulas. A Figura 12 apresenta um esquema deste regime de operação.

Além da abordagem de escoamento de espuma em [Green e Perry \(2007\)](#) apresenta-se uma seção com os mais diversos tipos de pratos e contactores.

Figura 12 – Esquema de uma coluna de pratos.



Fonte: Adaptado pelo autor de [Seader, Henley e Roper \(2010\)](#).

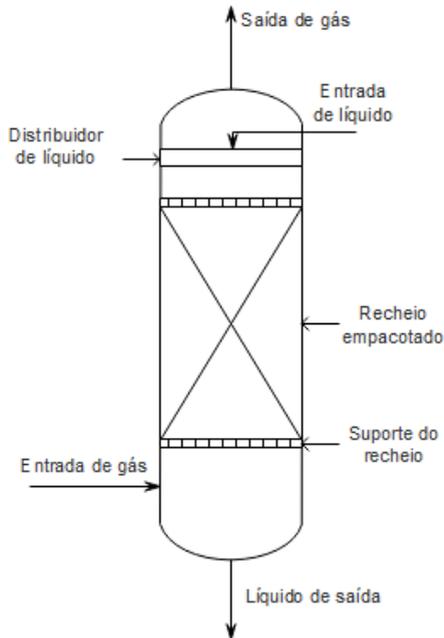
2.3.2.2 Coluna Empacotada

Colunas empacotadas podem ser utilizadas em operações de absorção/dessorção gasosa, extração líquido-líquido e destilação.

O contato gás-líquido em uma coluna empacotada é contínuo, diferente da coluna de pratos ([TOWLER; SINNOTT, 2013](#)). Via de regra, o procedimento de operação de uma coluna empacotada é análogo ao da coluna de pratos, no entanto o escoamento do líquido é distinto do método de espuma, apresentado anteriormente.

Um esquema de uma coluna de absorção é apresentado na Figura 13. Basicamente, uma coluna de leito empacotada é

Figura 13 – Esquema de uma coluna de absorção de leito empacotado.



Fonte: Adaptado de autor de [Towler e Sinnott \(2013\)](#).

formada por um vaso de pressão (cilíndrico, geralmente), um sistema de distribuição de líquido, suportes para a base e topo do recheio e propriamente o recheio.

O recheio das colunas de absorção empacotadas podem ser do tipo randômico ou estruturado. Adiante segue uma fundamentação dos principais tipos de recheio.

2.3.3 Tipos de Recheio

Em [Towler e Sinnott \(2013\)](#) são apresentadas as propriedades que um recheio deve ter:

- Uma área interfacial ampla, de modo a prover um maior contato entre as fases.
- Uma estrutura que permita a passagem do gás.
- Promover uma distribuição uniforme do líquido no recheio.
- Promover um escoamento do gás uniforme ao longo do recheio.

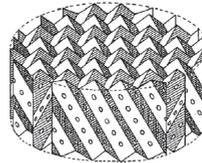
Conforme já mencionado no tópico anterior, os recheios podem ser divididos em duas classes:

1. Recheios com uma geometria regular, conhecidos como recheio estruturado.
2. Recheios de geometria randômica como anéis, celas, e outros formatos proprietários. Estes recheios são denominados como recheios randômicos. Estes recheios são distribuídos ao longo da coluna de forma randômica.

A escolha do tipo de recheio ideal depende de uma série de fatores como: custo, perda de carga específica, características de manuseio e transporte, peso específico, dentre outros. Abaixo estão listadas algumas vantagens de cada um dos recheios:

- Recheios randômicos são mais econômicos quando comparados com recheios estruturados.

Figura 14 – Exemplo de recheios randômica e outro estruturado.

(a) *Pall rings*

(b) Recheio estruturado

Fonte: Adaptado de pelo autor de [Seader, Henley e Roper \(2010\)](#).

- Recheios randômicos são mais fáceis de manusear e instalar.
- Recheios randômicos possuem uma área interfacial máxima, limitada em torno de 127 m^{-1} .
- Recheios randômicos apresentam baixo peso específico, portanto em condições de alto vácuo podem resultar em fluidização do leito.
- Em casos de *revamps* ou redução das taxas de reciclo indica-se o uso de recheios estruturado.

Em [Seader, Henley e Roper \(2010\)](#) apresenta-se um detalhamento para a escolha do melhor recheio.

2.3.4 Cálculo da Altura de Recheio e Unidade de Transferência (HTU)

Para o dimensionamento de colunas de absorção, o ponto principal é definir a altura de recheio requerida para prover ao

sistema uma especificação nominal de concentração ideal.

Será apresentado aqui um método bastante utilizado para o cálculo de recheios de coluna de absorção gasosa. Essa abordagem é válida para colunas que apresentem uma concentração de soluto inferior a 10%, e que assume que o fluxo da corrente líquida e gasosa são constantes.

O cálculo da altura do leito (Z) pode ser fornecido em função da concentração molar da fase gasosa e fase líquida dado pelas Equações 2.6 e 2.7.

$$Z = \frac{G_m}{K_G a P} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e} \quad (2.6)$$

$$Z = \frac{L_m}{K_L a C} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x_e - x} \quad (2.7)$$

Nas equações acima a é a área interfacial do leito em m^{-1} , P é a pressão total do sistema, C é a concentração molar total da fase líquida, y_1 e y_2 são as frações molares da fase gasosa no fundo e no topo, respectivamente; x_1 e x_2 são as frações molares da fase líquida no fundo e no topo, respectivamente; x_e e y_e são as frações molares em equilíbrio com a fração de gás e com a fração de líquido, respectivamente.

Com o propósito de facilitar a etapa de dimensionamento é comum representar as Equações 2.6 e 2.7 em termos de unidades de transferência "HTU", onde o conjunto a frente da integral é a altura de uma unidade específica e o termo integral é o número de unidades (estágios) requeridos. Em termos matemáticos têm-se

as Equações 2.8 e 2.9.

$$H_{OG} = \frac{G_m}{K_G a P} \quad H_{OL} = \frac{L_m}{K_L a C_t} \quad (2.8)$$

$$N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e} \quad N_{OL} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x_e - x} \quad (2.9)$$

$$Z = H_{OG} N_{OG} \quad Z = H_{OL} N_{OL} \quad (2.10)$$

A relação entre os termos H_L e H_G é dada pelas Equações 2.11 e 2.12

$$H_{OG} = H_G + m \frac{G_m}{L_m} H_L \quad (2.11)$$

$$H_{OL} = H_L + \frac{L_m}{m G_m} H_G \quad (2.12)$$

Observe que o coeficiente m é a inclinação da curva de equilíbrio e G_m/L_m é a inclinação da curva de operação.

Em situações que a curva de equilíbrio é linear, pode-se usar a Equação 2.13 para calcular o número de unidades de transferência requerido.

$$N_{OG} = \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_{lm}} \quad (2.13)$$

Observe que Δy_{lm} é a média logarítmica da força motriz de concentração do soluto.

$$\Delta y_{lm} = \frac{\Delta y_1 - \Delta y_2}{\ln\left(\frac{\Delta y_1}{\Delta y_2}\right)} \quad (2.14)$$

Na Equação 2.14 tem-se $\Delta y_1 = (y_1 - y_e)$ e $\Delta y_2 = (y_2 - y_e)$.

Caso a curva de equilíbrio e as linhas de operação possam ser tomadas como retas e a concentração do solvente alimentado for livre de soluto, então a Equação 2.15 nos fornece o número de unidades de transferência necessário.

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - \left(\frac{mG_m}{L_m}\right)} \ln \left[\left(1 - \frac{mG_m}{L_m}\right) \frac{y_1}{y_2} + \frac{mG_m}{L_m} \right] \quad (2.15)$$

3 Metodologia

O capítulo de metodologia foi dividido em três seções, a saber: 1) Análise e coleta de dados experimentais da unidade industrial, onde são apresentados os procedimentos físico-químicos utilizados para quantificar as correntes de processo, a metodologia utilizada para cálculo de erro inerente às medidas laboratoriais e de instrumentos e para os cálculos de erro propagado; 2) balanços de massa em unidade industrial, apresentando a formulação da metodologia requerida para a abordagem dos balanços de massa *in situ*; e por fim 3) modelagem matemática de colunas de absorção, onde apresenta-se o modelo matemático utilizado pelo simulador comercial, as características do simulador bem como as especificidade computacionais e versões dos *softwares* utilizados.

3.1 Análise e Coleta de Dados Experimentais da Unidade Industrial

Primeiramente, abordou-se os procedimentos experimentais realizados para quantificar quimicamente as correntes líquidas em relação às concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{HCl}_{\text{livre}}$ e Cl^- , neste último somente para o óxido de ferro, ou seja, fase sólida. A metodologia de análise da massa específica para a fase líquida também é abordada. Apresenta-se, também, a metodologia utilizada para quantificar os erros experimentais, incluindo a ferramenta computacional que permite o cálculo da propagação de erros. Os pontos de amostragem e levantamento de informações *in situ* são apresentados na Subseção 4.1.1 presente no Capítulo de Resultados e

Discussão.

3.1.1 Procedimentos de Análise Experimental

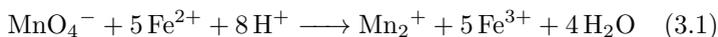
Os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho foram baseados nos procedimentos de operação da URA-AMV. Os protocolos experimentais utilizados foram necessários para determinação das composições mássicas das correntes em fase líquida e em fase sólida no caso da determinação de cloretos no óxido de ferro.

Para a determinação experimental em fase líquida utilizou-se a titulação como método para aferir os seguintes componentes, a saber: Fe^{2+} , Fe^{3+} e $\text{HCl}_{\text{livre}}$. Para quantificar a concentração de cloreto residual no óxido de ferro (sub-produto) utilizou-se um método de titulação envolvendo a solubilização de óxido em fase líquida. Além disso, apresenta-se a metodologia utilizada para medir a massa específica em fase líquida e sólida (produto de fundo do reator).

Nas subseções a seguir são apresentadas a descrição de cada um dos procedimentos realizados no laboratório da Unidade de Regeneração de Ácidos da AMV.

3.1.1.1 Análise de Fe^{2+}

O procedimento analítico utilizado para medir a concentração de Fe^{2+} em fase líquida baseou-se na reação química entre os íons permanganato (MnO_4^-) e Fe^{2+} , conforme a Equação 3.1.



Observando a Equação 3.1 é possível perceber que o agente de titulação será o íon permanganato (MnO_4^-). Desta forma, assumindo que a reação entre os íons tenha uma conversão de 100%, o cálculo da concentração de Fe^{2+} pode ser expresso pela Equação 3.2.

$$\rho_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{titulado}} \theta_{\text{Fe}^{2+}} M_{\text{Fe}^{2+}}}{e_{g\text{KMnO}_4} V_{\text{amostra}}} \quad (3.2)$$

Na Equação acima $\rho_{\text{Fe}^{2+}}$ é a concentração mássica ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) do íon ferro II; N_{KMnO_4} é a concentração normal ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de permanganato de potássio; $e_{g\text{KMnO}_4}$ é o equivalente-grama do permanganato de potássio; V_{titulado} é o volume titulado (mL) da solução de permanganato de potássio; $\theta_{\text{Fe}^{2+}}$ é a relação entre os coeficientes estequiométricos dos íons Fe^{2+} e MnO_4^- , M_{Fe} é a massa molar do ferro e V_{amostra} é o volume da amostra (mL) utilizada.

O procedimento de análise inicia-se com a adição de 5 mL de amostra da corrente líquida em um balão volumétrico de 100 mL por meio de uma pipeta (graduada com 5 mL). A solução é então completada até o menisco do balão com água desmineralizada. Desta solução, transfere-se 5 mL para um erlenmeyer de 250 mL contendo 150 mL de água desmineralizada. Acrescenta-se à solução 10 mL de ácido sulfúrico 1:1. A solução resultante é então titulada por meio de uma bureta automática com uma solução de permanganato de potássio 0,1 N até o ponto de viragem para a cor violeta.

Mediante o procedimento experimental apresentado acima calculou-se a concentração do íon ferro II por meio da Equação

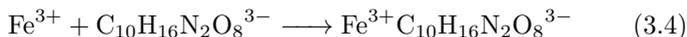
3.3.

$$\rho_{\text{Fe}^{2+}}(V_{\text{titulado}}) = \frac{0,1 \times 5 \times 55,845 \times V_{\text{titulado}}}{5 \times 0,05 \times 5} \quad (3.3)$$

Observe que a amostra original de 5 ml foi diluída em 100 ml. Sendo assim, ela representa 5% da amostra original. Por isso multiplicou-se no denominador o valor de 0,05.

3.1.1.2 Análise de Fe^{3+}

O procedimento analítico utilizado para medir a concentração de Fe^{3+} em fase líquida baseou-se na reação química entre o EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) e o íon de Fe^{3+} , conforme a Equação 3.4.



Observando a Equação 3.4 é possível avaliar que o agente de titulação será o reagente EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$). Desta forma, assumindo que a reação dos íons EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8^{3-}$) e Fe^{3+} tenha uma conversão de 100%, o cálculo da concentração de Fe^{3+} pode ser expresso pela Equação 3.5.

$$\rho_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{C_{\text{EDTA}} V_{\text{titulado}} \theta_{\text{Fe}^{3+}} M_{\text{Fe}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (3.5)$$

Na Equação acima $\rho_{\text{Fe}^{3+}}$ é a concentração mássica ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) do íon ferro III; C_{EDTA} é a concentração molar ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de EDTA; V_{titulado} é o volume titulado (mL) da solução de EDTA; $\theta_{\text{Fe}^{3+}}$ é a relação entre os coeficientes estequiométricos dos íons

Fe^{3+} e EDTA^{3-} ; M_{Fe} é a massa molar do ferro e V_{amostra} é o volume da amostra (mL) utilizada.

O procedimento de análise inicia-se com a adição de 5 mL de amostra da corrente líquida em um erlenmeyer por meio de uma pipeta (graduada com 5 mL). A solução é então completada com 150 mL de água desmineralizada. Adiciona-se à solução, aproximadamente, 5 g de acetato de sódio; e, então, homogeniza-se a solução através de um aparato de mistura. Analisa-se o pH da solução para mantê-lo na faixa entre 2 a 2,5. Caso necessário, adiciona-se algumas gotas de hidróxido de sódio. Seguindo o procedimento adiciona-se algumas gotas de ácido sulfossalicílico (2%). Com a solução pronta inicia-se a titulação com a solução de EDTA $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ até a viragem (desaparecimento da coloração vinho).

Mediante o procedimento experimental apresentado acima calculou-se a concentração do íon ferro III por meio da Equação 3.6.

$$\rho_{\text{Fe}^{3+}}(V_{\text{titulado}}) = \frac{0,1 \times 1 \times 55,845 \times V_{\text{titulado}}}{5} \quad (3.6)$$

3.1.1.3 Análise de $\text{HCl}_{\text{livre}}$

O procedimento analítico utilizado para medir a concentração de $\text{HCl}_{\text{livre}}$ em fase líquida baseou-se na reação química entre o hidróxido de sódio (NaOH) e o íon de Cl^- , conforme a Equação 3.7.



Observando a Equação 3.7 é possível notar que o agente de titulação será o reagente hidróxido de sódio (NaOH). Desta forma, assumindo que a reação dos íons Na^+ e Cl^- tenham uma conversão de 100%, o cálculo da concentração de $\text{HCl}_{\text{total}}$ pode ser expresso pela Equação 3.8.

$$\rho_{\text{HCl}_{\text{total}}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{titulado}} \theta_{\text{Cl}^-} \theta_{\text{HCl}} M_{\text{HCl}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (3.8)$$

Na Equação acima $\rho_{\text{HCl}_{\text{total}}}$ é a concentração mássica ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de ácido clorídrico total; C_{NaOH} é a concentração molar ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de hidróxido de sódio; V_{titulado} é o volume titulado (mL) da solução de hidróxido de sódio; θ_{Cl^-} é a relação entre os coeficientes estequiométricos dos íons Cl^- e Na^+ ; θ_{HCl} é a relação entre os coeficientes estequiométricos do íon Cl^- com o ácido clorídrico (HCl); M_{HCl} é a massa molar do ácido clorídrico e V_{amostra} é o volume da amostra (mL) utilizada.

O procedimento inicia-se com o auxílio de uma proveta de 250 mL, onde transfere-se para um erlenmeyer 150 mL de água deionizada. Com o uso de uma pipeta (graduada 2 mL) adiciona-se 2 mL da solução a ser analisada. Homogeniza-se a solução e, com o auxílio de um medidor de pH, titula-se a mesma com a solução de hidróxido de sódio até que o pH atinja o valor de 3,5.

Mediante o procedimento experimental apresentado acima calculou-se a concentração total de ácido clorídrico por meio da Equação 3.9.

$$\rho_{\text{HCl}_{\text{total}}}(V_{\text{titulado}}) = \frac{1,0 \times 1 \times 1 \times 36,460 \times V_{\text{titulado}}}{2} \quad (3.9)$$

Observe que o valor calculado de concentração corresponde à quantidade total de ácido clorídrico (diretamente íons Cl^-). No entanto, boa parte destes íons estão ligados aos íons de ferro II e III. Para obter-se o valor de ácido clorídrico livre $\rho_{\text{HCl}_{\text{livre}}}$ é necessário converter a concentração de ácido total mediante a Equação 3.10.

$$\rho_{\text{HCl}_{\text{livre}}} = \rho_{\text{HCl}_{\text{total}}} - \left(\frac{\rho_{\text{Fe}^{2+}}}{\theta_{\text{Fe}^{2+}}} + \frac{\rho_{\text{Fe}^{3+}}}{\theta_{\text{Fe}^{3+}}} \right) \theta_{\text{HCl}} \frac{M_{\text{HCl}}}{M_{\text{Fe}}} \quad (3.10)$$

3.1.1.4 Análise de Cl^-

O procedimento analítico utilizado para medir a fração mássica de Cl^- no óxido de ferro baseou-se no método de Volhard (HARRIS, 2015). Esse método utiliza nitrato de prata em excesso para reagir com íons livres de haletos, neste caso o cloreto.

O princípio é o seguinte, o nitrato de prata dosado em excesso (volume conhecido) reage com o cloreto livre mediante a Equação 3.11.



Posteriormente adiciona-se íons de tiocianato, que reagem primeiramente com os íons em excesso de prata (Equação 3.12) e, por conseguinte, reagem instantaneamente com íons de ferro III (Equação 3.13). Essa reação torna a solução avermelhada, o que caracteriza como sendo o ponto de viragem.





Observando a Equação 3.13 é possível notar que o agente de titulação será o reagente tiocianato de amônio. Desta forma, assumindo que a reação dos íons de tiocianato ocorrem preferencialmente com os íons de prata e com conversão máxima (100%), pode-se calcular a fração mássica de cloretos presentes na amostra de óxido de ferro (Equação 3.14).

$$w_{\text{Cl}^-} (\%) = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \theta_{\text{Cl}^-} V_{\text{adicionado}} - C_{\text{NH}_4\text{SCN}} \theta_{\text{Ag}^+} \theta_{\text{Cl}^-} V_{\text{titulado}}}{m_{\text{amostra}} (M_{\text{Cl}} \times 100)^{-1}} \quad (3.14)$$

Na Equação acima w_{Cl^-} é a fração mássica percentual (%) de cloretos presente no óxido de ferro; C_{AgNO_3} é a concentração molar ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de nitrato de prata; V_{titulado} é o volume titulado (mL) da solução de tiocianato de amônio; θ_{Cl^-} é a relação entre os coeficientes estequiométricos dos íons Cl^- e Ag^+ ; θ_{Ag^+} é a relação entre os coeficientes estequiométricos do íon Ag^+ com o íon de tiocianato (SCN^-); M_{Cl} é a massa molar do cloro; m_{amostra} é a massa da amostra (g) utilizada e $V_{\text{adicionado}}$ é o volume em excesso de solução de nitrato de prata.

O procedimento inicia-se pesando uma amostra com aproximadamente 14,2 g de óxido de ferro. Após isso em um béquer de 200 mL solubiliza-se a amostra em uma solução 0,1 N de ácido nítrico. Com a solução homogenizada, filtra-se a mesma utilizando papel filtro em um funil. Com a solução preparada transfere-se 25 mL para um erlenmeyer e adiciona-se 5 ml de solução de nitrato de prata $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Seguindo o procedimento

adiciona-se 10 gotas de sulfato férrico amoniacal ($50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Após homogenizado o sistema, titulou-se a solução final com tiocianato de amônio até a solução atingir a cor de viragem ("avermelhada").

Mediante o procedimento experimental apresentado acima calculou-se a fração mássica percentual de cloreto presente no óxido (Equação 3.15).

$$w_{\text{Cl}^-}(\%)(V_{\text{titulado}}) = \frac{5 \times 10^{-4} - 10^{-4} \times V_{\text{titulado}}}{0,25 \times 14,2 \times (35,453 \times 10^2)^{-1}} \quad (3.15)$$

3.1.1.5 Análise de Massa Específica em Fase Líquida

A análise de massa específica é fundamental para a quantificação química da fase líquida. Através dela é possível avaliar de forma indireta a concentração de umidade na solução. Essa medida indireta assume que o somatório das concentrações mássicas dos principais componentes é igual à massa específica da solução (Ver detalhes na Subseção 3.2).

O procedimento experimental foi realizado fazendo uso de dois instrumentos principais: uma balança analítica e uma proveta graduada de 100 mL. Inicialmente, fazendo uso da balança e da proveta, zera-se a balança com a proveta vazia. Posteriormente, completa-se o volume graduado da proveta com a solução e a posiciona novamente na balança. Computa-se o peso da mesma.

Como resultado a Equação 3.16 permite calcular a massa específica da solução.

$$\rho(m_{\text{amostra}}) = \frac{m_{\text{amostra}}}{100 \times 10^{-3}} = m_{\text{amostra}} \times 10 \quad (3.16)$$

Na Equação acima ρ é a massa específica ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) da solução e m_{amostra} é a massa pesada da solução em g.

O método apresentado nesta subseção foi o mesmo praticado para computar a massa específica do produto de fundo do reator, fase sólida.

3.1.2 Erro Experimental

Em qualquer abordagem experimental quantitativa, como é o caso, a abordagem do erro experimental é fundamental. Afinal, ela permite que nas etapas validação com modelos teóricos os resultados comparativos sejam mais confiáveis. Em meio a isso, apresenta-se nesta subseção a abordagem de erro experimental envolvida no processo de coleta e análise de dados da unidade industrial. Um módulo do `Python` permitiu o cálculo do erro propagado durante os cálculos de concentração dos procedimentos analíticos.

3.1.2.1 Erro de Escala em Instrumentos Analógicos

A abordagem dos erros em escala para instrumentos analógicos tomou por base a teoria apresentada em [Piacentini \(2008\)](#). Esta metodologia de erros em instrumentos analógicos foi utilizada para computar os erros inerentes às análises físico-química tratadas na Subseção [3.1.1](#).

O erro experimental de uma medida singular foi tratado seguindo a Equação [3.17](#)

$$M = (m \pm \Delta m)[\text{u.m.}]. \quad (3.17)$$

Na Equação 3.17, M é uma medida genérica, m o valor da medida individual e Δm o erro inerente a escala. Observe que u.m nada mais é que uma grandeza física genérica, e neste caso significa "unidade de medida".

No caso de instrumentos analógicos, utilizou-se a Equação 3.18 para quantificar o erro.

$$\Delta m_{\text{analógico}} = \pm \frac{[\text{menor divisão de escala}]}{2} = \pm \frac{\text{MED}}{2} \quad (3.18)$$

Como exemplo podemos analisar uma proveta graduada em 100 ml; nesta proveta a menor graduação (menor unidade medida) é de 0,1 ml. Portanto, o erro inerente a qualquer valor aferido é de $\pm 0,05$ ml.

3.1.2.2 Erro de Escala em Instrumentos Digitais

Para os medidores de vazão disponíveis nas linhas bem como para instrumentos de laboratório, como por exemplo balança analítica, utilizou-se uma abordagem aplicada em instrumentos digitais (Ver Equação 3.19).

$$\Delta m_{\text{digital}} = \pm \text{MDE} \quad (3.19)$$

Para exemplificar podemos avaliar um medidor de vazão volumétrica que em certo instante marca um valor absoluto de $1.223 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Sendo assim, o valor medido incluindo o erro inerente é $1.223 \pm 1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

3.1.2.3 Propagação de Erros

É notável que para medir uma grandeza, muitas vezes, são realizadas operações matemáticas para computá-las. Por exemplo para aferir a massa específica de uma solução. Neste caso, o valor da grandeza será a razão entre a massa e o volume. Portanto, os erros singulares de cada medida influenciem no valor da grandeza.

Seja uma grandeza y dependente de outras grandezas x_1, x_2, \dots, x_n . Então, pode-se escrever:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (3.20)$$

A variação de y , em função de cada uma das variações infinitesimais de cada um dos x_i , é dada pela diferencial exata de y :

$$dy = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n \quad (3.21)$$

É possível fazer uma analogia entre as variações infinitesimais (diferenciais exatas) e os desvios (erros) das variáveis, uma vez que ambos representam variações. Dessa forma:

$$\Delta y = \frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n \quad (3.22)$$

Para determinar o erro máximo na medida, deve-se considerar a situação na qual o módulo dos erros, atuando no mesmo

sentido, somam-se. Deste modo, *equação do erro indeterminado* é a seguinte:

$$\Delta y = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right| \Delta x_n. \quad (3.23)$$

3.1.2.4 Pacote – *uncertainties package*

Para os cálculos das propriedades físico-químicas medidas utilizou-se um módulo computacional disponível em `Python`¹, **pacote *uncertainties***². Essa ferramenta é uma plataforma que permite a execução de cálculos considerando números com incerteza. Desta maneira, pode-se propagar os erros medidos experimentalmente e obter valores mais confiáveis.

Essa ferramenta em `Python` foi acoplada com planilhas eletrônicas (MS-Excel) através do *add-in xlWings*³. Com essa ferramenta é possível elaborar cálculos complexos utilizando ferramentas em `Python` juntamente com as funcionalidades do MS-Excel.

3.2 Balanços de Massa em Unidade Industrial

Esta Subseção apresenta a metodologia utilizada para realização dos balanços de massa em unidade industrial, *i.e.*, utilizando informações coletadas do processo. Dividiu-se essa subseção primeiramente apresentando o procedimento de solução dos balanços de massa em unidade industrial, incluindo os procedimentos de conversão e respectivos cálculos necessários; dando

¹ visitar a página, www.python.org

² visitar a página, <https://pythonhosted.org/uncertainties/>

³ visitar a página, www.xlwings.org

sequência, apresenta-se a abordagem matemática do modelo a parâmetros concentrados.

3.2.1 Procedimento de Solução

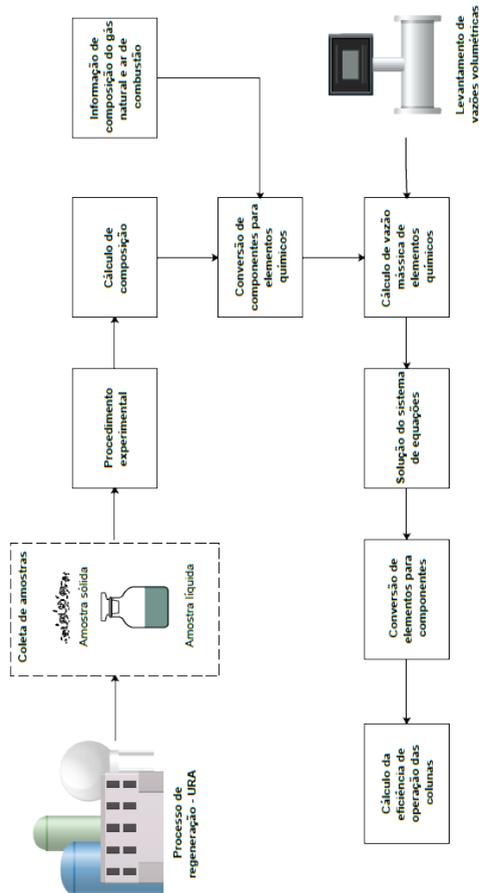
Esta subseção tem por objetivo apresentar o procedimento de solução dos balanços de massa *in situ*. Essa metodologia proposta leva em conta desde o procedimento de coleta de amostras até as equações de conversão e cálculos de eficiência (objetivo central deste trabalho). A Figura 15 apresenta um fluxograma envolvendo as etapas envolvidas na realização dos balanços.

O procedimento será apresentado de forma genérica, ou seja, não levará em conta exatamente quais correntes de processo foram coletadas. Afinal, essa discussão dos pontos específicos de coleta de informações é discutido na Subseção 4.1.1 do capítulo de resultados e discussão.

Com a planta em regime contínuo de operação, inicia-se o procedimento fazendo coletas das amostras sólida e líquidas previamente selecionadas. As amostras coletadas são levadas ao laboratório da unidade industrial de regeneração de ácidos onde inicia-se as análises físico-químicas (Procedimento Experimental). Esta etapa de análise segue a metodologia especificada na Subseção 3.1.1.

Como resultado deste procedimento experimental realiza-se os cálculos de composições mássicas das correntes líquidas medidas, e da fração mássica da amostra sólida (óxido de ferro). Os cálculos são realizados no sistema integrado Python/MS-Excel, conforme explicado na Subseção 3.1.2.4. Tendo em mãos as informações dos componentes das correntes envolvidas calcula-se os componentes químicos presentes nas equações utilizando as

Figura 15 – Etapas do processo de solução dos balanços de massa em unidade industrial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Equações 3.24 a 3.27.

$$\rho_{\text{FeCl}_2} = \frac{\rho_{\text{Fe}^{2+}} M_{\text{FeCl}_2}}{M_{\text{Fe}}} \quad (3.24)$$

$$\rho_{\text{FeCl}_3} = \frac{\rho_{\text{Fe}^{3+}} M_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{Fe}}} \quad (3.25)$$

$$\rho_{\text{HCl}} = \rho_{\text{HCl}_{\text{total}}} - (\rho_{\text{Fe}^{2+}} \times 2 + \rho_{\text{Fe}^{3+}} \times 3) \frac{M_{\text{HCl}}}{M_{\text{Fe}}} \quad (3.26)$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \rho - (\rho_{\text{FeCl}_2} + \rho_{\text{FeCl}_3} + \rho_{\text{HCl}}) \quad (3.27)$$

Para dar continuidade ao processo, obtém-se as informações de composição do ar de combustão (definido pela temperatura de bulbo seco, temperatura de bulbo úmido e pressão atmosférica local) e do gás de combustão (gás natural). A composição do gás é obtida diretamente com o fornecedor. Ambas as informações são disponibilizadas na Tabela 1.

É notável que as operações unitárias que ocorrem no processo regeneração de ácidos do tipo *Rüthner* (Ver Seção 2) acontecem mediante reações químicas de oxi-redução. Sendo assim, para a formulação dos balanços de massa mostra-se imprescindível computar termos de geração/consumo de componentes. Para evitar computar os balanços levando em conta tais termos utiliza-se uma abordagem de balanços de massa elementar. Sendo assim, tem-se uma etapa de conversão de componentes para elementos químicos.

- Conversão de componentes para elementos em fase líquida

Tabela 1 – Composição volumétrica dos gases alimentados juntos ao reator da URA-AMV.

| Comp. | Ar de exaustão(%) | Gás natural(%) |
|------------------------------------|-------------------|----------------|
| N ₂ | 77,8 | 0 |
| O ₂ | 20,7 | 0 |
| H ₂ O | 1,5 | 0 |
| CH ₄ | 0 | 95,3 |
| C ₂ H ₆ | 0 | 2,5 |
| C ₃ H ₈ | 0 | 0,2 |
| C ₄ H ₁₀ | 0 | 2,0 |
| \bar{M} (kg·kmol ⁻¹) | 28,7 | 17,3 |

† Composição volumétrica dos gases alimentados junto ao reator da URA-AMV. A composição do gás natural foi obtida através da fornecedora de utilidades; Já a composição do ar de exaustão fora obtida através das condições de temperatura, pressão e umidade relativa local. Em função das condições de temperatura e pressão das duas correntes serem moderadas assume-se que o fator de compressibilidade, Z , é 1; portanto a fração volumétrica é equivalente a fração molar.

$$\rho_{\text{H}} = \left(\frac{\rho_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} + \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times 2}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \right) M_{\text{H}} \quad (3.28)$$

$$\rho_{\text{O}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} M_{\text{O}} \quad (3.29)$$

$$\rho_{\text{Cl}} = \left(\frac{\rho_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} + \frac{\rho_{\text{FeCl}_2} \times 2}{M_{\text{FeCl}_2}} + \frac{\rho_{\text{FeCl}_3} \times 3}{M_{\text{FeCl}_3}} \right) M_{\text{Cl}} \quad (3.30)$$

$$\rho_{\text{Fe}} = \left(\frac{\rho_{\text{FeCl}_2}}{M_{\text{FeCl}_2}} + \frac{\rho_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{FeCl}_3}} \right) M_{\text{Fe}} \quad (3.31)$$

- Conversão do ar de combustão para elementos

A composição considerada do ar de combustão alimentada no processo em fração molar é de 77,8% em nitrogênio, 20,7% em oxigênio e 1,5% em água.

$$\rho_N = \frac{y_{N_2} M_N \rho_{ar} \times 2}{M_{ar}} \quad (3.32)$$

$$\rho_H = \frac{y_{H_2O} M_H \rho_{ar} \times 2}{M_{ar}} \quad (3.33)$$

$$\rho_O = (y_{O_2} \times 2 + y_{H_2O}) \frac{M_O \rho_{ar}}{M_{ar}} \quad (3.34)$$

- Conversão de gás natural para elementos

O gás natural utilizado no processo é constituído pelos seguintes componentes, e em correspondência com suas frações mássicas: 94,9% de metano, 2,5% em etano, 0,2% em propano, 2,0% em butano e 0,4% de nitrogênio.

$$\rho_C = (y_{CH_4} + y_{C_2H_6} \times 2 + y_{C_3H_8} \times 3 + y_{C_4H_{10}} \times 4) \frac{\rho_G M_C}{M_G} \quad (3.35)$$

$$\rho_H = (y_{CH_4} \times 4 + y_{C_2H_6} \times 6 + y_{C_3H_8} \times 8 + y_{C_4H_{10}} \times 10) \frac{\rho_G M_H}{M_G} \quad (3.36)$$

O cálculo da concentração de nitrogênio utiliza a Equação 3.32 já descrita.

- Conversão de componentes para elementos em fase sólida

Assume-se neste caso que o sólido é formado somente por óxido de ferro e cloreto férrico. Sendo assim, pode-se converter a composição para elementos através das Equações 3.37 a 3.38.

$$\rho_{\text{Cl}} = w_{\text{Cl}}\rho \quad (3.37)$$

$$\rho_{\text{O}} = \frac{(1 - w_{\text{Cl}})\rho M_{\text{Fe}} \times 3}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad (3.38)$$

$$\rho_{\text{Fe}} = \frac{(1 - w_{\text{Cl}})\rho M_{\text{Fe}} \times 2}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \frac{w_{\text{Cl}}\rho M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Cl}} \times 3} \quad (3.39)$$

Dando continuidade ao procedimento calcula-se então as vazões mássicas dos elementos químicos. Assim, define-se a Equação 3.40 para um elemento genérico:

$$\dot{m}_i = \rho_i \dot{V}_j \quad (3.40)$$

Na Equação 3.40, \dot{m}_i é a vazão mássica de um elemento genérico "i", ρ_i é a concentração mássica do mesmo elemento genérico e \dot{V}_j é a vazão volumétrica computada em um instrumento genérico "j".

Após computadas as vazões mássicas nas diferentes seções de balanço, realizou-se uma análise de graus de liberdade através da seguinte equação:

$$G.L. = N_{\text{Variáveis}} - N_{\text{Equações}} \quad (3.41)$$

Para que o sistema tenha uma única solução é necessário que o valor da Equação 3.41 seja igual a zero. Deste modo, uma

análise dos graus de liberdades é apresentada no capítulo de resultados e discussão.

Com as vazões mássicas computadas tem-se então os parâmetros necessários para calcular os balanços de massa. As equações formuladas estão detalhadas na Subsecção 4.1.2. O sistema linear de equações foi resolvido utilizando a ferramenta solver do MS-Excel.

Com o sistema de equações solucionado utiliza-se os resultados para converte-los novamente a vazões mássicas dos componentes, fazendo o uso das mesmas equações de conversão já apresentadas nesta seção.

Por fim, para calcular a eficiência da coluna de absorção e coluna de segurança utiliza-se a seguinte equação:

$$\eta_c(\%) = \frac{\dot{m}_{in,HCl} - \dot{m}_{out,HCl}}{\dot{m}_{in,HCl}} \times 100 \quad (3.42)$$

Na Equação 3.42, η_c é a eficiência calculada para uma coluna de absorção genérica "c" em relação ao abatimento de ácido clorídrico, $\dot{m}_{in,HCl}$ é a vazão mássica na fase gasosa alimentada na coluna e $\dot{m}_{out,HCl}$ é a vazão mássica na fase gasosa que deixa a coluna genérica.

3.2.2 Modelo Matemático - Abordagem a Parâmetros Concentrado

Nesta subsecção apresenta-se o embasamento teórico formulado para a elaboração das equações de balanço desenvolvidas neste trabalho. Apresentam-se, primeiramente, as premissas assumidas para o desenvolvimento das equações de conservação da

massa. Posteriormente, apresenta-se o desenvolvimento matemático da equação genérica adotada neste trabalho.

3.2.2.1 Premissas do Modelo

A abordagem matemática de parâmetros concentrados foi realizada com base nas seguintes premissas:

- Regime estacionário, *i.e.*, o sistema em análise não observa variações temporais e/ou oscilatórias no processo.
- Mistura perfeita.
- Assume-se que as coletas das amostras ao longo da unidade são feitas simultaneamente;
- Para a fase líquida, as massas específicas foram diretamente medidas.
- Para a fase gasosa, utilizou-se a equação de gás ideal para o cálculo de massa específica. Não foram levadas em conta interações moleculares na mistura, apenas ponderação ideal.
- No que diz respeito ao ferro na fase gasosa, assume-se que há somente óxido de ferro no gás.
- Na fase gás admite-se que todo o cloro disponível nesta fase está na forma de ácido clorídrico.

3.2.2.2 Desenvolvimento Matemático

O desenvolvimento matemático inicia-se a partir da equação fundamental de conservação da massa de uma espécie "i" ge-

nérica.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{n}_i = \pm r_i \quad (3.43)$$

Na Equação 3.43 ρ_i é a concentração mássica de um elemento genérico, t é o tempo, \vec{n}_i é o fluxo de massa do componente "i" genérico e r_i é o termo fonte ou sumidouro.

Em função da abordagem deste modelo ser de regime estacionário e por tratar-se de um balanço elementar, então o primeiro termo à esquerda e o termo a direita da Equação 3.43 são nulos. Sendo assim, pode-se reescrever a equação:

$$\int_V \nabla \cdot \vec{n}_i d\tau = 0. \quad (3.44)$$

Na Equação 3.44 integrou-se o termo de fluxo em um volume de controle genérico V . Sendo assim mostra-se possível aplicar o teorema da divergência.

$$\int_V \nabla \cdot \vec{n} d\tau = \int_S \hat{n} \vec{n}_i d\sigma \quad (3.45)$$

Rearranjando-se a equação tem-se:

$$\int_S \hat{n} \vec{n} d\sigma = \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \int_{A_i} \hat{n}_i \vec{u}_i dA \quad (3.46)$$

Na Equação 3.46 \hat{n}_i é o vetor normal a superfície, A_i é a área da seção transversal genérica, \vec{u}_i é o vetor velocidade e dA é um elemento infinitesimal de área.

Por definição pode-se reescrever o termo a direita da equação no formato de vazão volumétrica:

$$\dot{V}_i = \int_{A_i} \hat{n} \cdot \vec{u}_i dA. \quad (3.47)$$

Finalmente, obtém-se o formato final da equação de conservação da massa para um elemento genérico.

$$0 = \sum_{i=1}^{i=n} \rho_i \dot{V}_i \quad (3.48)$$

A Equação 3.48 pode ser reescrita na forma de vazão mássica. Assim:

$$0 = \sum_{i=0}^{i=n} \dot{m}_i. \quad (3.49)$$

3.3 Modelagem Matemática de Colunas de Absorção

A presente subseção apresenta a metodologia utilizada para simular diferentes cenários de operação da seção de absorção. Primeiramente, apresenta-se o modelo matemático utilizado pelo simulador comercial, *MESH model*; dando sequência é apresentado o simulador comercial utilizado, *COCO simulator*; e, por fim, as especificidades utilizadas para fazer as simulações, computador e versões dos *softwares* utilizados.

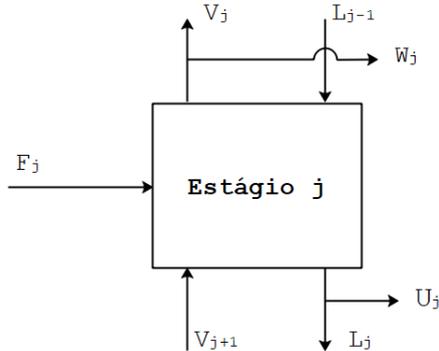
3.3.1 Modelo de Estágios de Equilíbrio - *MESH MODEL*

O modelo de estágios de equilíbrio foi utilizado pela primeira vez por [Sorel \(1893\)](#) para descrever o processo de retificação

do álcool. Desde então a abordagem de estágios de equilíbrio tem sido muito utilizada para solucionar problemas de separação, *i.e.*, destilação, absorção gasosa, extração líquido-líquido, sólido-líquido e supercrítica (KOOIJMAN; TAYLOR, 2006).

As equações utilizadas do modelo de estágios de equilíbrio são chamadas de Equações *MESH*; o significado deste nome remete a um acrônimo de origem inglesa, M referencia aos balanços de massa (*Material balances*), E relações de equilíbrio (*Equilibrium relations*), S equações de somatório de composição dos componentes (*Summation equations*) e H trata dos balanços de entalpia (*enthalpy balances*).

Figura 16 – Diagrama esquemático de um estágio de equilíbrio.



Fonte: Adaptado de Kooijman e Taylor (2006).

A Figura 16 apresenta um diagrama que exemplifica a abordagem de equilíbrio. No diagrama as correntes de vapor e líquido que deixam o estágio (V_j e L_j , respectivamente) saem em equilíbrio termodinâmico, *i.e.*, com a mesma pressão,

temperatura e potencial químico. As correntes F_j , U_j e W_j representam, respectivamente: uma corrente de alimentação genérica, uma corrente líquida desviada para um refeedor, por exemplo, e por fim, uma corrente de vapor que segue para um condensador. L_{j-1} e V_{j+1} são correntes de líquido e vapor oriundas de um estágio a montante e a jusante ao estágio de referência.

3.3.1.1 Equações *MESH* (Formulação 2c+3)

De forma genérica é possível escrever as equações utilizadas no modelo *MESH*. Para os balanços de massa escreve-se os balanços totais e de componente, conforme as Equações 3.50 e 3.51

$$M_j^T \equiv (1 + r_j^V)V_j + (1 + r_j^L)L_j - V_{j+1} - L_{j-1} - F_j = 0 \quad (3.50)$$

$$M_{ij} \equiv (1 + r_j^V)V_j y_{ij} + (1 + r_j^L)L_j x_{ij} - V_{j+1} y_{i,j+1} - L_{j-1} x_{i,j-1} - F_j z_{ij} = 0 \quad (3.51)$$

Nas equações acima, r_j^V e r_j^L são definidos como:

$$r_j^V = \frac{W_j}{V_j} \quad r_j^L = \frac{U_j}{L_j}. \quad (3.52)$$

O modelo *MESH* utiliza uma relação de equilíbrio entre os componentes conforme a Equação 3.53.

$$E_{ij} \equiv K_{ij} x_{ij} - y_{ij} = 0 \quad (3.53)$$

As Equações 3.54 e 3.55 representam o termo de somatório. Ele formula que o somatório das frações mássicas ou molares deve ser igual a 1.

$$S_j^V \equiv \sum_{j=1}^{j=c} y_{ij} - 1 = 0 \quad (3.54)$$

$$S_j^L \equiv \sum_{j=1}^{j=c} x_{ij} - 1 = 0 \quad (3.55)$$

A Equação 3.56 apresenta o balanço de entalpia genérico para um estágio de equilíbrio. Nesta equação Q_i faz referência a um termo fonte ou sumidouro de calor.

$$H_{ij} \equiv (1 + r_j^V)V_j H_j^V + (1 + r_j^L)L_j H_j^L + Q_j - V_{j+1}H_{j+1}^V - L_{j-1}H_{j-1}^L - F_j H_j^F = 0 \quad (3.56)$$

Nas equações apresentadas acima pode-se mensurar o número de equações (n_e) formuladas baseada no número de componentes c e número de estágios de equilíbrio s , a saber:

$$n_e = s(2c + 3) \quad (3.57)$$

Para exemplificar, a versão LITE do ChemSep permite simular até 40 componentes e até 300 estágios de equilíbrio. Isto significa que o *software* resolve um total de 24.900 equações.

3.3.2 O Simulador COCO

O *software* COCO⁴ é um simulador de processo livre, *i.e.*, ferramenta computacional gratuita. O COCO toma como base um protocolo CAPE-OPEN (*Computer Aided Process Engineering*), e seu significado é CAPE-OPEN to CAPE-OPEN. O COCO permite simular operações unitárias, processos e plantas industriais em regime estacionário.

O simulador COCO é formado pelos seguintes componentes:

- COFE - "*The CAPE-OPEN Flowsheet Environment*"

O COFE é a interface gráfica COCO. Nesta interface é possível reproduzir os diagramas de fluxo dos mais diversos processos industriais.

- TEA - "*COCO's Thermodynamics for Engineering Applications*"

O TEA é o banco de dados termodinâmicos do COCO, baseado na biblioteca termodinâmica do ChemSep. Este banco de dados inclui na versão *free* mais de 190 compostos químicos amplamente utilizados.

- COUSCOUS - "*The CAPE-OPEN Unit Operations Simple Package*"

O COUSCOUS é o pacote de operações unitárias que acompanha o COCO. Neste pacote é contemplado, por exemplo,

⁴ www.cocosimulator.org

as seguintes operações unitárias: misturador de correntes, divisor de correntes, trocadores de calor, bombas e reatores.

- CORN - "*The CAPE-OPEN Reaction Numerics*"

O CORN é o pacote de reações químicas que viabiliza as especificações dos mais diversos tipos de reações, sejam elas de caráter cinético ou termodinâmico.

- ChemSep - "*Modeling Separation Process*"

O simulador COCO utiliza o ChemSep⁵ para resolver problemas envolvendo operações em colunas. O ChemSep é um simulador para destilação, absorção, e operações de extração. Ele combina o modelo clássico de estágios de equilíbrio com modelos de não-equilíbrio através de uma interface amigável e intuitiva. Na versão *free* do ChemSep (*LITE version*) é possível simular operações envolvendo mais de 40 componentes e até 300 estágios de equilíbrio.

3.3.3 Aspectos Específicos das Simulações Realizadas

Nesta subseção apresenta-se as especificidades das simulações realizadas, aqui são relatados a máquina utilizada e a versão dos *softwares* utilizados.

Para simular as condições operacionais utilizou-se a versão do COFE 3.2.0.14 (x64) e a versão do ChemSep 7.15 *LITE free license*.

⁵ www.chemsep.org

O computador utilizado para este trabalho utiliza um sistema operacional Windows 10, processador Intel(R) Core(TM) i7-6500U CPU @ 2,5GHz e 8 GB de memória RAM instalada.

4 Resultados e Discussão

Conforme já mencionado no capítulo introdutório deste trabalho, deseja-se responder as seguintes questões:

1. A eficiência de operação real das colunas de absorção apresenta-se a mesma da prevista em projeto?
2. A eficiência atual de operação é condizente com os valores previstos pelo simulador comercial?
3. Quais são as vazões de banho usado e água de rinsagem máximas e mínimas capazes de atender as especificações de concentração do banho regenerado?
4. Qual a influência da razão de reciclo e número de estágios na eficiência de absorção das colunas presentes na seção de absorção?

Tomando por base estes questionamentos organiza-se a apresentação dos resultados e discussão de forma sequencial, ou seja, ordenada conforme as perguntas.

4.1 Eficiência Real das Colunas de Absorção – A eficiência real das colunas de absorção é condizente com a prevista em projeto?

Para responder esta pergunta foi necessário estruturar toda uma metodologia de coleta e análise de dados de processo,

bem como estudar o *layout* com o objetivo de formular e calcular os balanços de massa nos equipamentos a montante e a jusante das colunas de absorção.

Primeiramente, apresenta-se uma análise dos pontos de amostragens disponíveis no sítio industrial; este procedimento foi fundamental para separar as variáveis medidas dos resultados de saída do balanço de massa. A formulação das equações de balanço de massa elementar a jusante e a montante da seção de absorção gasosa é apresentada em sequência, juntamente com uma análise dos graus de liberdade, *i.e.*, avaliação do número de incógnitas *versus* o número de equações/relações matemáticas do sistema estudado. Por fim, são apresentados os resultados das análises realizadas *in situ*, bem como os resultados dos balanços de massa.

4.1.1 Análise *in situ* dos Pontos de Amostragem Disponíveis

Esta etapa teve como objetivo central fazer um levantamento de informações das correntes de processo envolvidas a montante e a jusante da Seção de Absorção Gasosa (Seção de Reação, Pré-concentração e Absorção Gasosa) de uma unidade industrial de regeneração de ácidos. Este levantamento foi realizado com base em diagramas de fluxo de processo da URA-AMV e também por meio de visitas de campo.

Os pontos de amostragem e pontos de medição de fluxo são parâmetros que tornam única a solução do sistema de equações de balanço de massa.

4.1.1.1 Seção de Reação

A Seção de Reação tem como equipamentos principais um reator do tipo *spray roaster* e um par de ciclones arranjados em paralelo. A Figura 17 apresenta um fluxograma de toda a seção incluindo os equipamentos auxiliares (bombas, sopradores e filtros).

Nesta unidade de processo estavam disponíveis as seguintes informações: vazão volumétrica das cargas de *banho concentrado* alimentadas no reator, vazão volumétrica normalizada do ar de combustão e gás natural.

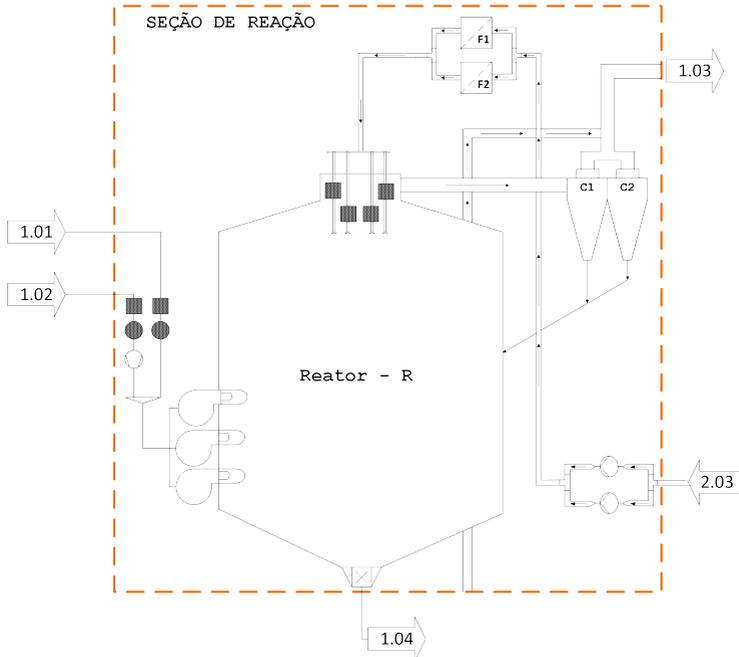
No fluxograma da Figura 17 os quadrados indicam os pontos onde são conhecidos as vazões volumétricas. Os círculos indicam pontos onde a composição química é bem definida (análise experimental).

No caso do diagrama da Figura 17 são conhecidas as cargas de banho concentrado alimentadas no topo do reator conforme indicado pelo quadrado. As vazões volumétricas praticadas na unidade operam na faixa de $2,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a $4,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

A alimentação do ar de combustão e combustível é realizada na base do reator por meio de sopradores. O fluxo mássico dessas correntes são distribuídos uniformemente em cada um dos queimadores.

Na Figura 17, a vazão volumétrica dos gases é um parâmetro conhecido do processo, e medido de forma normalizada, *i.e.*, utiliza-se como referência uma temperatura de 273,15 K e uma pressão de 101,325 kPa. Esta é uma forma indireta de se computar a vazão molar dos gases alimentados. A Equação 4.1 apresenta a conversão de vazão volumétrica normal para vazão

Figura 17 – Esquema da Seção de Reação da ArcelorMittal-Vega contemplando os pontos de amostragens disponíveis.



† Legenda: 1.01 - Gás natural, 1.02 - Ar de combustão, 1.03 - Gás para pré-concentrador, 1.04 - Óxido de ferro, 2.03 - Banho concentrado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

molar.

$$\dot{n} = \frac{P}{RT} \times \dot{V} = \frac{101,325}{8,314 \cdot 273,15} \times \dot{V} = \frac{1[kmol]}{22,413[Nm^3]} \times \dot{V} \quad (4.1)$$

Na Equação 4.1 \dot{n} é a vazão molar do gás, P é a pressão de referência, T é a temperatura de referência, R é a constante dos gases ideais e \dot{V} é a vazão volumétrica normalizada do gás.

Além das medidas de vazão das correntes gasosas, também obteve-se informações das composições das correntes alimentadas em fração volumétrica. Na Tabela 1 são apresentados as composições dos gases considerados neste trabalho.

4.1.1.2 Seção de Pré-concentração

A Seção de Pré-concentração tem como função principal concentrar as cargas de banho usado (BU) alimentadas na unidade industrial. Esta etapa do processo é composta por um Pré-concentrador (Tanque cilíndrico) e um Evaporador Venturi.

Na Figura 18 é apresentado um esquema dos equipamentos envolvidos nesta etapa do processo. Estão disponíveis dois pontos de medição de vazão volumétrica. Um dos pontos está arranjado na linha de alimentação de BU inserida na base do Pré-concentrador. O outro ponto é posicionado na linha de recirculação direcionada para a garganta do Venturi.

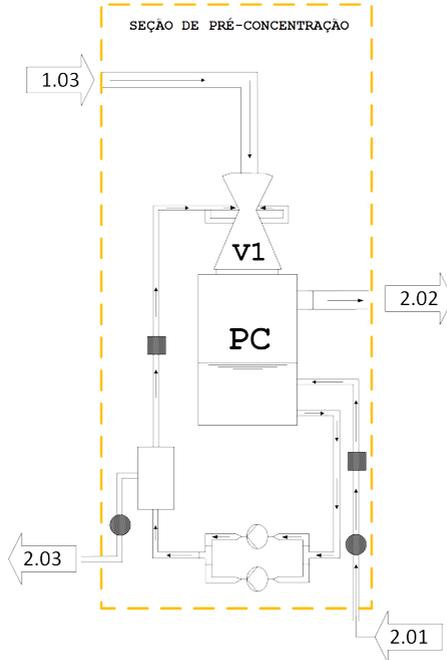
Além das informações de vazão volumétrica disponíveis, têm-se acesso, também, aos pontos de amostragem de BU e banho concentrado (BC).

4.1.1.3 Seção de Absorção Gasosa

A seção de absorção gasosa apresenta como equipamentos principais duas colunas de absorção gasosa operadas em série - Coluna de Absorção e de Segurança.

Na Figura 19 é apresentado um esquema da etapa de absorção gasosa. A alimentação de líquido, água de rinsagem, é realizada na base da segunda coluna. Além desta tubulação, outras duas são apresentadas: 1) água dispendida do processo

Figura 18 – Esquema da seção de Pré-concentração contemplando os pontos de medição.



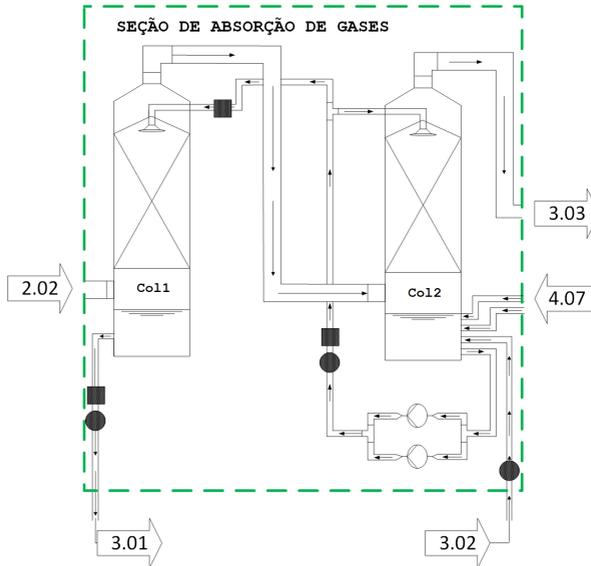
† Legenda: 1.03 - Gás para pré-concentrador, 2.01 - Banho usado, 2.02 - Gás para absorção, 2.03 - Banho concentrado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

de limpeza do exaustor principal e 2) tubulação de comunicação entre a seção de absorção e tratamento de gases (muito utilizada em plantas que operam em modo não cáustico).

No diagrama da Figura 19 os quadrados indicam: 1) Vazão volumétrica de líquido que recircula na segunda coluna, 2) líquido alimentado no topo da primeira coluna, e 3) banho regenerado que segue para o tanque de estocagem principal.

Figura 19 – Esquema da seção de absorção contemplando os pontos de amostragem.



† Legenda: 2.02 - Gás para absorção, 3.01 - Banho regenerado, 3.02 - Água de rinsagem, 3.03 - Gás para tratamento, 4.07 - Água do exaustor.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além dos pontos apresentados acima, outros três foram avaliados: 1) concentração da água de rinsagem alimentada no processo, 2) concentração do líquido que recircula na segunda coluna, e 3) concentração do BR. O segundo ponto não apresenta o aparato ideal para a coleta de amostra. Neste caso, coletou-se a amostra diretamente na bomba de recirculação.

4.1.2 Equações de Balanço de Massa Elementar na Unidade

Os balanços de massa na unidade têm como função quantificar as correntes presentes na fase gasosa, de modo a tornar possível calcular a eficiência de absorção em cada uma das duas colunas em estudo.

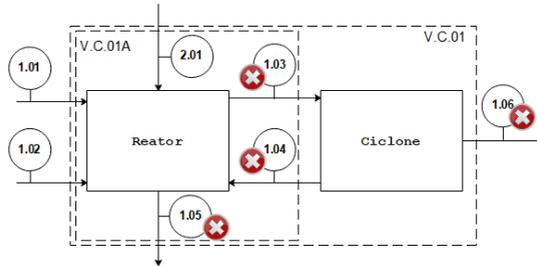
Com base na metodologia presente no Capítulo 3, esta seção apresenta a formulação das equações de balanço de massa elementar em cada uma das seções em análise, a saber: Seção de Reação, Pré-concentração e Absorção.

Os balanços foram formulados com base nos pontos de amostragens disponíveis. Para facilitar a compreensão, diagramas de bloco foram desenhados apresentando os TAGs de cada corrente em análise.

A nomenclatura utilizada no subíndice refere-se, respectivamente, a: fase da corrente (sólida, s; líquida, l; e gasosa, g), TAG (o primeiro número indica a seção e o segundo o contador) e, por fim, o símbolo químico de cada elemento. Para a representação da vazão mássica utilizou-se \dot{m} .

Os diagramas de bloco, presentes nas figuras a seguir, apresentam setas que indicam correntes de processo. Nestas setas há indicação de um número, o qual corresponde aos TAGs utilizados na elaboração das equações. Associado aos TAGs pode-se indicar com um "X" as correntes que não são conhecidas, e portanto serão saída do sistema de equações. Na apresentação das equações adotou-se como regra escrever do lado direito as variáveis conhecidas, e do lado esquerdo as incógnitas do sistema de equações.

Figura 20 – Diagrama de blocos representando a seção de reação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2.1 Balanço de Massa na Seção de Reação

A Seção de Reação contempla dois equipamentos principais: o ciclone e o reator. Na Figura 20 um diagrama apresenta as correntes envolvidas neste processo.

A formulação das equações de balanço foi baseada em uma equação para cada elemento químico, *i.e.*, nitrogênio (N), oxigênio (O), hidrogênio (H), cloro (Cl) e ferro (Fe).

Como primeiro volume de controle, aplicou-se as equações de conservação da massa na Seção de Reação como um todo (V.C.01), sendo assim estão envolvidas as correntes 2.01 (banho concentrado), 1.01 (gás natural), 1.02 (ar de combustão), 1.05 (óxido de ferro produzido no reator) e 1.06 (gás rico em HCl). Este procedimento resultou em um total de seis equações de balanço, uma por componente, e duas novas equações (relações estequiométricas).

Na Equação 4.8 escreve-se a relação estequiométrica de

ferro em função da massa de oxigênio e cloro; esta relação é possível pois a carga que deixa o reator (1.05) é composta por óxido de ferro e cloreto férrico. Já Equação 4.9 apresenta a mesma relação em função da fração mássica de cloro presente em 1.05. Este parâmetro é computado experimentalmente (Ver Equação 3.14).

$$\dot{m}_{g,1.06,N} = \dot{m}_{g,1.02,N} \quad (4.2)$$

$$\dot{m}_{g,1.06,C} = \dot{m}_{g,1.01,C} \quad (4.3)$$

$$\dot{m}_{g,1.06,O} + \dot{m}_{s,1.05,O} = \dot{m}_{g,1.02,O} + \dot{m}_{l,2.01,O} \quad (4.4)$$

$$\dot{m}_{g,1.06,H} = \dot{m}_{g,1.01,H} + \dot{m}_{g,1.02,H} + \dot{m}_{l,2.01,H} \quad (4.5)$$

$$\dot{m}_{g,1.06,Cl} + \dot{m}_{s,1.05,Cl} = \dot{m}_{l,2.01,Cl} \quad (4.6)$$

$$\dot{m}_{s,1.05,Fe} + \dot{m}_{g,1.06,Fe} = \dot{m}_{l,2.01,Fe} \quad (4.7)$$

$$\dot{m}_{s,1.05,Fe} - \left(\frac{2}{3} \frac{M_{Fe}}{M_O} \right) \dot{m}_{s,1.05,O} - \left(\frac{1}{3} \frac{M_{Fe}}{M_{Cl}} \right) \dot{m}_{s,1.05,Cl} = 0 \quad (4.8)$$

$$X_{\frac{Cl}{5.03}} \dot{m}_{s,1.05,Fe} + X_{\frac{Cl}{5.03}} \dot{m}_{s,1.05,O} - (1 - X_{\frac{Cl}{5.03}}) \dot{m}_{s,1.05,Cl} = 0 \quad (4.9)$$

Além da implementação das equações na Seção de Reação global (V.C.01), aplicou-se também os balanços no ciclone

(V.C.01A).

Abaixo apresenta-se as equações desenvolvidas para este equipamento.

$$\dot{m}_{g,1.03,N} - \dot{m}_{g,1.06,N} = 0 \quad (4.10)$$

$$\dot{m}_{g,1.03,C} - \dot{m}_{g,1.06,C} = 0 \quad (4.11)$$

$$\dot{m}_{g,1.03,O} - \dot{m}_{s,1.04,O} - \dot{m}_{g,1.06,O} = 0 \quad (4.12)$$

$$\dot{m}_{g,1.03,H} - \dot{m}_{g,1.06,H} = 0 \quad (4.13)$$

$$\dot{m}_{g,1.03,Cl} - \dot{m}_{g,1.06,Cl} = 0 \quad (4.14)$$

$$\dot{m}_{g,1.03,Fe} - \dot{m}_{s,1.04,Fe} - \dot{m}_{g,1.06,Fe} = 0 \quad (4.15)$$

$$\dot{m}_{s,1.04,Fe} - \left(\frac{2}{3} \frac{M_{Fe}}{M_O} \right) \dot{m}_{s,1.04,O} = 0 \quad (4.16)$$

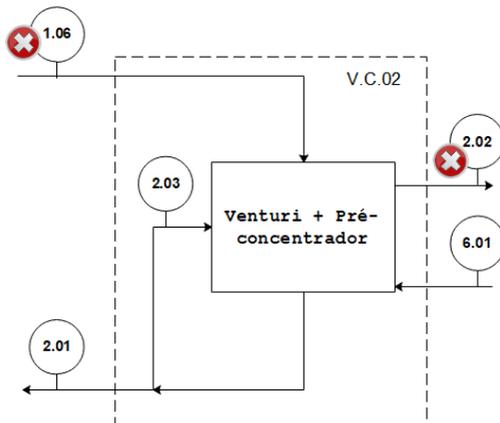
Neste equipamento desenvolveu-se um total de 7 equações de balanço, uma para cada componente além da relação estequiométrica do ferro escrita em função da massa de oxigênio. A Equação 4.16 é possível pois pode-se assumir que a carga recuperada no ciclone e que retorna ao reator é composta somente por óxido de ferro.

Como resultado da aplicação das equações de conservação da massa tem-se um total de 15 equações e 17 incógnitas.

4.1.2.2 Balanço de Massa na Seção de Pré-concentração

A Seção de Pré-concentração contempla dois equipamentos principais: o evaporador Venturi e o pré-concentrador. Na Figura 21 um diagrama apresenta as correntes atuantes neste processo.

Figura 21 – Diagrama da seção de pré-concentração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesta seção tem-se um total de 5 correntes envolvidas na operação, a saber: 1.06 (gás rico em HCl, vindo do reator), 6.01 (banho usado, BU), 2.01 (banho concentrado, BC, que segue para as lanças do reator), 2.02 (gás para a absorção) e por fim 2.03 (corrente de recirculação).

Com vistas a formular as equações de balanço de massa que descrevem adequadamente o processo, utilizou-se como volume de controle, V.C.02, ver Figura 21. Este volume de controle assume que o conjunto Venturi e Pré-concentrador é um equipamento único. Esta abordagem é aceitável, afinal, *in situ* não há pontos de amostragem entre estes equipamentos. Em função deste volume de controle não levar em conta a corrente de recirculação, 2.03, a mesma não foi considerada nos cálculos.

Um total de seis equações de balanço foram formuladas,

conforme pode ser observado nas equações abaixo, uma para cada elemento.

$$\dot{m}_{g,1.06,N} - \dot{m}_{g,2.02,N} = 0 \quad (4.17)$$

$$\dot{m}_{g,1.06,C} - \dot{m}_{g,2.02,C} = 0 \quad (4.18)$$

$$\dot{m}_{g,1.06,O} - \dot{m}_{g,2.02,O} = \dot{m}_{l,2.01,O} - \dot{m}_{l,6.01,O} \quad (4.19)$$

$$\dot{m}_{g,1.06,H} - \dot{m}_{g,2.02,H} = \dot{m}_{l,2.01,H} - \dot{m}_{l,6.01,H} \quad (4.20)$$

$$\dot{m}_{g,1.06,Cl} - \dot{m}_{g,2.02,Cl} = \dot{m}_{l,2.01,Cl} - \dot{m}_{l,6.01,Cl} \quad (4.21)$$

$$\dot{m}_{g,1.06,Fe} - \dot{m}_{g,2.02,Fe} = \dot{m}_{l,2.01,Fe} - \dot{m}_{l,6.01,Fe} \quad (4.22)$$

Nesta seção tem-se um total de seis equações de balanço e ao todo 12 incógnitas. Porém a corrente 1.06 já foi contabilizada nos balanços da Seção de Reação. Sendo assim, tem-se seis equações e seis incógnitas.

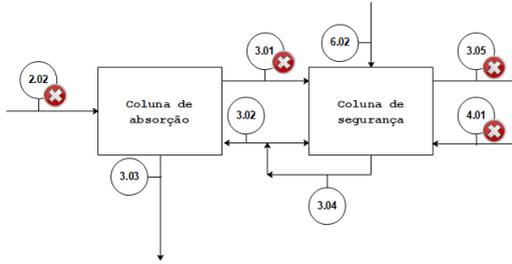
4.1.2.3 Balanço de Massa na Seção de Absorção

A Seção de Absorção Gasosa contempla também dois equipamentos principais: coluna de absorção gasosa e coluna de segurança. Na Figura 22 apresenta-se um diagrama com as correntes envolvidas nestas operações.

Um total de nove correntes representam este sistema, sendo que as correntes 2.01 (gás para absorção), 3.01 (gás para coluna de segurança), 3.05 (gás para tratamento de gases) e 4.01 (líquido do exaustor) são correntes não mensuráveis no processo, sendo portanto incógnitas.

As Equações de balanço de massa foram formuladas primeiramente na coluna de absorção. Neste equipamento têm-se

Figura 22 – Diagrama de blocos representando a seção de absorção gasosa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

duas correntes líquidas, 3.02 e 3.03; a corrente 3.02 consiste no líquido de alimentação da coluna de absorção, obtido da coluna de segurança; já a corrente 3.03 trata da corrente do produto principal, banho regenerado, BR.

As equações desenvolvidas podem ser observadas abaixo. Um total de seis equações, uma por elemento, foi desenvolvida.

$$\dot{m}_{g,2.02,N} - \dot{m}_{g,3.01,N} = 0 \quad (4.23)$$

$$\dot{m}_{g,2.02,C} - \dot{m}_{g,3.01,C} = 0 \quad (4.24)$$

$$\dot{m}_{g,2.02,O} - \dot{m}_{g,3.01,O} = -\dot{m}_{l,3.02,O} + \dot{m}_{l,3.03,O} \quad (4.25)$$

$$\dot{m}_{g,2.02,H} - \dot{m}_{g,3.01,H} = -\dot{m}_{l,3.02,H} + \dot{m}_{l,3.03,H} \quad (4.26)$$

$$\dot{m}_{g,2.02,Cl} - \dot{m}_{g,3.01,Cl} = -\dot{m}_{l,3.02,Cl} + \dot{m}_{l,3.03,Cl} \quad (4.27)$$

$$\dot{m}_{g,2.02,Fe} - \dot{m}_{g,3.01,Fe} = -\dot{m}_{l,3.02,Fe} + \dot{m}_{l,3.03,Fe} \quad (4.28)$$

No sistema de equações que representa a coluna de se-

gurança têm-se um total de 12 incógnitas; no entanto, a corrente 2.01 já foi contabilizada na análise da Seção de Pré-concentração.

O Balanço na coluna de segurança foi formulado levando em conta um total de cinco correntes de processo, a saber: 6.02 (água de rinsagem), 4.01 (água de limpeza do exaustor), 3.02 (água de alimentação da coluna de absorção), 3.01 (gás para a coluna de segurança) e por fim 3.05 (gás para tratamento). Um total de seis equações foi formulado levando em conta os elementos presentes neste sistema, conforme pode ser visto abaixo.

$$\dot{m}_{g,3.01,N} - \dot{m}_{g,3.05,N} = 0 \quad (4.29)$$

$$\dot{m}_{g,3.01,C} - \dot{m}_{g,3.05,C} = 0 \quad (4.30)$$

$$\dot{m}_{g,3.01,O} - \dot{m}_{g,3.05,O} + \dot{m}_{l,4.01,O} = -\dot{m}_{l,6.02,O} + \dot{m}_{l,3.02,O} \quad (4.31)$$

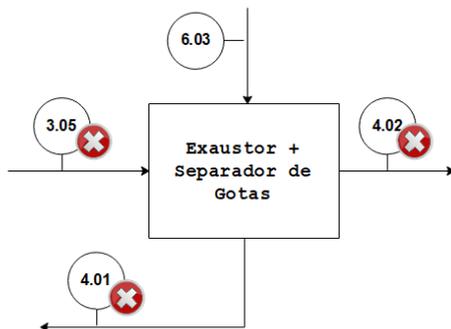
$$\dot{m}_{g,3.01,H} - \dot{m}_{g,3.05,H} + \dot{m}_{l,4.01,H} = -\dot{m}_{l,6.02,H} + \dot{m}_{l,3.02,H} \quad (4.32)$$

$$\dot{m}_{g,3.01,Cl} - \dot{m}_{g,3.05,Cl} + \dot{m}_{l,4.01,Cl} = -\dot{m}_{l,6.02,Cl} + \dot{m}_{l,3.02,Cl} \quad (4.33)$$

$$\dot{m}_{g,3.01,Fe} - \dot{m}_{g,3.05,Fe} + \dot{m}_{l,4.01,Fe} = -\dot{m}_{l,6.02,Fe} + \dot{m}_{l,3.02,Fe} \quad (4.34)$$

Os balanços na coluna de segurança contemplam um total de seis equações de balanço e 16 incógnitas; no entanto, a corrente 3.01 já foi contabilizada no balanço anterior (coluna de absorção); sendo assim, este equipamento apresenta um total de 10 incógnitas (seis incógnitas da corrente 3.05 e quatro da

Figura 23 – Diagrama de blocos representando o exaustor e separador de gotas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

corrente 4.01).

Como resultado da formulação das equações de balanço desta seção têm-se ao todo: 12 equações de balanço e 10 incógnitas.

4.1.2.4 Balanço de Massa no Exaustor e Separador de Gotas

Em função da corrente 4.01 não ser passível de medição no processo industrial, foi necessário formular equações de balanço no conjunto exaustor e separador de gotas. A Figura 23 apresenta um diagrama deste sistema.

As equações de balanço foram desenvolvidas seguindo o padrão das demais seções (ver equações abaixo), resultando em um total de seis equações e 16 incógnitas. Todavia, as correntes 3.05 e 4.01 já foram contabilizadas na análise da Seção de Absorção.

$$\dot{m}_{g,3.05,N} - \dot{m}_{g,4.02,N} = 0 \quad (4.35)$$

$$\dot{m}_{g,3.05,C} - \dot{m}_{g,4.02,C} = 0 \quad (4.36)$$

$$\dot{m}_{g,3.05,O} - \dot{m}_{g,4.02,O} - \dot{m}_{l,4.01,O} = -\dot{m}_{l,6.03,O} \quad (4.37)$$

$$\dot{m}_{g,3.05,H} - \dot{m}_{g,4.02,H} - \dot{m}_{l,4.01,H} = -\dot{m}_{l,6.03,H} \quad (4.38)$$

$$\dot{m}_{g,3.05,Cl} - \dot{m}_{g,4.02,Cl} - \dot{m}_{l,4.01,Cl} = -\dot{m}_{l,6.03,Cl} \quad (4.39)$$

$$\dot{m}_{g,3.05,Fe} - \dot{m}_{g,4.02,Fe} - \dot{m}_{l,4.01,Fe} = -\dot{m}_{l,6.03,Fe} \quad (4.40)$$

Como resultado final, os dois equipamentos acoplados apresentam seis incógnitas.

4.1.3 Análise dos Graus de Liberdade e Equações de Fechamento de Balanço

Esta subseção é dedicada a análise de graus de liberdade e equações de fechamento de balanço. Neste trabalho entende-se por equações de fechamento de balanço (também conhecidas por equações constitutivas) como relações auxiliares formuladas com o objetivo de limitar a solução do sistema de equações para uma única.

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise dos graus de liberdade do sistema de equações formuladas na subseção anterior.

Na Tabela 2 N_{eq} é o número de equações desenvolvidas em uma seção; N_{in} é o número de incógnitas presente em uma seção; N_r é o número de incógnitas repetidas e G.L. é o número de graus de liberdade de uma seção.

Tabela 2 – Análise de graus de liberdade do sistema de equações formuladas para as seções de processo.

| Seção | $-N_{eq}$ | $+N_{in}$ | $-N_r$ | G.L. |
|--------------------------|-----------|-----------|--------|----------|
| Reação | 15 | 17 | 0 | 2 |
| Pré-concentração | 6 | 12 | 6 | 0 |
| Absorção | 12 | 22 | 6 | 4 |
| Exaustor e Sep. de gotas | 6 | 16 | 10 | 0 |
| Total | | | | 6 |

† Análise de graus de liberdade formuladas para as Seções de Reação, Pré-concentração, Absorção e Exaustor e Separador de gotas. N_{eq} é o número de equações desenvolvidas em uma seção; N_{in} é o número de incógnitas presente em uma seção; N_r é o número de incógnitas repetidas e G.L. é o número de graus de liberdade de uma seção.

Os graus de liberdade foram calculados utilizando a Equação 4.41.

$$G.L. = N_{in} - N_r - N_{eq} \quad (4.41)$$

O resultado da análise de graus de liberdade implica em um total de seis novas informações necessárias para que o sistema apresente única solução.

Para fechar o sistema de equações foram formuladas novas equações, denominadas aqui como equações de fechamento de balanço.

Para que o sistema tenha solução única, adicionou-se mais duas equações: 1) Equação de eficiência de coleta do ciclone, e 2) carga de óxido que deixa o reator, estimada a partir das médias de *big bags* coletadas.

$$\dot{m}_{g,1.03,Fe} - \eta_{cycl} \dot{m}_{s,1.04,Fe} = 0 \quad (4.42)$$

$$\dot{m}_{2,1.05,Fe} + \dot{m}_{s,1.05,O} + \dot{m}_{s,1.05,Cl} = \dot{m}_{s,1.05} \quad (4.43)$$

A eficiência do ciclone assumida foi a mesma prevista no projeto original, ou seja, 40%. Já a produtividade do reator foi estimada baseada na quantidade de *bags* coletadas do silo de estocagem, $895 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Para fechar o sistema de equações da Seção de Absorção Gasosa assumiu-se que a corrente líquida aspergida no exaustor, 6.02, é inerte à corrente gasosa (3.05). Adiante é apresentado as seguintes equações:

$$\dot{m}_{l,4.01,O} = \dot{m}_{l,6.03,O} \quad (4.44)$$

$$\dot{m}_{l,4.01,H} = \dot{m}_{l,6.03,H} \quad (4.45)$$

$$\dot{m}_{l,4.01,Cl} = \dot{m}_{l,6.03,Cl} \quad (4.46)$$

$$\dot{m}_{l,4.01,Fe} = \dot{m}_{l,6.03,Fe} \quad (4.47)$$

Os balanços aplicados nas três seções, além dos balanços auxiliares totalizam 45 equações e 45 incógnitas. Assim, o sistema pode ser devidamente resolvido.

4.1.4 Análise Experimental em Unidade Industrial

Esta subseção tem como objetivo apresentar os resultados das informações coletadas *in situ*; será dividido os resultados

da seguinte forma, a saber: 1) resultados das análises químicas das correntes de processo medidas, bem como informações de instrumentos, 2) apresentação dos resultados de balanço de massa para cada uma das seções de processo avaliadas, 3) síntese dos resultados experimentais medidos para a coluna de absorção e segurança e 4) discussão dos resultados de eficiência, abatimento de cargas de ácido clorídrico e óxido de ferro para cada uma das colunas analisadas.

4.1.4.1 Análises Químicas e Coleta de Dados

A Tabela 3 apresenta cada uma das correntes analisadas no processos de aquisição de dados. Nessa tabela são demonstrados a descrição e TAG (identificação) de cada corrente, seguido do tipo de informação coletado, como, por exemplo, a vazão volumétrica e análise de ferro II.

A Tabela 4 mostra os resultados das vazões volumétricas computadas por meio dos instrumentos disponíveis na planta. Os resultados das medidas de massa específica, tanto para fase líquida como sólida, também são contemplados.

Tabela 3 – Definição de cada corrente analisada *in situ*. A tabela apresenta, respectivamente, a descrição, identificação e tipo de dados coletados.

| Descrição | TAG | Vazão volumétrica | Vazão mássica | Análise de Fe ²⁺ | Análise de Fe ³⁺ | Análise de HCl _{livre} | Análise de Cl ⁻ | Massa específica-líquido | Massa específica-sólido |
|--|------|-------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Combustível alimentado no reator - Gás Natural | 1.01 | ✓ | | | | | | | |
| Ar de combustão alimentado no reator | 1.02 | ✓ | | | | | | | |
| Óxido de ferro produzido no reator | 1.05 | | ✓ | | | | ✓ | | ✓ |
| Banho usado concentrado | 2.01 | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| Alimentação líquida da coluna de absorção | 3.02 | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| Banho regenerado | 3.03 | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| Líquido da base da coluna de segurança | 3.04 | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| Banho usado | 6.01 | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| Água de rinsagem alimentada na coluna de segurança | 6.02 | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| Água de rinsagem alimentada no exaustor | 6.03 | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |

Tabela 4 – Informações específicas de cada corrente, vazão volumétrica e massa específica.

| TAG | Vazão | ± Erro | m _{amostra} | ± Erro | V _{proveta} | ± Erro | ρ | ± Erro |
|------|-------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|---------|--------|
| 1.01 | 401,5 | 0,1 | - | - | - | - | - | - |
| 1.02 | 5386 | 1 | - | - | - | - | - | - |
| 1.05 | 889 | 1 | 55,00 | 0,01 | 100 | 0,5 | 550,00 | 0,29 |
| 2.01 | 4000 | 1 | 139,50 | 0,01 | 100 | 0,5 | 1395,00 | 6,98 |
| 3.02 | 7000 | 1 | 99,90 | 0,01 | 100 | 0,5 | 999,00 | 5,00 |
| 3.03 | 7000 | 1 | 107,00 | 0,01 | 100 | 0,5 | 1070,00 | 5,35 |
| 3.04 | 60000 | 1 | 99,90 | 0,01 | 100 | 0,5 | 999,00 | 5,00 |
| 6.01 | 5638 | 1 | 123,30 | 0,01 | 100 | 0,5 | 1233,00 | 6,17 |
| 6.02 | 6800 | 1 | 99,70 | 0,01 | 100 | 0,5 | 997,00 | 4,99 |
| 6.03 | 500 | 1 | 99,70 | 0,01 | 100 | 0,5 | 997,00 | 4,99 |

[†]Informações específicas de cada corrente. A tabela apresenta a vazão volumétrica ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ou mássica ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$) de cada corrente (vazão mássica somente para a corrente 1.05). Além disso apresenta-se os erros inerentes de cada medida. A tabela também contempla as informações adquiridas para o cálculo da massa específica experimental; neste caso m_{amostra} é a massa da amostra (g) disposta na proveta de 100 mL. Apresenta-se também o erro da balança analítica utilizada (g) bem como o volume da proveta (mL). Por fim, apresenta-se o resultado da massa específica em $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ associado de seu respectivo erro.

A Tabela 4 apresenta a identificação de cada corrente (TAG) seguido de sua vazão volumétrica ($L \cdot h^{-1}$ para o caso de correntes líquidas e $Nm^3 \cdot h^{-1}$ para correntes gasosa) ou vazão mássica ($kg \cdot h^{-1}$); a vazão mássica foi computada apenas para a corrente sólida 1.05. Os erros das medidas dos instrumentos seguem a metodologia presente na Subseção 3.1.2. Para a análise de massa específica é mostrado a massa de amostra coletada ($m_{amostra}$, g) seguida de seu erro experimental. O volume do recipiente utilizado também é mostrado ($V_{proveta}$, mL) seguido de seu respectivo erro. Por fim, apresenta-se o resultado da medida de massa específica (ρ , $g \cdot L^{-1}$), sendo este definido como a razão entre a massa da amostra e o volume da proveta. O erro da medida de massa específica foi calculado usando o pacote *uncertainties package* do *Python* (ver Subseção 3.1.2.4).

A vazão mássica da corrente 1.05 foi computada através da média de *bags* retirados do silo de estocagem de óxido. Esta média foi realizada com base no período de operação onde fez-se o levantamento de dados, neste caso um turno de operação, 12 h. A Equação 4.48 apresenta a relação utilizada para estimar a produção média de óxido gerada no reator.

$$\dot{m}_{s,1.05} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} m_i}{\tau_{operação}} \quad (4.48)$$

Na Equação 4.48, $\dot{m}_{s,1.05}$ é a vazão mássica da corrente 1.05 em $kg \cdot h^{-1}$, m_i é a carga de óxido retirada do silo em *bags* em kg e $\tau_{operação}$ é o intervalo de um turno, ou seja, 12 h.

Além das medidas de vazões volumétricas e/ou mássicas, foi necessário analisar os componentes que caracterizam as correntes de processo (Ver Tabela 5).

Tabela 5 – Informações de composição mássica realizadas experimentalmente para as correntes líquidas.

| TAG | Componente | Amostra | | Titulação | | Concentração | |
|-----------|----------------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------|---------------------------|
| | | V (mL) | Erro (mL) | V (mL) | Erro (mL) | ρ (g·L ⁻¹) | Erro (g·L ⁻¹) |
| 2.01 | F ²⁺ | 5 | 0,05 | 7,43 | 0,01 | 166,00 | 3,00 |
| | F ³⁺ | 5 | 0,05 | 7,88 | 0,01 | 8,80 | 0,09 |
| | HCl _{total} | 2 | 0,05 | 19,52 | 0,01 | 355,89 | 8,90 |
| 3.02/3.04 | F ²⁺ | 5 | 0,05 | 0,13 | 0,01 | 3,00 | 0,23 |
| | F ³⁺ | 5 | 0,05 | 0,45 | 0,01 | 0,50 | 0,01 |
| | HCl _{total} | 2 | 0,05 | 1,13 | 0,01 | 20,57 | 0,55 |
| 3.03 | F ²⁺ | 5 | 0,05 | 0,22 | 0,01 | 5,00 | 0,24 |
| | F ³⁺ | 5 | 0,05 | 1,88 | 0,01 | 2,10 | 0,02 |
| | HCl _{total} | 2 | 0,05 | 10,49 | 0,01 | 191,31 | 4,79 |
| 6.01 | F ²⁺ | 5 | 0,05 | 5,10 | 0,01 | 114,00 | 2,07 |
| | F ³⁺ | 5 | 0,05 | 1,43 | 0,01 | 1,60 | 0,02 |
| | HCl _{total} | 2 | 0,05 | 11,96 | 0,01 | 218,06 | 5,45 |
| 6.02/6.03 | F ²⁺ | 5 | 0,05 | 0,13 | 0,01 | 3,00 | 0,23 |
| | F ³⁺ | 5 | 0,05 | 0,72 | 0,01 | 0,80 | 0,01 |
| | HCl _{total} | 2 | 0,05 | 1,07 | 0,01 | 19,54 | 0,52 |

† Informações de composição mássica realizadas experimentalmente para as correntes líquidas. São apresentados os resultados das análises de Ferro II e III bem como de ácido clorídrico total. A Tabela apresenta o volume da amostra líquida utilizada para a titulação, o volume do reagente titulante, ambos seguidos de seus erros. Por fim, apresenta-se o valor de concentração para cada componente seguido de seu erro propagado.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da caracterização realizada experimentalmente para as correntes líquidas (ver procedimentos na Subseção 3.1.1). Para caracterizar cada uma das correntes, realizou-se procedimentos analíticos para quantificar ferro II e III e ácido clorídrico total. Apresenta-se os resultados de cada procedimento mostrando primeiramente o volume da amostra líquida utilizada para a titulação, o volume de reagente titulante e o resultado do cálculo de concentração. Todas estas medidas foram acompanhadas de seus erros. As correntes 3.02 e 3.04 apresentam a mesma composição, bem como as correntes 6.02 e 6.03. Isto ocorre pois, no caso das correntes 3.02 e 3.03, elas tem mesma origem e apenas são divididas. Já para a corrente 6.02 e 6.03 elas tem mesma origem, no caso o tanque de água de "rinsagem".

A Tabela 6 apresenta os resultados das conversões de elementos para componentes. Ou seja, apresenta o valor efetivo de cloreto ferroso e férrico, bem como os teores de ácido clorídrico livre. É mostrado também os erros propagados inerentes a cada medida.

A Tabela 7 apresenta os resultados da caracterização da corrente de óxido de ferro (1.05) que deixa o reator. Assumiu-se nos cálculos que toda a fração de cloreto férrico presente está sob a forma de cloreto férrico.

4.1.4.2 Balanços de Massa nas Seções de Processo

Nesta subseção apresenta-se os resultados dos cálculos de balanço de massa nas diferentes seções de processo. Os cálculos foram realizados com base nas informações coletadas experimentalmente presentes na subseção anterior. Os cálculos de balanço

Tabela 6 – Informações de concentração mássica de cloreto ferroso, férrico e ácido clorídrico livre para cada corrente líquida de processo medida.

| TAG | ρ_{FeCl_2} | Erro | ρ_{FeCl_3} | Erro | ρ_{HCl} | Erro | $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ | Erro |
|------|------------------------|------|------------------------|------|---------------------|------|-----------------------------|-------|
| 2.01 | 376,77 | 6,81 | 25,56 | 0,26 | 121,89 | 9,73 | 870,78 | 13,77 |
| 3.02 | 6,81 | 0,52 | 1,45 | 0,04 | 15,67 | 0,62 | 975,06 | 5,06 |
| 3.03 | 11,35 | 0,55 | 6,10 | 0,07 | 180,67 | 4,80 | 871,88 | 7,21 |
| 3.04 | 11,35 | 0,55 | 6,10 | 0,07 | 180,67 | 4,80 | 871,88 | 7,21 |
| 6.01 | 258,74 | 4,69 | 4,65 | 0,06 | 66,06 | 6,09 | 903,54 | 62,13 |
| 6.02 | 6,81 | 0,52 | 2,32 | 0,04 | 14,06 | 0,60 | 973,81 | 49,86 |
| 6.03 | 6,81 | 0,52 | 2,32 | 0,04 | 14,06 | 0,60 | 973,81 | 49,86 |

† A tabela apresenta as unidades de massa específica em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 7 – Informações de composição da corrente sólida de óxido de ferro. Neste caso, assumiu-se para a conversão que todo o teor de cloretos medidos estão na forma de cloreto férrico.

| Parâmetro | 1.05 | Concentração | 1.05 | Erro |
|----------------------------|-------|---|--------|------|
| m_{amostra} (g) | 14,20 | $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | 545,81 | 2,76 |
| Erro (g) | 0,01 | ρ_{FeCl_3} ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | 4,19 | 0,17 |
| V_{amostra} (ml) | 25,00 | ρ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | 550,00 | 0,29 |
| Erro (mL) | 0,10 | | | |
| V_{titulado} (mL) | 4,75 | | | |
| Erro (mL) | 0,01 | | | |
| w_{cl} -% | 0,50 | | | |
| Erro% | 0,02 | | | |

foram realizados com os valores absolutos, ou seja, sem levar em conta a incerteza dos valores.

A Tabela 8 apresenta os resultados de balanço de massa para a seção de reação como um todo. Na parte superior da tabela apresentam-se informações das correntes, *i.e.*, o TAG, o estado físico (fase), massa específica e vazão mássica. Na parte inferior são apresentados os resultados das vazões mássicas para cada componente presente nesta seção. As colunas apresentam, respectivamente, a vazão e, posteriormente, a fração mássica.

Tabela 8 – Balanços de massa envolvendo a seção de reação.

| TAG | 1.01 | 1.02 | 1.05 | 1.06 | 2.01 | |
|---|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| Fase | Gasosa | Gasosa | Sólida | Gasosa | Líquida | |
| ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | 1,17 | 0,71 | 550,00 | 0,47 | 1395,00 | |
| \dot{m} ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) | 6.898 | 310 | 889 | 11.899 | 5.580 | |
| Comp. | \dot{m} | p/p% | \dot{m} | p/p% | \dot{m} | p/p% |
| N ₂ | 5.240,50 | 75,97 | 0,00 | 0,00 | 5.240,50 | 44,04 |
| O ₂ | 1.592,77 | 23,09 | 0,00 | 0,00 | 273,92 | 2,30 |
| CO ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 859,03 | 7,22 |
| CH ₄ | 0,00 | 0,00 | 274,03 | 88,42 | 0,00 | 0,00 |
| C ₂ H ₆ | 0,00 | 0,00 | 13,48 | 4,35 | 0,00 | 0,00 |
| CH ₈ | 0,00 | 0,00 | 1,58 | 0,51 | 0,00 | 0,00 |
| CH ₁₀ | 0,00 | 0,00 | 20,83 | 6,72 | 0,00 | 0,00 |
| HCl | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1422,77 | 11,96 |
| FeCl ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| FeCl ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,48 | 0,00 | 0,00 |
| H ₂ O | 64,84 | 0,94 | 0,00 | 0,00 | 3991,84 | 33,55 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 110,70 | 0,93 |
| Total | 6.898,11 | 100,00 | 309,92 | 100,00 | 11.898,75 | 100,00 |
| | | | 889,45 | | 5.580,00 | 100,00 |

A Tabela 9 apresenta os resultados de balanço de massa para a seção de pré-concentração. Nesta seção estão presentes um total de quatro correntes, sendo que destas a de 1.06 já foi apresentada na seção de reação. As correntes líquidas, 2.01 e 6.01, foram medidas experimentalmente, e já as correntes gasosas são informações resultantes de balanços de massa, ou seja, balanço na seção anterior e resultados dos balanços na própria seção de processo.

Tabela 9 – Balanços de massa envolvendo a seção de pré-concentração.

| TAG | 1.06 | | 2.01 | | 2.02 | | 6.01 | |
|---|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| | Gasosa | Líquida | Gasosa | Líquida | Gasosa | Líquida | Gasosa | Líquida |
| ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | 0,47 | 1395,00 | 0,76 | | | | | 1233,00 |
| \dot{m} ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) | 11899 | 5580 | 13268 | | | | | 6952 |
| Comp. | \dot{m} | p/p% | \dot{m} | p/p% | \dot{m} | p/p% | \dot{m} | p/p% |
| N ₂ | 5240,50 | 44,04 | 0,00 | 0,00 | 5240,50 | 39,50 | 0,00 | 0,00 |
| O ₂ | 273,92 | 2,30 | 0,00 | 0,00 | 273,92 | 2,06 | 0,00 | 0,00 |
| CO ₂ | 859,03 | 7,2 | 0,00 | 0,00 | 859,03 | 6,47 | 0,00 | 0,00 |
| HCl | 1422,77 | 11,96 | 487,13 | 8,73 | 1229,50 | 9,27 | 372,61 | 5,36 |
| FeCl ₂ | 0,00 | 0,00 | 1507,16 | 27,01 | 0,00 | 0,00 | 1458,46 | 20,98 |
| FeCl ₃ | 0,00 | 0,00 | 102,11 | 1,83 | 0,00 | 0,00 | 26,42 | 0,38 |
| H ₂ O | 3991,84 | 33,55 | 3483,59 | 62,43 | 5621,87 | 42,37 | 5094,17 | 73,28 |
| Fe ₂ O ₃ | 110,70 | 0,93 | 0,00 | 0,00 | 42,76 | 0,32 | 0,00 | 0,00 |
| Total | 11898,75 | 100,00 | 5580,00 | 100,00 | 13267,57 | 100,00 | 6951,65 | 100,00 |

A Tabela 10 contempla os resultados de balanço de massa da seção de absorção, seção em análise neste trabalho. Estão envolvidas nesta seção um total de 5 correntes de processo, sendo que a corrente 2.02 oriunda da etapa de pré-concentração já foi mostrada anteriormente.

Tabela 10 – Balanços de massa envolvendo a seção de absorção.

| TAG | 2.02 | 3.03 | 3.05 | 4.01 | 6.02 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Fase | Gasosa | Líquida | Gasosa | Líquida | Líquida |
| ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | 0,76 | 1070,00 | 0,74 | 999,00 | 999,00 |
| \dot{m} ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) | 13268 | 7490 | 13068 | 500 | 6793 |
| Comp. | \dot{m} | \dot{m} | \dot{m} | \dot{m} | \dot{m} |
| N ₂ | 5240,50 | 0,00 | 5240,50 | 0,00 | 0,00 |
| O ₂ | 273,92 | 0,00 | 273,92 | 0,00 | 0,00 |
| CO ₂ | 859,03 | 0,00 | 859,03 | 0,00 | 0,00 |
| HCl | 1229,50 | 1264,31 | 33,39 | 7,04 | 1,41 |
| FeCl ₂ | 0,00 | 79,39 | 0,00 | 3,40 | 46,19 |
| FeCl ₃ | 0,00 | 42,69 | 0,00 | 1,15 | 15,62 |
| H ₂ O | 5621,87 | 6103,60 | 6650,33 | 487,91 | 6635,60 |
| Fe ₂ O ₃ | 42,76 | 0,00 | 11,22 | 0,00 | 0,00 |
| Total | 13267,57 | 7490,00 | 13068,39 | 499,50 | 6793,20 |
| | | | | 100,00 | 100,00 |
| | | | | 100,00 | 100,00 |

A Tabela 11 contempla os resultados de balanço de massa no exaustor e separador de gotas. Estão envolvidas nesta seção um total de 4 correntes de processo, sendo que a corrente 3.05 oriunda da etapa de absorção já foi mostrada anteriormente.

Tabela 11 – Balanços de massa no exaustor e separador de gotas.

| TAG | 3.05 | | 6.03 | | 4.02 | | 4.01 | |
|---|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
| | Gasosa | Líquida | Gasosa | Líquida | Gasosa | Líquida | Gasosa | Líquida |
| Fase | | | | | | | | |
| ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | 0,74 | 999,00 | 0,80 | 999,00 | 0,80 | 999,00 | 0,80 | 999,00 |
| \dot{m} ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) | 13068 | 500 | 13068 | 500 | 13068 | 500 | 13068 | 500 |
| Comp. | \dot{m} | p/p% | \dot{m} | p/p% | \dot{m} | p/p% | \dot{m} | p/p% |
| N ₂ | 5240,50 | 40,10 | 0,00 | 0,00 | 5240,50 | 40,10 | 0,00 | 0,00 |
| O ₂ | 273,92 | 2,10 | 0,00 | 0,00 | 273,92 | 2,10 | 0,00 | 0,00 |
| CO ₂ | 859,03 | 6,57 | 0,00 | 0,00 | 859,03 | 6,57 | 0,00 | 0,00 |
| HCl | 33,39 | 0,26 | 7,04 | 1,41 | 33,39 | 0,26 | 7,04 | 1,41 |
| FeCl ₂ | 0,00 | 0,00 | 3,40 | 0,68 | 0,00 | 0,00 | 3,40 | 0,68 |
| FeCl ₃ | 0,00 | 0,00 | 1,15 | 0,23 | 0,00 | 0,00 | 1,15 | 0,23 |
| H ₂ O | 6650,33 | 50,89 | 487,91 | 97,68 | 6650,33 | 50,89 | 487,91 | 97,68 |
| Fe ₂ O ₃ | 11,22 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 11,22 | 0,09 | 0,00 | 0,00 |
| Total | 13068,39 | 100,00 | 499,50 | 100,00 | 13068,39 | 100,00 | 499,50 | 100,00 |

Com os resultados dos balanços de massa nas diferentes seções de processo é possível, então, conhecer qual a eficiência de operação das colunas de absorção e segurança. A Tabela 12 apresenta os resultados de eficiência percentual de abatimento de ácido clorídrico (η_{HCl}) e óxido de ferro ($\eta_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$) em cada coluna, bem como em toda a seção de absorção, *i.e.*, tomando como volume de controle as duas colunas em série.

Tabela 12 – Apresentação da análise de eficiência real das colunas de absorção gasosa.

| Seção/Equip. | $\eta_{\text{HCl}}\%$ | $\Delta\dot{m}_{\text{HCl}}$ | $\eta_{\text{Fe}_2\text{O}_3}\%$ | $\Delta\dot{m}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ |
|-----------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------------|---|
| Col. Abs. (301) | 97,16 | 1194,56 | 83,98 | 35,91 |
| Col. Seg. (302) | 4,45 | 1,55 | - | -4,38 |
| Absorção | 97,28 | 1196,11 | 73,75 | 31,53 |

† Apresentação de informações de eficiência de operação das colunas de absorção gasosa em relação ao ácido clorídrico e óxido de ferro; Estão dispostos também informações das cargas de abatimento, em $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, de ácido clorídrico e óxido de ferro.

A Tabela 12 apresenta também as cargas (variação da vazão mássica entre o gás de entrada e saída) de ácido clorídrico ($\Delta\dot{m}_{\text{HCl}}$) e óxido de ferro ($\Delta\dot{m}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$) em cada coluna bem como na seção como um todo.

Com base nas informações de eficiência real de cada coluna é possível responder parcialmente a pergunta. No entanto, ainda é necessário comparar o resultado medido *in situ* com algum valor de referência. Sendo assim, serão comparados os resultados de operação com os valores propostos em documentação técnica da empresa responsável pelo dimensionamento e execução do *revamp* realizado em 2010.

Na Tabela 13 apresenta-se os resultados previstos em projeto, tanto em relação ao ácido clorídrico como para o óxido

de ferro.

Tabela 13 – Informações de eficiência prevista em projeto pela empresa executora do *revamp* realizado em 2010.

| Seção/Equip. | $\eta_{\text{HCl}}(\%)$ | $\Delta\dot{m}_{\text{HCl}}$ | $\eta_{\text{Fe}_2\text{O}_3}(\%)$ | $\Delta\dot{m}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ |
|-----------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------------|---|
| Col. Abs. (301) | 99,42 | 1072,80 | 64,73 | 17,00 |
| Col. Seg. (302) | 29,03 | 1,80 | 19,87 | 6,20 |
| Absorção | 99,56 | 1074,60 | 48,34 | 21,37 |

† Apresentação de informações de projeto ($5.400 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ de banho usado) de eficiência de operação das colunas de absorção gasosa em relação ao ácido clorídrico e óxido de ferro; Estão dispostos também informações das cargas de abatimento, em $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, de ácido clorídrico e óxido de ferro.

Pode-se notar comparando os valores de eficiência de abatimento de ácido clorídrico (η_{HCl}) para a primeira coluna, que há um certo desvio em relação ao proposto em projeto, em torno de 2,26%. Já em relação ao abatimento de óxido de ferro, ou seja, a capacidade de retenção de particulado, o desvio é maior, sendo este 19,25%. Note que com a configuração atual de operação, a coluna de absorção apresenta certa vantagem no que diz respeito ao abatimento de óxido de ferro, o que representa cerca de 30% de aumento. Tal fato é relevante, afinal reduz-se as cargas de particulados que seguiriam no processo, e que conseqüentemente seriam descartados para a atmosfera. Quanto à redução de eficiência no abatimento de ácido, lembrando que este é o produto de interesse, a redução impacta de forma irrisória no processo; afinal, se observarmos, as condições previstas em projeto condizem com uma vazão de BU de operação em torno de $5.400 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e com uma composição de cloreto ferroso e ácido clorídrico livre de 22,6% e 3%, respectivamente. Note que os valores atuais de operação analisados correspondem a $5.638 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ de BU com uma composição de 21% para o cloreto ferroso e 5,4% para o

ácido livre. É possível avaliar a diferença do impacto da vazão de banho usado e composição de ácido clorídrico em relação aos valores globais de ácido presente na corrente 2.02. É notável que a unidade vem sendo alimentada com uma carga de ácido maior que o previsto em projeto, *i.e.*, atualmente $1.229,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ *versus* $1.079 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de ácido. Portanto, a coluna de absorção vem operando 14% acima do valor de projeto. Em função do equipamento ser projetado para uma capacidade (altura de recheio) de absorção fixa, é compreensível essa pequena queda de eficiência, afinal, se pensarmos do ponto de vista macroscópico, reduziu-se o tempo de residência do equipamento.

Em contraponto ao que observou-se na coluna de absorção, a coluna de segurança apresentou resultados negativos, ou seja, tanto do ponto de vista do ácido quanto do óxido, as cargas de abatimento ficam muito abaixo do dimensionado. Para o ácido clorídrico o valor de eficiência para a segunda coluna ficou em torno de 4,45%, o que corresponde a 15% da eficiência esperada no dimensionamento (29%). Quanto ao óxido, de forma contra intuitiva ocorre um processo de enriquecimento da corrente gasosa. Isto é observado em função da variação da massa de óxido de ferro, $\Delta\dot{m}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, apresentar um valor negativo, ou seja, o gás é enriquecido com particulado.

O fato da coluna de segurança apresentar resultados divergentes do previsto em projeto é função de dois fatores principais: 1) a vazão de água de rinsagem alimentada no sistema, *i.e.*, a soma das correntes 6.02 e 4.01 totalizam uma vazão volumétrica de $7.500 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, 26% maior que o previsto no dimensionamento; e 2) a composição de ácido clorídrico na água de rinsagem é de 1,4%, 40% maior que a concentração do dimensionamento.

Além disso, no projeto fez-se os cálculos desprezando o cloreto ferroso e férrico na composição da água de rinsagem, algo irreal em relação a operação. Esses dois fatores resultam diretamente nestas discrepâncias quanto aos resultados. Afinal, é trivial saber que a força motriz em qualquer processo de transferência de massa é resultado da diferença de concentração entre as fases, ou seja, diferença de potencial químico (neste caso concentração de soluto). Por conseguinte, ao alimentar a coluna com uma quantidade de soluto na fase líquida maior, aproximadamente 76% ($1,26 \times 1,4$) a mais em relação ao valor projetado, é notável que a eficiência da coluna será impactada negativamente.

Apesar da segunda coluna de absorção operar de forma ineficiente, do ponto de vista da seção como um todo, as duas colunas somadas resultam em uma eficiência de abatimento de ácido clorídrico muito próximo do calculado no projeto (desvio de 2,3%) explicável pela redução do tempo de residência; Com respeito ao abatimento de óxido de ferro, o sistema apresenta 50% de incremento no abatimento do mesmo, fato este resultante da premissa de dimensionar o equipamento sem considerar ferro na água de rinsagem.

4.2 Simulação da Seção de Absorção Gasosa

Além das análises já realizadas levando em conta informações coletadas *in situ*, este trabalho também utilizou de um simulador de processos livre, *software* COCO (Ver Subseção 3.3.2) para validar os resultados propostos no projeto, bem como os resultados experimentais, resultantes dos balanços de massa elementar desenvolvido até então.

Com vistas a propor uma análise técnica mais detalhada,

realizou-se estudos do impacto de variáveis de operação e projeto, todas elas de fácil manipulação na unidade industrial, a saber: 1) Influência da vazão volumétrica alimentada no exaustor, 2) influência da variação da vazão de água de rinsagem na base coluna de segurança, 3) influência da vazão de banho usado no processo de absorção, e por fim 4) impacto do número de estágios de equilíbrio em cada uma das colunas.

4.2.1 Reprodução da Operação Prevista em Projeto

As simulações realizadas usando o simulador COCO, assumiram as seguintes premissas e hipóteses para reproduzir o sistema de absorção gasosa, a saber:

- Regime estacionário de operação.
- Assume como volume de controle toda a seção de absorção gasosa incluindo também o exaustor e separador de gotas.
- Reproduziu-se os equipamentos periféricos presentes nesta seção, *i.e.*, bombas, divisores hidráulicos, exaustores, tanques de separação gás líquido, além é claro, das colunas de absorção.
- Utilizou-se os resultados das planilhas de cálculo, precisamente dos balanços mássicos nas seções de reação e pré-concentração para calcular a composição do gás alimentado na primeira coluna, coluna de absorção.
- O simulador utiliza o modelo de estágios de equilíbrio para calcular a composição do soluto, ácido clorídrico, ao longo das colunas;

- A relação de equilíbrio de Henry (\mathcal{H}) foi utilizada para o cálculo de composições de soluto ao longo da coluna. O valor de tal constante foi fixado em $7,85 \text{ mol}\cdot(\text{kg}\cdot\text{bar})^{-1}$. Este valor foi calculado baseado na Equação 4.49 encontrada em Sander (2017).

$$\mathcal{H}(T) = 19 \times e^{\left(\frac{9 \times 10^3}{T(K) - 273,15}\right)} \quad (4.49)$$

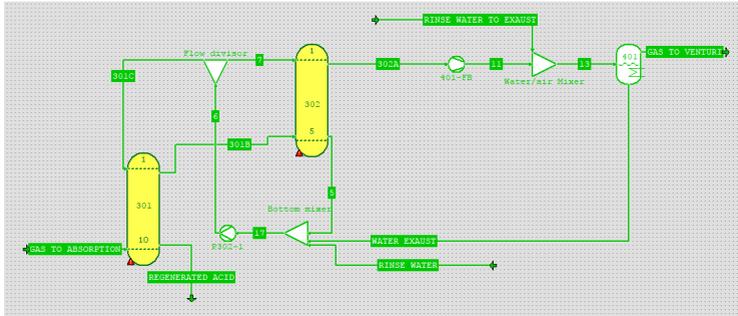
- Não levou-se em conta a presença de compostos de ferro envolvidos no processo, ou seja, óxido de ferro, cloreto ferroso e férrico em função de suas baixas concentrações nas colunas, além da não influência no modelo de equilíbrio.
- Não levou-se em conta nenhum tipo de reação química na coluna, diferente do observado na prática, conversão de óxido de ferro a cloreto férrico em fase líquida.

Todas as premissas assumidas e apresentadas aqui serão válidas para todas as demais simulações estudadas neste trabalho.

A Figura 24 apresenta o fluxograma construído no simulador livre. Observe que o fluxograma representa os seguintes equipamentos: Colunas de Absorção e Segurança, bomba centrífuga (transportando a corrente líquida da base da coluna de segurança), exaustor (representado logo após a segunda coluna), e por fim, tambor de separação gás/líquido exercendo a função operacional do separador de gotas.

No diagrama representado na Figura 24 destaca-se dois detalhes: 1) os processos de mistura e separação das correntes tanto de gás, quanto de líquido, e 2) a representação do que ocorre na base da coluna de segurança por um misturador.

Figura 24 – Fluxograma de processo da seção de absorção gasosa representadas no simulador livre COCO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No primeiro caso, foram utilizados dois misturadores e um divisor de fluxo para reproduzir o que ocorre no processo. O misturador trabalha com a hipótese de mistura perfeita, e já o separador de fluxo apenas fraciona a massa alimentada nele em N correntes, dependentes apenas de $N-1$ graus de liberdade fornecido pelo usuário. Neste caso, assume-se que a razão de reciclo para a coluna de segurança é igual a 90% de toda carga alimentada no divisor (premissa de projeto).

O segundo caso, ou seja, a representação do processo de alimentação das cargas líquidas na base da segunda coluna são representados como um tanque de mistura, a final, no processo real, o líquido alimentado no fundo não tem contato algum com o gás alimentado em tal coluna. Deste modo, o que ocorre é que o produto de fundo do N -ésimo estágio da coluna de segurança é prontamente misturado com as demais cargas líquidas oriundas do tanque de rinsagem e separador de gotas, só então que são bombeadas para o topo da coluna onde parte será então

alimentada no primeiro estágio da coluna.

Para reproduzir as condições propostas em projeto apresenta-se a Tabela 14 com os detalhes de dimensionamento fornecidos ao simulador.

As informações de dimensionamento apresentadas na Tabela 14, são resultados do levantamento realizado *in situ*, onde analisou-se a ficha técnica de cada equipamento envolvido na seção de absorção gasosa.

Além dos parâmetros de dimensionamento, o simulador requer também as características específicas das correntes alimentadas no processo. A Tabela 15 apresenta as informações termodinâmicas e de composição das correntes utilizada como base de cálculo no dimensionamento das colunas.

Do ponto de vista global do processo, a seção contempla 3 entradas: gás oriundo da seção de pré-concentração (2.02), água de rinsagem (6.02) e água de rinsagem alimentada no exaustor (6.03). Como resultado o sistema apresenta duas saídas: o banho regenerado, produto principal e gás com traços de ácido que seguem para a seção de tratamento de gases.

O objetivo principal desta simulação é avaliar a confiabilidade dos dados de projeto, afinal os mesmos apresentam divergências relevantes, em especial quando trata-se da coluna de segurança. A Tabela 16 apresenta os resultados comparativos desta simulação.

Os resultados mostrados na Tabela 16, são bastantes claros quanto ao desvio apresentado no resultado de eficiência em abatimento de ácido clorídrico da segunda coluna, aproximadamente 26%. Observe que o valor é cerca de uma ordem

Tabela 14 – Apresentação dos parâmetros de dimensionamento utilizados para reproduzir as condições de projeto junto ao simulador.

| Equipamento | Parâmetro | Grandeza | Descrição |
|---|-----------|----------|----------------------------------|
| Coluna de absorção | 10 | - | Número de estágios de equilíbrio |
| Coluna de segurança | 5 | - | Número de estágios de equilíbrio |
| Bomba P302 | 35 | m | Altura manométrica |
| Bomba P302 | 75% | - | Eficiência de operação |
| Exaustor 401FB | 103,4 | kPa | Pressão de operação |
| Exaustor 401FB | 75% | - | Eficiência de operação |
| Tambor de separação flash | 0 | kW | Demanda térmica |
| Divisor hidráulico da coluna de segurança | 2 | - | Número de correntes alimentadas |
| Divisor hidráulico da coluna de segurança | 90% | - | Fator de divisão de fluxo |
| Misturador líquido-líquido | 3 | - | Número de correntes de entrada |
| Misturador gás líquido | 2 | - | Número de correntes de entrada |

Tabela 15 – Parâmetros previsto em projeto das correntes de entrada na seção de absorção gasosa.

| TAG | 2.02 | | 6.02 | | 6.03 | |
|---------------------------------|-----------|--------|-----------|-------|-----------|-------|
| P (kPa) | 95,80 | | 200,00 | | 200,00 | |
| T (° C) | 94,00 | | 53,00 | | 53,00 | |
| \dot{m} (kg·h ⁻¹) | 14928 | | 4907 | | 981 | |
| Comp. | \dot{m} | p/p% | \dot{m} | p/p% | \dot{m} | p/p% |
| N ₂ | 6650,00 | 44,55 | 0,00 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| O ₂ | 662,00 | 4,43 | 0,00 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| CO ₂ | 884,00 | 5,92 | 0,00 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| HCl | 1079,00 | 7,23 | 48,50 | 1,0 | 9,70 | 1,0 |
| FeCl ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,0 | 0,00 | 0,0 |
| FeCl ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,0 |
| H ₂ O | 5653,00 | 37,87 | 4858,50 | 99,0 | 971,30 | 99,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,0 |
| Total | 14928,00 | 100,00 | 4907,00 | 100,0 | 981,00 | 100,0 |

Tabela 16 – Resultados comparativos de eficiência (projeto *versus* simulação) das colunas de absorção e segurança.

| Seção/Equip. | $\eta_{\text{HCl,proj.}}\%$ | $\eta_{\text{HCl,teor.}}\%$ | Desvio% |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|---------|
| Col. Abs. (301) | 99,43 | 99,72 | 0,29 |
| Col. Seg. (302) | 29,03 | 2,61 | 26,42 |
| Absorção | 99,59 | 99,72 | 0,13 |

de grandeza menor em relação ao fornecido em projeto. Quanto aos valores de eficiência da seção como um todo, bem como apenas para a primeira coluna, os mesmos apresentam-se bastante factíveis e próximos, apresentando desvio inferior a 1%.

4.2.2 Validação com o Simulador – A eficiência atual de operação é condizente com os valores de eficiência previsto pelo simulador comercial?

Outro ponto de interesse neste estudo de simulação é avaliar a confiabilidade do simulador em relação aos resultados de eficiência obtidos experimentalmente. Para tal inseriu-se no simulador as informações dispostas na Tabela 10; nesta tabela apresenta-se os resultados dos balanços de massa da seção de absorção. A única premissa assumida neste estudo foi que não considerou-se as correntes dos derivados de ferro.

Tabela 17 – Resultados comparativos de eficiência de absorção de ácido clorídrico teórico, solucionado usando o simulador COCO, e os resultados obtidos nos balanços de massa obtidos experimentalmente.

| Seção/Equip. | $\eta_{\text{HCl},exp.}\%$ | $\eta_{\text{HCl},teor.}\%$ | Desvio% | Erro% |
|-----------------|----------------------------|-----------------------------|---------|-------|
| Col. Abs. (301) | 97,16 | 99,37 | 2,21 | 2,28 |
| Col. Seg. (302) | 4,45 | 3,46 | 0,99 | 22,22 |
| Absorção | 97,28 | 99,70 | 2,42 | 2,49 |

A Tabela 17 apresenta os resultados da comparação entre os valores aferidos *in situ* e os resultados previsto pelo simulador livre. Como resultado observa-se que os erros entre as medidas para a absorção global e para a primeira coluna são da ordem de 2%. Mesma faixa do erro das medidas experimentais, ou seja, nestes dois casos pode-se considerar que o simulador representa com confiabilidade a realidade do processo.

Já para o caso da coluna de segurança o erro inerente ultrapassa os 20%, sendo assim, maior que o range previsto pelos erros experimentais. Deste modo, leva a crer que o modelo de

estágios de equilíbrio para ranges de concentração tão próximos não representam bem a realidade do processo.

4.2.3 Influência de Parâmetros Operacionais e de Projeto

Este trabalho também avaliou a influência de algumas variáveis de operação e projeto. Sendo assim realizaram-se as seguintes simulações:

- Variação da vazão de água de rinsagem alimentada no exaustor. Simulou-se diferentes cenários variando em um espectro de $1/9$ a $1/2$ de R , onde R é a razão volumétrica entre a corrente 6.03 e 6.02.
- Variação da vazão de água de rinsagem alimentada no base da coluna de segurança, corrente 6.02. Simulou-se diferentes cenários variando a vazão volumétrica em um espectro de $0,7$ a $1,5$ vezes a vazão de referência prevista em projeto, $F_{6.02}$.
- Variação da concentração de ácido clorídrico presente nas correntes 6.02 e 6.03. Simulou-se diferentes cenários variando a fração mássica de ácido clorídrico (W_{HCl}) em um espectro de $0,2\%$ a $2,0\%$.
- Variação da vazão global de banho usado alimentado na unidade. Simulou-se a variação de vazão de banho usado em um espectro de 50% do nominal até 20% acima do nominal. Ressalva-se que utilizou-se as planilhas de balanço de massa para calcular a vazão de gás alimentada na seção de absorção.

- Variação da razão de reciclo da coluna de segurança. Simulou-se uma faixa de variação entre 0,95 a 0,5.
- Variação do número de estágios de equilíbrio para cada uma das colunas. Simulou-se o número de estágios em uma faixa de 2 a 40 estágios de equilíbrio.

O objetivo de simular estes cenários foi analisar os limites máximos e mínimos que se pode variar as vazões de processo. Esse limite fica definido, do ponto de vista da qualidade, em função da concentração de ácido clorídrico presente na corrente de banho regenerado. É padrão operar a linha de decapagem com uma faixa de concentração de ácido livre entre 190 a 180 g·L⁻¹, o que corresponde a uma fração mássica entre 16,8% a 18,2%, *i.e.*, para uma massa específica de 1.070 g·L⁻¹. Com vistas a observar quais os limites admitidos com base nesse indicador, será analisado quais as faixas que fornecem os melhores resultados de eficiência de absorção, juntamente com os resultados de concentração do banho regenerado.

4.2.3.1 Vazões Máximas e Mínimas – Quais são as vazões de banho usado e água de rinsagem máximas e mínimas capazes de atender as especificações de concentração do banho regenerado?

Para responder a pergunta formulada, fez-se estudos específicos em cima de variáveis de fácil manipulação operacional. Sendo assim, a primeira variável manipulada foi a vazão de água de rinsagem alimentada no exaustor.

A função de aspergir água de rinsagem sobre as pás do exaustor consistem em evitar o acúmulo de partículas de óxido

de ferro e, assim, evitar o desbalanceamento deste equipamento. Apesar desta operação não ter a intenção de interferir diretamente na operação das colunas, a mesma acaba impactando suas condições de operação de forma indireta.

A Tabela 18 apresenta a variação da vazão da corrente 6.03, corrente de água de rinsagem direcionada ao exaustor. O propósito desta simulação é analisar a influência sobre a eficiência de absorção das colunas, bem como analisar a qualidade do produto de fundo da coluna de absorção, banho regenerado.

Tabela 18 – Influência da vazão de água de rinsagem no exaustor em relação à eficiência de absorção das colunas 301 e 302. Este estudo foi realizado com as outras variáveis fixadas nas condições de projeto.

| $R_{6.03/6.02}$ | $\dot{m}_{6.03}$ | $\eta_{HCl,301}\%$ | $\eta_{HCl,302}\%$ | $\dot{m}_{3.03}$ | $w_{HCl}\%$ |
|-----------------|------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------------|
| 1/9 | 545,22 | 99,72 | 2,86 | 5987,27 | 18,88 |
| 1/7 | 701,00 | 99,72 | 2,80 | 6159,49 | 18,38 |
| 1/5 | 981,40 | 99,72 | 2,68 | 6469,52 | 17,54 |
| 1/4 | 1226,75 | 99,72 | 2,55 | 6740,61 | 16,87 |
| 1/3 | 1635,67 | 99,72 | 2,40 | 7192,48 | 15,87 |
| 1/2 | 2453,50 | 99,72 | 2,16 | 8095,96 | 14,20 |

† A Tabela apresenta as vazões mássicas em $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

A tabela acima, demonstra que na faixa entre 1/7 a 1/4, ou seja, a razão entre a água direcionada ao exaustor e a água de rinsagem direcionada a coluna de segurança, mostram-se compatíveis com os resultados exigidos para obter-se um banho regenerado com qualidade. Observe que quanto maior a vazão de água alimentada em 6.03, mais diluído fica o banho, conclusão trivial.

A relevância de constatar essa resposta, do ponto de vista

prático-operacional, se dá no fato de que os responsáveis pelo processo industrial ajustam manualmente a vazão desta corrente, não havendo nenhum tipo de controle em malha fechada. Sendo assim, essa informação traz diretamente uma maior estabilidade ao processo, ou seja, reduz-se os riscos de operar a unidade gerando produtos com grande oscilação na composição.

Outra análise realizada foi a variação da vazão da corrente 6.02, água de rinsagem alimentada na base da coluna de segurança. A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos nesta simulação.

Tabela 19 – Influência da vazão de água de rinsagem (6.02) em relação à eficiência de absorção das colunas de absorção e segurança. Este estudo foi fixado com as outras variáveis fixadas nas condições de projeto.

| $F_{6.02}$ | $\dot{m}_{6.02}$ | $\eta_{\text{HCl},301}\%$ | $\eta_{\text{HCl},302}\%$ | $\dot{m}_{3.03}$ | $w_{\text{HCl}}\%$ |
|------------|------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|--------------------|
| 0,7 | 3434,9 | 99,71 | 2,87 | 4930,61 | 22,72 |
| 0,8 | 3925,6 | 99,71 | 2,76 | 5443,35 | 20,67 |
| 0,9 | 4416,3 | 99,72 | 2,36 | 5956,47 | 18,97 |
| 1,2 | 5888,4 | 99,72 | 2,72 | 7495,48 | 15,27 |
| 1,5 | 7360,5 | 99,72 | 2,90 | 9034,30 | 12,83 |

†A Tabela apresenta as vazões mássicas em $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Na tabela acima pode-se observar que a eficiência da coluna de absorção não foi sensível às variações desta variável, diferentemente da coluna de segurança; esta coluna, na faixa simulada apresenta como um mínimo local o valor de 0,9, *i.e.*, 90% da vazão proposta em projeto. Observe que o *range* entre 0,9 e 1,1 mostra-se como sendo aceitável para manter a qualidade do produto. Portanto, a faixa operacional atualmente praticada está em acordo com os resultados simulados.

É notável que operar colunas de absorção gasosa com a corrente líquida livre de soluto, aumenta a eficiência de abatimento. Isto é resultado do maior gradiente de concentração entre os estágios. A Tabela 20 apresenta os resultados desta análise.

Tabela 20 – Influência da concentração de ácido clorídrico livre em relação a eficiência de absorção das colunas de absorção e segurança. Este estudo foi realizado com as outras variáveis fixadas nas condições de projeto.

| $w_{\text{HCl},6.02/6.03} \%$ | $\eta_{\text{HCl},301} \%$ | $\eta_{\text{HCl},302} \%$ | $\dot{m}_{3.03}$ | $w_{\text{HCl}} \%$ |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|---------------------|
| 0,20 | 99,94 | 2,66 | 6473,39 | 16,84 |
| 0,50 | 99,86 | 2,62 | 6471,94 | 17,10 |
| 0,80 | 99,77 | 2,66 | 6470,49 | 17,37 |
| 1,00 | 99,72 | 2,68 | 6469,53 | 17,54 |
| 1,20 | 99,66 | 2,67 | 6468,61 | 17,72 |
| 1,50 | 99,57 | 2,59 | 6467,25 | 17,98 |
| 1,80 | 99,49 | 2,67 | 6465,73 | 18,25 |
| 2,00 | 99,43 | 2,74 | 6464,73 | 18,43 |

† A Tabela apresenta a vazão mássica em $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Na tabela acima variou-se a concentração de água de rinsagem entre 0,2% até 2,0%. Diferentemente das outras análises, a variação da concentração impactou os resultados de eficiência de ambas as colunas. Os resultados mostram-se consistentes com a física do equipamento, afinal, com a menor concentração de soluto, maior a eficiência dos equipamentos. Por essa lógica, o valor ideal de seria uma fração de 0,2%, no entanto, esta concentração não é uma variável controlada no processo. A composição da água de rinsagem é resultado da última etapa do processo de decapagem, o que consiste na limpeza da bobina com água desmineralizada. Desta forma, esta informação não é passível de aplicação direta no processo.

Outra variável analisada foi a vazão de banho usado alimentado na unidade. Utilizou-se as planilhas de cálculo desenvolvidas para calcular os balanços de massa experimentais para computar a composição do gás que alimenta a coluna de absorção. Sendo assim, variou-se em um *range* de 50% abaixo da vazão nominal de projeto até 20% acima. Ressalva-se que assumiu-se que as demais correntes operariam com as mesmas concentrações.

Tabela 21 – Influência da variação nominal de banho usado (6.01) no processo de absorção gasosa.

| $\dot{q}_{6.01}$ | $\eta_{\text{HCl},301}\%$ | $\eta_{\text{HCl},302}\%$ | $\eta_{\text{HCl}}\%$ | $\dot{m}_{3.03}$ | $w_{\text{HCl}}\%$ |
|------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------|--------------------|
| 2,82 | 99,75 | 4,58 | 99,76 | 5941,5 | 11,25 |
| 3,38 | 99,76 | 3,93 | 99,77 | 6141,74 | 12,93 |
| 4,23 | 99,77 | 3,18 | 99,77 | 6426,19 | 15,20 |
| 5,07 | 99,77 | 3,17 | 99,78 | 6715,93 | 17,30 |
| 6,20 | 99,78 | 2,85 | 99,78 | 7100,8 | 19,83 |
| 6,77 | 99,78 | 2,45 | 99,78 | 7290,53 | 20,98 |

† A Tabela apresenta a vazão volumétrica em $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e vazão mássica em $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos variando a vazão volumétrica de banho usado alimentado na unidade. Observa-se que a faixa de operação entre 5 até 6,5 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ apresentam resultados de melhor impacto na concentração do banho regenerado. É notável que esta avaliação não levou em conta os equipamentos periféricos, como bombas e tubulações, sendo assim, caso venha-se implementar uma alteração desta magnitude, deve-se levar em conta os riscos e novas condições de operabilidade resultantes das alterações.

Para avaliar melhor os limites das proporções entre banho usado e água de rinsagem, pode-se deduzir uma expressão que

relacione tais variáveis. Definindo γ como sendo a razão mássica entre banho usado e água de rinsagem, tem-se:

$$\gamma = \frac{\dot{m}_{6.01}}{\dot{m}_{6.02} + \dot{m}_{6.03}}. \quad (4.50)$$

Rearranjando a Equação 4.50 em função de R e F (respectivamente: razão entre a água alimentada no exaustor e água de rinsagem e razão entre a vazão de rinsagem e a nominal de projeto):

$$\gamma = \frac{\frac{\dot{m}_{6.01}}{\dot{m}_{6.02}^*}}{F + R}. \quad (4.51)$$

Pode-se também definir B como sendo a razão mássica entre o banho usado nominal ($\dot{m}_{6.01}^*$) de projeto e o real ($\dot{m}_{6.01}$). Deste modo:

$$\gamma = \frac{B}{(R + F)} \frac{\dot{m}_{6.01}^*}{\dot{m}_{6.02}^*} \quad (4.52)$$

A Equação 4.52 apresenta uma relação entre as vazões mássicas de banho usado e rinsagem, no entanto, a operação do processo pode computar de forma simples em função da relação volumétrica. Sendo assim aplica-se o conceito de densidade relativa em relação ao banho usado e a água de rinsagem:

$$d_{6.01/6.02} = \frac{\rho_{6.01}^*}{\rho_{6.02}^*}. \quad (4.53)$$

Assim podemos reescrever a relação volumétrica entre banho usado e rinsagem como:

$$\gamma_{vol.} = \frac{B \times d_{6.01/6.02} \dot{V}_{6.01}^*}{(R + F) \dot{V}_{6.02}^*}. \quad (4.54)$$

O valor nominal de projeto, é conhecido e pode ser calculado:

$$K_{6.01/6.02}^* = \frac{1254}{984} \times \frac{5,4}{5,990} = 1,15 \quad (4.55)$$

Com base nas definições apresentadas acima pode-se agora calcular os valores limites da relação entre banho usado e água de rinsagem.

Avaliando a Equação 4.54 observa-se que $\gamma_{vol.}$ apresentará valor máximo quando R e F forem mínimo e B for máximo. Desta maneira, pelos resultados analisados $B_{max.} = 1,2$, $F_{min.} = 0,9$ e $R_{min} = 1/7$. Deste modo têm-se:

$$\gamma_{vol.,max} = \frac{1,2 \times 1,15}{(1/7 + 0,9)} = 1,32 \quad (4.56)$$

Já para obter-se o valor mínimo da relação volumétrica substituímos a expressão acima por $B_{min.} = 0,9$, $F_{max.} = 1,1$ e $R_{max} = 1/4$. Deste modo têm-se:

$$\gamma_{vol.,min} = \frac{0,9 \times 1,15}{(1/4 + 1,1)} = 1,02 \quad (4.57)$$

Desta maneira responde-se a terceira pergunta proposta neste trabalho, ou seja, a faixa de operação volumétrica razoável que não prejudica o produto principal, banho regenerado, deverá

ficar entre 1,02 até 1,32. Observe que o valor de projeto nominal é de 1,15.

4.2.3.2 Reciclo e Número de Estágios – Qual a influência da razão de reciclo e número de estágios na eficiência de absorção das colunas presentes na seção de absorção?

Outro estudo realizado foi o impacto do número de estágios de equilíbrio e a razão de reciclo da segunda coluna.

A Tabela 22 apresenta os resultados de eficiência de absorção de ácido clorídrico para as duas colunas, bem como a vazão mássica da corrente 3.03 (banho regenerado), seguido de sua fração mássica percentual de ácido clorídrico.

Tabela 22 – Influência da razão de reciclo em relação a eficiência de absorção das colunas de absorção e segurança. Este estudo foi fixado com as outras variáveis fixadas nas condições de projeto.

| Reciclo | $\eta_{\text{HCl},301}\%$ | $\eta_{\text{HCl},302}\%$ | $\dot{m}_{3.03}$ | $w_{\text{HCl}}\%$ |
|---------|---------------------------|---------------------------|------------------|--------------------|
| 0,95 | 99,72 | 2,60 | 6449,61 | 17,59 |
| 0,85 | 99,72 | 2,62 | 6476,28 | 17,53 |
| 0,80 | 99,72 | 2,53 | 6479,81 | 17,52 |
| 0,70 | 99,72 | 2,39 | 6483,27 | 17,50 |
| 0,68 | 99,72 | 2,34 | 6483,75 | 17,50 |
| 0,65 | 99,72 | 2,27 | 6484,42 | 17,50 |
| 0,60 | 99,72 | 2,17 | 6485,30 | 17,50 |
| 0,55 | 99,72 | 2,05 | 6486,02 | 17,50 |
| 0,50 | 99,72 | 1,98 | 6486,67 | 17,49 |

† A Tabela apresenta a vazão mássica em $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Os resultados apresentados acima indicam que quanto maior a razão de reciclo, mais eficiente, e por conseguinte mais concentrado será o banho regenerado. Atualmente a unidade

opera com uma razão de 90%. Como pode ser analisado, a faixa entre 95% a 80% apresentam os resultados mais interessantes do ponto de vista da qualidade do processo. Tanto pela eficiência operacional, quanto pela composição do banho regenerado. Outro ponto relevante é de que em 85% a eficiência operacional da coluna de segurança é maior, sendo um indicativo de máximo local.

A última análise realizada consiste em simular diferentes cenários de operação variando o número de estágios de equilíbrio presentes em cada coluna. A Tabela 23 mostra os presentes resultados.

Primeiramente variou-se o número de estágios da primeira coluna (301). Simulou-se em uma faixa de 2 até 40 estágios de equilíbrio. Observa-se que quanto menor o número de estágios da primeira coluna, mais eficiente será a operação da segunda, conforme pode ser visto no primeiro ponto da tabela. Isto é explicado em função da maior diferença de potencial químico entre as fases, *i.e.*, o gás que seguirá para a segunda coluna terá uma concentração maior que o padrão. Pode-se observar também que o sistema tem uma saturação natural, como é de se esperar de um sistema físico. Independentemente, no *range* de 5 a 10 estágios o sistema não alterou a eficiência da primeira coluna.

Em relação a variação do número de estágios da coluna 302, a mesma não mostrou ser insensível a variação do número de estágios. Sendo assim, mostra-se que esta coluna, do ponto de vista de operação não interfere de forma significativa no processo.

Tabela 23 – Influência do número de estágios na eficiência de abatimento de ácido clorídrico.

| No. de Estágios Col. 301 | No. de Estágios Col. 302 | $\eta_{\text{HCl},301}\%$ | $\eta_{\text{HCl},302}\%$ |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 2 | 5 | 99,61 | 27,03 |
| 5 | 5 | 99,71 | 4,76 |
| 7 | 5 | 99,71 | 3,54 |
| 10 | 5 | 99,71 | 2,92 |
| 15 | 5 | 99,72 | 2,29 |
| 18 | 5 | 99,72 | 1,97 |
| 20 | 5 | 99,72 | 1,84 |
| 30 | 2 | 99,72 | 1,48 |
| 40 | 5 | 99,72 | 1,29 |
| 10 | 2 | 99,71 | 2,62 |
| 10 | 5 | 99,71 | 2,65 |
| 10 | 7 | 99,71 | 2,64 |
| 10 | 10 | 99,71 | 2,64 |
| 10 | 15 | 99,71 | 2,64 |
| 10 | 18 | 99,71 | 2,64 |
| 10 | 20 | 99,71 | 2,64 |
| 10 | 30 | 99,71 | 2,67 |
| 10 | 40 | 99,71 | 2,67 |

4.3 Proposta de Aprimoramento do Processo

Com vistas a utilizar os resultados deste trabalho para extrair informações úteis capazes de melhorar o desempenho da unidade, apresenta-se aqui algumas propostas, a saber:

- Em virtude da eficiência operacional da segunda coluna ser muito baixa, recomenda-se que novas unidades de processo não possuam a segunda coluna, salvo por questões de redundância de operação;

- Como a segunda coluna não é afetada diretamente pelo número de estágios, sugere-se operar a unidade com recheios randômicos ao invés de estruturado. Isto em função do menor custo (50% mais econômico) e maior facilidade na operação e manutenção. Esta abordagem não irá prejudicar o desempenho da unidade e certamente agregará valor ao processo.
- Para tornar mais preciso a elaboração dos balanços de massa em unidade industrial, recomenda-se instalar um ponto de amostragem na tubulação que liga o separador de gotas e a base da coluna de segurança. Se esse ponto estivesse disponível não seria necessário assumir a hipótese de inércia química entre o gás de exaustão e a corrente 6.03.
- Recomenda-se operar a unidade tomando por base os coeficientes de máximo mínimos avaliados pela Equação 4.54. Seguir os *ranges* propostos reduzirá as chances de operar a unidade gerando produtos com concentrações de ácido divergentes do padrão.
- Para evitar que a qualidade do banho regenerado seja afetada, recomenda-se a implementação de um sistema de controle em malha fechada. Esse sistema deverá possuir como variável controlada a concentração de ácido clorídrico do produto de fundo da coluna de absorção, e como variável manipulada a vazão de água alimentada no topo. Atualmente, controla-se a concentração manualmente através de cálculos simplificados.

5 Conclusões

Com base no estudo realizado é possível concluir:

- A eficiência real de operação das colunas de absorção e segurança diverge da prevista em projeto, em especial a da coluna 302, a qual apresenta uma ordem de grandeza a menos, ou seja, 10 vezes menor que a prevista em projeto.
- O modelo de estágios de equilíbrio reproduz com certa assiduidade a operação real de operação; o erro para a primeira coluna mostrou-se inferior a 1%, e já para a segunda em torno de 22%.
- O número de estágios de equilíbrio não afeta de forma significativa a eficiência de absorção da seção de absorção.
- O uso da segunda coluna, do ponto de vista operacional, não influencia o desempenho do processo, sendo esta passível de desativação e/ou não aquisição em novas unidades, salvo por motivo de redundância.

Referências

ARCELORMITTAL. *ArcelorMittal*. 2017. Disponível em: <<http://corporate.arcelormittal.com/who-we-are/our-history>>. Citado na página 33.

BECK, M. et al. Numerical calculations of spray roasting reactors of the steel industry with special emphasis on Fe₂O₃-particle formation. *Chem. Eng. Technol.*, v. 30, n. 10, p. 1347–1354, 2007. ISSN 09307516. Citado na página 31.

DEMAG, S. *Functional Description*. [S.l.], 2002. Citado 3 vezes nas páginas 34, 43 e 44.

FOUST, A. S. *Principles of unit operations*. [S.l.]: Wiley, 1960. Citado na página 59.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. *Perry's Chemical Engineers' HANDBOOK*. [S.l.: s.n.], 2007. Citado na página 62.

HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. [S.l.: s.n.], 2015. Citado na página 77.

JOHANSSON, S. *CFD Simulation of Hydrochloric Acid Regeneration with a Ruthner Process*. Master's Thesis, 2010. Citado na página 40.

KLADNIG, W. F. New development of acid regeneration in steel pickling plants. v. 15, p. 1–6, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 43, 48, 49 e 50.

KOOIJMAN, H. A.; TAYLOR, R. *The ChemSep Book*. 2. ed. [s.n.], 2006. Disponível em: <<http://www.chemsep.org/book/contents.html>>. Citado na página 94.

LEITE, W. F. *Dissolução de óxidos formados a altas temperaturas nos aços elétricos variando-se a temperatura e concentração da solução ácida na*

decapagem. Dissertação, Fevereiro 2008. Disponível em: <<http://www.ppgem.eng.ufmg.br/defesas/1137M.PDF>>. Citado na página 41.

MARTINS, M. C. *Influência da concentração de ferro II na morfologia da partícula de óxido de ferro formada em um reator de pirohidrólise*. Mestrado, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 47, 52 e 54.

Rudolf Michels, Heinrich Welling e Dieter Ueberle. *PROCESS FOR REGENERATING USED HYDROCHLORIC ACID CONTAINING PICKLING LIQUORS*. 1968. US3399964. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.

PALMEIRA, A. A. *Processos de Laminação*. 2005. Disponível em: <<http://www.fat.uerj.br/intranet/disciplinas/Processos%20de%20Fabricacao%20IV/Cap%203%20-%20Lamina%E7%E3o.pdf>>. Citado na página 40.

PIACENTINI, J. J. e. a. *Introdução ao Laboratório de Física*. [S.l.: s.n.], 2008. Citado na página 80.

REGEL-ROSOCKA, M. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. v. 177, p. 57–69, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 45, 46 e 50.

Othmar Rütthner. *PROCESS FOR PICKLING IRON, STEEL AND ALLOYS THEREOF*. 1957. US2785999. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 47.

SANDER, R. *Henry's Law Constants, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. [S.l.: s.n.], 2017. Citado na página 140.

SCHIEMANN, M. et al. Spray roasting of iron chloride FeCl₂: Numerical modelling of industrial scale reactors. *Powder Technol.*, Elsevier B.V., v. 245, p. 70–79, 2013. ISSN 00325910. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.034>>. Citado na página 54.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. *Separation Process Principles with Applications using Process Simulators*. 3 edition. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2010. ISBN 978-0-470-48183-7. Citado 3 vezes nas páginas 61, 63 e 66.

SOREL, E. La retification de l'alcohol. 1893. Citado na página 93.

TOWLER, G. P.; SINNOTT, R. K. *Chemical engineering design: principles, practice, and economics of plant and process design*. 2013. Citado 4 vezes nas páginas 61, 63, 64 e 65.