



KURTS CAMPOS

UTILIZAÇÃO DE SO₂ RECUPERADO A PARTIR DO FOSFOGESSO EM
PLANTAS DE ÁCIDO SULFÚRICO

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

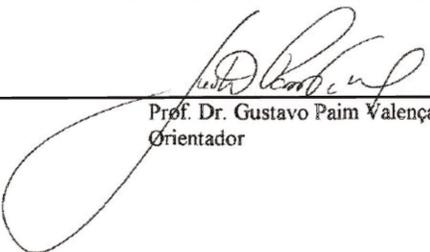
KURTS CAMPOS

UTILIZAÇÃO DE SO₂ RECUPERADO A PARTIR DO FOSFOGESSO EM
PLANTAS DE ÁCIDO SULFÚRICO

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA PELA ALUNO KURTS CAMPOS,
E ORIENTADA PELO PROF. DR GUSTAVO PAIM VALENÇA.



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
Orientador

CAMPINAS

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C157u Campos, Kurts, 1982-
Utilização de SO₂ recuperado a partir de fosfogesso em plantas de ácido sulfúrico / Kurts Campos. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Gustava Paim Valença.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Dióxido de enxofre. 2. Ácido sulfúrico. 3. Fosfogesso. 4. Meio ambiente. 5. Enxofre. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Use of sulfur dioxide recovered from phosphogypsum in sulfuric acid plants

Palavras-chave em inglês:

Sulfur dioxide

Sulfuric acid

Phosphogypsum

Environmental

Sulfur

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Antônio Carlos Luz Lisboa

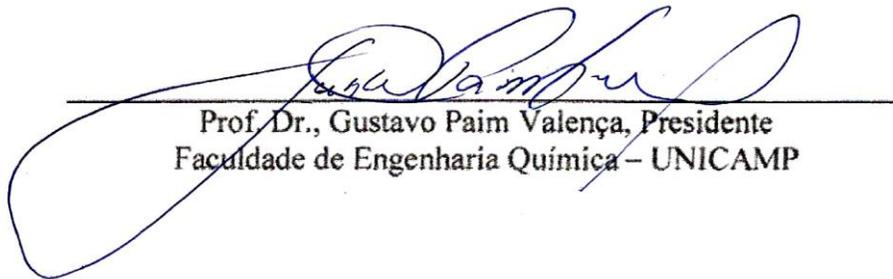
Roberto Werneck do Carmo

Data de defesa: 03-12-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

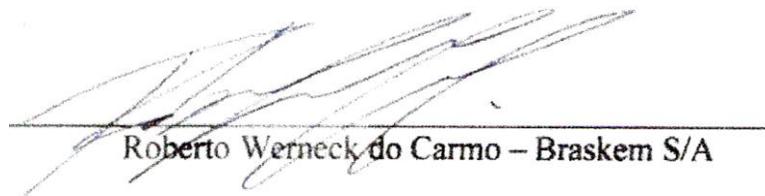
Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Kurts Campos e aprovada em 03 de dezembro de 2013 pela banca examinadora:



Prof. Dr., Gustavo Paim Valença, Presidente
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP



Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa



Roberto Werneck do Carmo – Braskem S/A

Campinas, 03 de Dezembro de 2013

Dedico este trabalho à minha esposa Érika Torezan Rosim, pelo apoio incondicional ao trabalho.

Também ao meu pai, Carlos Campos, que não está mais entre nós para prestigiar o trabalho e a toda minha família e amigos que me apoiaram nesta jornada.

Resumo

Em parques industriais produtores de ácido fosfórico, um grande problema é a quantidade de rejeito gerado, o fosfogesso (gesso com impurezas de ácido fosfórico e sulfúrico). A estocagem deste material no meio ambiente resulta em problemas graves para a fauna e flora nos locais onde é depositado. Neste trabalho, a viabilidade técnica de uma alternativa para o problema de descarte deste subproduto é discutida a partir da recuperação do dióxido de enxofre (SO₂) de fosfogesso para utilização em plantas de ácido sulfúrico. Algumas simulações de processo das plantas de ácido sulfúrico serão apresentadas, apontando alternativas industriais para utilização de SO₂ recuperado.

Palavras chave: fosfogesso, ácido sulfúrico, recuperação, dióxido de enxofre, ácido fosfórico, meio ambiente.

Abstract

In industrial parks that produce phosphoric acid, the major problem is the amount of waste generated: the phosphogypsum (gypsum with impurities such as phosphoric and sulfuric acid). The storage of this material in the environment results in serious problems for wildlife and flora in places where it is deposited. An alternative to the problem of disposal of this waste as well as its technical feasibility is discussed, recovering sulfur dioxide SO_2 from phosphogypsum for use in sulfuric acid plants. In this work, some simulations of sulfuric acid operation were made and the proposal is presented, pointing out the best alternative for SO_2 reuse from phosphogypsum.

Key words: phosphogypsum, sulfuric acid, reuse, sulfur dioxide, phosphoric acid, environment.

Sumário

Resumo.....	ix
Abstract.....	xi
1 Introdução	2
2 Fabricação de ácido fosfórico	18
2.1 O processo hemidrato e dihidrato.....	18
2.2 Concentração de ácido fosfórico.....	20
3 Estocagem do gesso – Um problema ambiental	21
4 Mercado e Demanda.....	23
5 Reutilização do gesso – Uma alternativa.....	27
6 Plantas de ácido sulfúrico.....	31
7 Integração entre ácido fosfórico e ácido sulfúrico	36
8 Reutilização de SO ₂ – Queimador de enxofre	38
8.1 Balanço de massa e energia no queimador de enxofre.....	40
8.2 Variando a concentração do gás de recuperação contendo SO ₂	44
8.3 Variando a concentração de SO ₂ no queimador	46
8.4 Variação da quantidade de enxofre.....	48
9 Reutilização de SO ₂ – Conversor catalítico.....	51
9.1 Balanço de massa e energia no conversor catalítico	52
9.2 Entrada de gás no primeiro leito catalítico	57
9.3 Entrada de gás no segundo leito catalítico	61
9.4 Entrada de gás no terceiro e quarto leitos catalíticos.....	64

10	Desafios técnicos para processamento do gás de recuperação.....	66
11	Conclusão.....	68
12	Referências Bibliográficas	69
13	Anexo I.....	70
14	Anexo II.....	71

Lista de figuras

Figura 1: típico sistema de evaporação de ácido fosfórico.	21
Figura 2: produção e consumo mundial de cereais em bilhões de toneladas métricas (<i>International Fertilizer Industry Association</i> , 2008).	24
Figura 3: produção e importação de fósforo no Brasil e previsão até 2014 (fonte: ANDA).	25
Figura 4: experimento realizado para recuperação de SO ₂ do gesso utilizando gás Natural (Smith, 1984).	28
Figura 5: linha de equilíbrio para SO ₂ e SO ₃ em processos adiabáticos e isotérmicos (LOUIE, 2005, sec. 3-4).	34
Figura 6: esquema de um processo 3:1 com recuperação de energia (LOUIE, 2005, sec. 4).	34
Figura 7: curva de equilíbrio e as linhas de operação do reator (LOUIE, 2005, sec. 3-5).	35
Figura 8: esquema do processo produtivo de ácido fosfórico.	37
Figura 9: representação de um queimador de enxofre Industrial (LOUIE, 2005, sec. 6).	39
Figura 10: temperatura de operação versus a composição do gás no queimador (LOUIE, 2005, sec. 9).	40
Figura 11: Fluxograma do sistema de queima de enxofre.	41
Figura 12: esquema utilizado para realização do balanço de energia no queimador.	42
Figura 13: sistema de gases de uma planta industrial 3:1.	52
Figura 14: esquema industrial de uma planta de ácido sulfúrico.	70

Figura 15: ilustração do programa desenvolvido em Excel para cálculo de balanços de massa e energia..... 71

Lista de quadros

Quadro 1: impacto populacional em regiões poluídas e despoluídas, em indivíduos por centímetro quadrado.	23
Quadro 2: empresas e localização das jazidas fosfáticas em exploração (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2009).	26
Quadro 3: reservas com potencial de exploração (Plano Nacional de Fertilizantes, 2009).	27
Quadro 4: dados de testes de recuperação de SO ₂ do gesso [MORRIS, 1985, p. 448].	31

Lista de tabelas

Tabela 1: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação.	45
Tabela 2: principais dados da planta considerando teor de SO ₂ variando no queimador.	46
Tabela 3: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação.	47
Tabela 4: conversão, vazão de vapor e produção com variação da %SO ₂	48
Tabela 5: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação.	49
Tabela 6: resultados de balanço de massa e energia com teor de SO ₂ e composição de gás fixa.....	50
Tabela 7: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação no primeiro leito.	58
Tabela 8: efeito no aumento de temperatura da entrada do segundo leito na conversão da planta.	60
Tabela 9: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação no 2º leito.	62
Tabela 10: efeitos da adição de enxofre no segundo leito do conversor.....	62
Tabela 11: produção da planta após modificação na quantidade de catalisador.....	63
Tabela 12: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação.	64
Tabela 13: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação.	64

Tabela 14: efeitos da adição de enxofre no segundo leito do conversor.....65

1 Introdução

Existem dois processos industriais de produção de ácido fosfórico conhecidos. Um deles, chamado “processo via úmida”, é o mais utilizado. O processo de produção do ácido fosfórico também pode ser classificado de acordo com o tipo de gesso (ou fosfogesso, devido às origens) produzido como rejeito, a saber: gessos hemidrato e dihidrato. Há ainda indústrias que utilizam os dois processos para produção do ácido, o processo Hemi-Di (BECKER, 1989). Neste trabalho, os resultados apresentados serão relacionados ao gesso dihidrato, apenas.

Todo processo via úmida envolve o consumo de rocha fosfática e de ácido sulfúrico, dois dos principais insumos, sendo as quantidades produzidas de rejeito e de ácido fosfórico dependentes do tipo de processo e do tipo de rocha utilizada. Além disso, no processo via úmida, sempre haverá uma quantidade maior de fosfogesso do que de ácido fosfórico. Para cada tonelada de ácido fosfórico, 4 ou mais toneladas métricas deste rejeito são produzidas (BECKER, 1989).

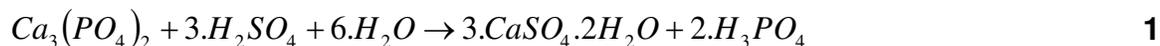
Sabe-se que o fosfogesso gerado nesse processo se torna um sério problema ambiental, pois o material gerado é estocado ao ar livre nos arredores do local de produção ou disposto em mares (MOUAWAD, 2009). Desta forma, um dos objetivos dos produtores de ácido fosfórico é dar destino a esse passivo. No caso de algumas plantas que são situadas em regiões de Mata Nativa, o problema é ainda mais grave, inviabilizando, às vezes, o processo produtivo por problemas ambientais.

Em complexos industriais de ácido fosfórico por via úmida, há também fábricas de ácido sulfúrico. Isso acontece por dois motivos: ter um dos insumos próximo à produção (ácido sulfúrico) e ter vapor para geração de energia térmica e energia elétrica. Por este motivo, o preço do produto final varia em função do preço do enxofre. Neste contexto, há também um grande interesse comercial na recuperação de dióxido de enxofre do fosfogesso.

O objetivo deste trabalho é propor como reaproveitar o SO₂ recuperado a partir de fosfogesso em plantas de ácido sulfúrico, evitando os problemas ambientais causados pela deposição deste rejeito nas vizinhanças dos complexos industriais. A análise econômica deste processo não será realizada. Porém, subsídios técnicos para tal avaliação podem ser facilmente extraídos do resultado deste trabalho.

2 Fabricação de ácido fosfórico

Atualmente, é possível fabricar ácido fosfórico via dois processos distintos: o processo por “via úmida” (*Wet Process*) e o processo por “via Seca” (*Dry Process*). A produção de ácido fosfórico pelo processo via úmida começou a se desenvolver intensamente a partir da segunda guerra mundial, visto que este método produtivo mostrou-se muito mais econômico que o outro. A reação global principal para produção do material pela via úmida é dada pela Equação 1, a seguir (BECKER, 1989).



Apesar de parecer simples na equação mostrada acima, o processo não o é. Esta é uma reação irreversível, onde a tecnologia utilizada pode levar à formação de dois tipos de sólidos: cristal mono-hidratado (*hemidrato*) e cristal di-hidratado (*gesso*). Este material sólido deve, então, ser separado do líquido, o ácido fosfórico propriamente dito, através de um sistema de filtração, resultando em grandes volumes de sulfato de cálcio (fosfogesso).

2.1 O processo hemidrato e dihidrato

Quando a rocha é misturada com ácido sulfúrico dentro de um reator, é possível que o produto do meio reacional seja um dos três tipos de moléculas:

1 – CaSO₄.2H₂O: Cristal dihidrato;

2 – CaSO₄.½H₂O: Cristal hemidrato;

3 – CaSO₄: Cristal anidro.

Considera-se a hipótese de que o cristal de gesso dihidrato é bem definido, aglomerando duas moléculas de água consigo. No entanto, na prática, há variação no número de moléculas de água. Já o gesso hemidrato contém moléculas de água dispersas que, na prática, podem variar de 0,15 a 0,66, de acordo com a quantidade de água no meio reacional. Gesso anidro é aquele com cristais bem definidos, porém não tem muita importância industrial, visto que não há processos que resultem neste produto (BECKER, 1989, p. 9).

As moléculas se tornam gesso dihidrato quando há água suficiente disponível no meio reacional para que se aglomerem em quantidade necessária em torno do sulfato de cálcio, resultando em concentração entre 27 – 30% de ácido. Se o sistema atinge a pressão de vapor da água (acima de 98°C), o gesso começa a desidratar. Por este motivo, deseja-se uma faixa de temperatura entre 70 e 80°C. Se a concentração de ácido fosfórico é muito alta, a pressão de vapor do sistema diminui, a temperatura do meio aumenta e o equilíbrio líquido-vapor do reator é alterado, o que interfere na quantidade de água disponível para a reação (BECKER, 1989, p. 49).

Por este mesmo motivo, quando se deseja a produção de hemidrato, é desejada temperatura do meio reacional na faixa entre 90 e 100°C com concentração de ácido entre 40 e 45%. Isso faz com que a pressão de vapor do sistema seja mais alta, diminuindo a quantidade de moléculas disponíveis em torno do sulfato de cálcio. Desta forma, a aglomeração de água ocorre de forma totalmente irregular (BECKER, 1989, p. 75).

Outro efeito não menos importante é a chamada “nucleação de cristal” ou crescimento de cristal, pois apenas o efeito termodinâmico não é suficiente para dizer sobre como vão estar os cristais na saída de um reator. Os efeitos na filtração de ácido fosfórico, e por consequência no fosfogesso, estão ligados diretamente a este fenômeno. A nucleação, por sua vez, depende da solubilidade dos materiais em suspensão, das concentrações de ácido fosfórico e demais íons presentes no meio e da temperatura. Como a modelagem destes sistemas é complicada, são levados em conta muitos dados práticos para solução de problemas relacionados a esta reação (BECKER, 1989, p. 85).

Na prática, algo que deve ser evitado em operação de reatores de ácido fosfórico é a mistura de gesso dihidrato com hemidrato. Se isso ocorrer, o sistema forma um bloco maciço tão rígido que poderia, em alguns casos, destruir um reator. Os processos são controlados rigidamente para evitar tal mistura (BECKER, 1989, p. 51).

Desta forma, a produção de um tipo de cristal depende, basicamente, da temperatura do meio reacional, da concentração de ácido fosfórico e de como ocorre a nucleação do cristal. O efeito de cada um destes parâmetros interfere na operação de uma fábrica inteira. Este tipo de reator é muito complexo devido ao número de componentes que pode conter uma rocha fosfática (metais, material orgânico, etc). Com isso, a obtenção de modelos para este tipo de reação é difícil: há muitos parâmetros para se levar em consideração e, ainda assim, cada um deles afeta o produto de forma peculiar.

2.2 Concentração de ácido fosfórico

Uma vez produzido o ácido fosfórico, é preciso concentrá-lo. Isso é necessário em várias cadeias: fertilizantes, indústria de alimentos, entre outras utilizações. Para tanto, é necessária grande quantidade de energia, normalmente proveniente de vapor, visto que a produção de ácido é em torno de centenas ou até milhares de toneladas métricas por dia. Um sistema típico de concentração de ácido é mostrado na Figura 1, a seguir (Becker, 1989, p. 463).

Os equipamentos envolvidos são, em geral, um trocador de calor casco-tubo para aquecer o material, uma câmara *Flash* de evaporação, um condensador de gases provenientes da evaporação e um sistema de vácuo, sendo este último um ejetor a vapor ou bomba de vácuo. Muitas vezes, a selagem do sistema de vácuo para condensação de gases é feita com tanque ou pote de selagem (BECKER, 1989, p. 467).

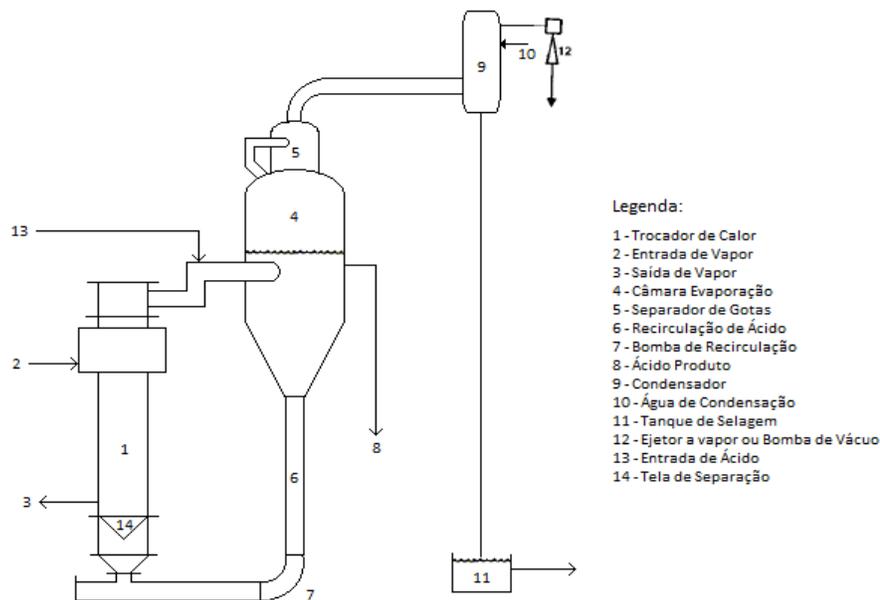


Figura 1: típico sistema de evaporação de ácido fosfórico.

A energia térmica necessária para concentrar o ácido fosfórico vem comumente do vapor. Este, por sua vez, pode vir de plantas de ácido sulfúrico ou mesmo de caldeiras auxiliares, sendo este último muito menos usual pelo custo de combustíveis. Esta é uma das razões pelas quais as plantas de ácido sulfúrico são construídas próximas de plantas de ácido fosfórico. Durante anos, diferentes tipos de evaporadores têm sido utilizados. Atualmente, quase todos eles utilizam o sistema de circulação forçada, conforme o mostrado na Figura 1 (BECKER, 1989, p. 465).

3 Estocagem do gesso – Um problema ambiental

Da descrição do processo via úmida de produção do ácido fosfórico, pode-se observar que há geração de um material sólido que não é reaproveitado no processo, o fosfogesso. Este material normalmente é depositado no ambiente ao redor das empresas produtoras. Há, portanto, grande geração de materiais que podem ser (e normalmente são) extremamente danosos ao ecossistema local (BECKER, 1989, p. 537).

Pelas normas brasileiras, não se pode produzir o gesso hemidrato, sendo obrigatória a produção do gesso dihidratado. Como a quantidade gerada de resíduo é grande, de 4000 a 6000 toneladas métricas de fosfogesso para cada 1000 toneladas métricas de P_2O_5 por dia (Becker, 1989, pág. 537), estoca-se todo subproduto em área descoberta ao redor dos parques produtivos. No caso de despejo em mares ou rios, verifica-se grande redução da vida marinha e, em terra, a população de animais pode reduzir drasticamente em uma região de depósito de fosfogesso (MOUAWAD, 2008).

O gesso, por outro lado, é utilizado em várias aplicações da indústria civil e de cimento, dependendo de algumas condições. Porém, 46% do gesso consumido por estas indústrias é fabricado por mineração direta e apenas uma parte do restante é derivada do fosfogesso. Em 2012, o gesso sintético foi apontado como 54% de todo gesso produzido para indústria civil (US Geological Survey, 2013).

Nos EUA, Flórida, apontou-se que a produção anual de 30 milhões de toneladas métricas de fosfogesso é estocada ao ar livre (LLOYD, 2000) formando pilhas de até 60 metros de altura, ocupando áreas de 1,6 a 2,4 km². Sabendo que a estocagem é feita de forma indefinida, comenta-se que no mínimo 24 km² de gesso com a altura mínima de 60 metros de altura já estão formadas nos estados da Flórida, Texas, Louisiana, Mississippi, Minnessota e Carolina do Norte (dados de 1994). Números mais atuais indicam que o total de gesso nos EUA está entre 750 e 1000 milhões de toneladas métricas (DORIS, 2000).

Em um estudo realizado numa área localizada na costa de Batroun, Líbano, produtora de ácido fosfórico, constatou-se que houve significativa diminuição da fauna marinha. Nesse local, toda produção desse rejeito é lançada no mar e, em todos os dez locais onde se realizaram medições, notou-se tal diminuição (MOUAWAD, 2008).

A abundância de microorganismos em frente à tubulação de descarga da planta era a menor dentre todos os locais onde havia medição, podendo chegar a 30 vezes menos em algumas épocas do ano. Foram encontradas também quantidades consideráveis de fósforo na água, um grande poluente para o meio aquático. Verificaram-se também grandes quantidades de materiais sólidos em suspensão em estações de mapeamento que se encontravam na direção da tubulação de descarga de resíduos.

O Quadro 1, abaixo, mostra o número de indivíduos medido nos locais próximos à planta e os compara com regiões despoluídas. Pode-se verificar que a fauna marinha chega a ficar sete vezes menor na mesma época do ano comparando os dados entre as zonas despoluídas. Isso indica que a vida aquática sofre drasticamente com o despejo deste material no mar (MOUAWAD, 2008).

Verificou-se também outro grande problema no estado da Flórida, EUA, onde há grande incidência de várias espécies de pinheiros e uma rede de mata mesozóica, o que proporciona um ótimo *habitat* para diversos animais. Nestes locais, onde há muitas indústrias de ácido fosfórico e fertilizantes, estocam-se grandes quantidades de fosfogesso, dizimando fauna e flora no local. A devastação ou preenchimento destas áreas com gesso é um sério problema para as espécies encontradas no local de estudo (DORIS, 2000). Estes números são apresentados para apenas um tipo de ecossistema encontrado nos EUA. No caso de ecossistemas tropicais, como o Brasil, onde o número de espécies aumenta consideravelmente, o impacto de gesso nestas áreas pode ser ainda maior.

Período analisado	Zonas Despoluídas		Zonas Poluídas	
	Ago/2007	Jan/ 2008	Ago/200	Jan/20
Abundância média (ind./10cm²)	489	340	66	23
Abundância mín. e máx.	344 –	63 – 759	9 - 161	11 – 42

Quadro 1: impacto populacional em regiões poluídas e despoluídas, em indivíduos por centímetro quadrado.

A partir dos dados de contaminação expostos acima, conclui-se a importância da diminuição do estoque de fosfogesso no meio ambiente. Pode-se verificar que o problema ambiental causado pelo depósito desse resíduo é grande, tanto para a vida marítima, como para a vida terrestre.

4 Mercado e Demanda

Dentro do cenário mundial, o consumo de produtos fosfatados e fertilizantes, em geral, deve aumentar nas próximas décadas. A demanda de fósforo não tem tendência a diminuir, visto que é um dos componentes principais da cadeia alimentar (fertilizante e ração animal). No Brasil, especificamente, a demanda por este insumo triplicou de 1986 até 2006, passando de 1.045 toneladas métricas para 3.149 toneladas métricas por ano, segundo a ANDA (Agência Nacional para Difusão de Adubos). Além disso, em 2009, foi publicado pelo governo brasileiro um Plano Nacional de Fertilizantes visando aumento da produção do setor e exploração de novas minas fosfáticas, pois a importação de fósforo é aproximadamente 45% do total utilizado.

No cenário mundial, a demanda por produção de cereais e insumos agrícolas é muito alta. Pode-se verificar na Figura 2, abaixo, que a produção de cereais aumentou desde 1996 até 2007 (*International Fertilizer Industry Association, 2008*), um reflexo do aumento da população mundial. Porém, o aumento da produção de alimentos está diretamente ligado ao consumo de fertilizantes, o que significa que a procura por este insumo também aumentou.

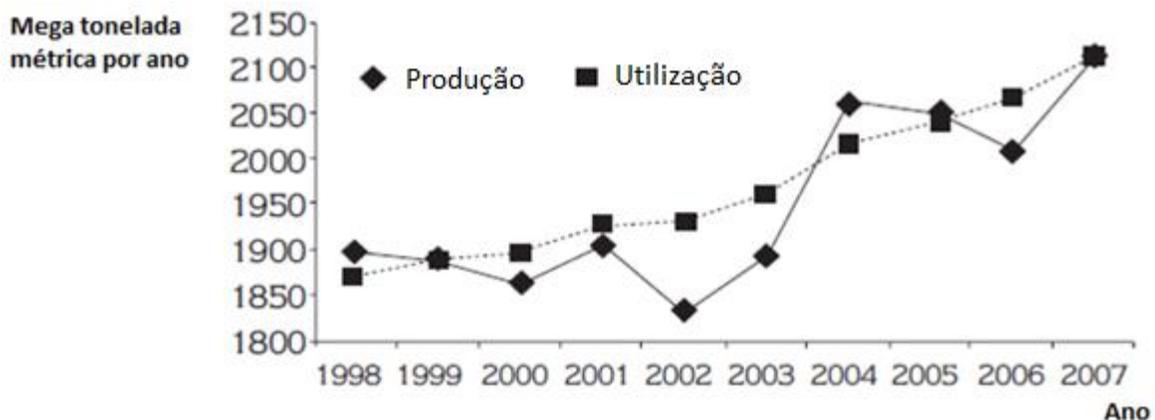


Figura 2: produção e consumo mundial de cereais em bilhões de toneladas métricas (*International Fertilizer Industry Association, 2008*).

De acordo com a última conferência anual da IFA (*International Fertilizer Industry Association*), em Junho de 2010, o consumo de fósforo deve aumentar, em média, 4,5%

até 2014. Isso indica que a produção mundial deste insumo é alta e tem uma grande tendência a aumentar.

A Figura 3, a seguir, mostra a produção de fósforo no Brasil, que é menor que a importação. Neste sentido, a capacidade de fabricação de materiais fosfatados no país está limitada à quantidade de reservas e às tecnologias de processamento de minério.

No entanto, o histórico de reservas no Brasil é algo conhecido e é um assunto tratado há muitos anos. Recentemente, a produção de fósforo contava com três empresas que dominavam 90% deste mercado: Fosfértil, Bunge do Brasil e Coopebras, com produções no estado de Minas Gerais, São Paulo e Goiás. A Tabela 2, mostra as localidades e onde atuam as empresas mineradoras do insumo. Atualmente, as empresas Fosfértil/Ultrafértil e Bunge do Brasil formam apenas uma empresa.

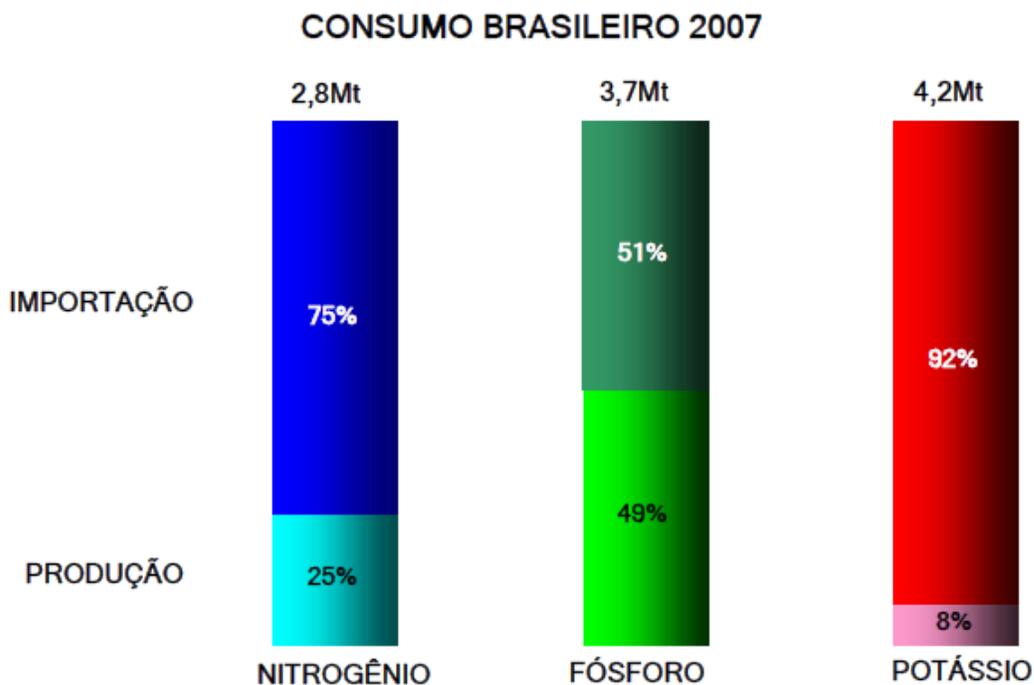


Figura 3: produção e importação de fósforo no Brasil e previsão até 2014 (fonte: ANDA).

Matéria Prima	Empresa	Localização da Jazida
Rocha Fosfática	Vale	Araxá (MG)
Rocha Fosfática	Vale	Catalão (GO)
Rocha Fosfática	Vale	Cajati (SP)
Rocha Fosfática	Yara	Lagamar (MG)
Rocha Fosfática	Coopebrás	Ouvidor (GO)
Rocha Fosfática	CBPM	Irecê (BA)
Concentrado	Vale	Patos de Minas (MG)
Concentrado	Vale	Catalão (MG)
Concentrado	Bunge-Fosfértil	Tapira (MG)

Quadro 2: empresas e localização das jazidas fosfáticas em exploração (Ministério da Agricultura , Pecuária e Abastecimento, 2009).

Existe a intenção por parte do ministério responsável pela regulação deste mercado de aumentar a capacidade das jazidas existentes e explorar jazidas em potencial lançado em 2009, visando diminuir a importação e desenvolver o setor de fertilizantes (Ministério da Agricultura , Pecuária e Abastecimento, 2009).

Atualmente, a empresa Vale detém a maioria do mercado nacional, pois adquiriu ativos da Bunge Fertilizantes (empresa do grupo Bunge do Brasil) e da Fosfértil/Ultrafértil e produz mais de 88% da oferta nacional de fósforo. Outros negócios também estão atribuídos à Vale, tais como amônia e potássio, que não serão temas deste estudo (disponível em <http://www.vale.com>).

Além das jazidas já em exploração no Brasil, conforme Quadro 2, há também jazidas já conhecidas com potencial de exploração, que não são exploradas por algum motivo: licenças ambientais não regularizadas, situações legais em trâmites, pressão da comunidade externa, etc. (Ministério da Agricultura , Pecuária e Abastecimento, 2009), conforme Quadro 3.

Essas reservas são promissoras para exploração, porém atualmente estão passando por um processo de estudo de viabilidade técnica e avaliação de impacto ambiental, visto que se encontram em locais de mata atlântica, selva amazônica, cerrado ou no sertão nordestino. Assim, também como forma de prevenir impactos ambientais e

viabilizar a exploração destas reservas, é desejável que o projeto de fábricas para processamento de fósforo minimize a quantidade de rejeitos ou faça de sua reutilização uma praxe, de forma que os ecossistemas ao redor das minas não sejam prejudicados.

Reserva	Estado
Anitápolis	SC
Patrocínio	MG
Santa Quitéria	CE
Iperó	SP
Maecuru	PA
Jazida CPRM	PB e PE
Planalto da Serra	MT

Quadro 3: reservas com potencial de exploração (Plano Nacional de Fertilizantes, 2009).

Pode-se concluir aqui que, devido ao aumento da demanda nacional por fósforo e devido aos planos de lavra impostos, é possível que a exploração de novas jazidas ocorra. Porém, devido à quantidade de rejeito gerado pelos processos de produção de fósforo, a avaliação de impacto desses projetos será levada em consideração para produção e exploração destas áreas inexploradas.

5 Reutilização do gesso – Uma alternativa

Desde que o gesso começou a ser tratado como um problema ambiental grave, vários estudos de reutilização desse material surgiram nos processos produtivos de ácido fosfórico. Cita-se um processo para produção de dióxido de enxofre do material em questão (SMITH, 1984), realizando um experimento que envolveu um leito fluidizado e gesso em blocos pré-moldados. Citam-se também alguns equipamentos de pré-processamento de material, além de possíveis problemas de processamento. A Figura 4, abaixo, mostra o esquema do reator utilizado.

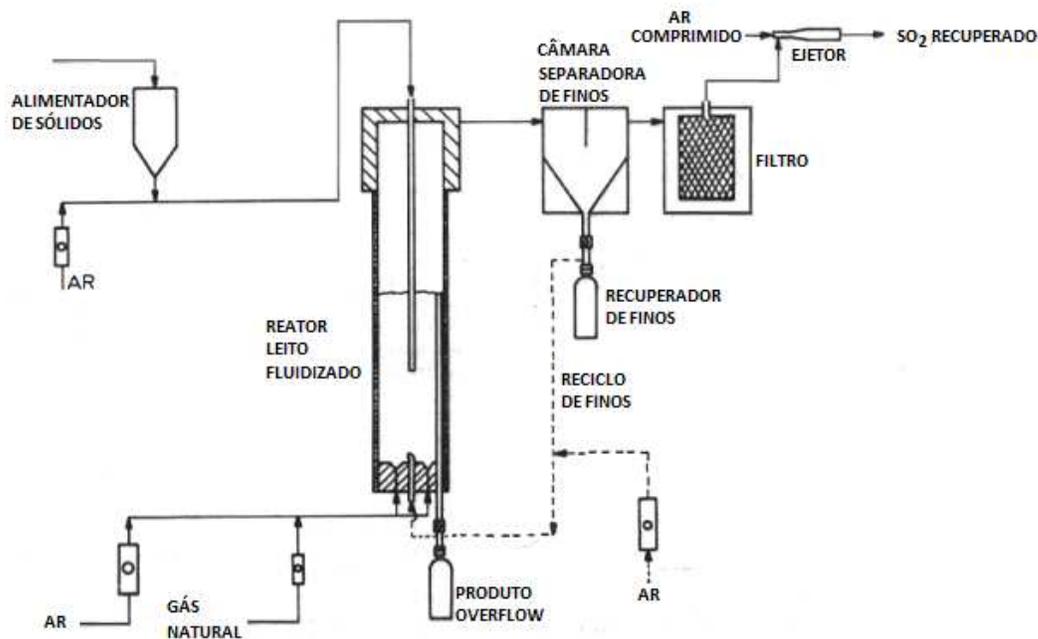
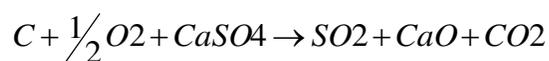


Figura 4: experimento realizado para recuperação de SO₂ do gesso utilizando gás Natural (Smith, 1984).

O equipamento é composto por um leito fluidizado, um ejetor para eliminar gás do sistema, separador de materiais finos do gás, coletor de finos, coletor do *overflow* do leito e um sistema de alimentação de sólidos (SMITH, 1984, p. 445). Neste experimento, utilizou-se gás natural como fonte de energia para manter o sistema funcionando. Demonstrou-se que é possível recuperar até 94,0% de enxofre do fosfogesso.

A reação considerada para que haja a redução do gesso a dióxido de enxofre é dada pela Equação 2, a seguir. Verifica-se que, como produto da reação, há um material sólido que sobra da reação que é o óxido de cálcio. Este composto é insumo para outros tipos de indústrias e possui maior valor comercial que o fosfogesso. Aqui, considerou-se que o monóxido de carbono não é produto desta reação.



O leito utilizou fosfogesso pré-processado. Este foi transformado em blocos maciços através de rolos compressores, triturado e depois peneirado para deixar as

partículas com diâmetros entre 0,074 e 1,68 mm. O experimento com o reator descrito na Figura 4 foi realizado com partículas com tamanho descrito acima, porém com diferenças consideráveis entre os resultados para cada faixa de granulometria da partícula (SMITH, p. 449).

São citados também problemas com diâmetro de partículas. Houve arraste de partículas para fora do leito devido à baixa granulometria do material (partículas menores que 0,59 mm), com dessulfurização menor que 88,4%. Partículas maiores que 1,19 mm não apresentaram boa taxa de dessulfurização devido à compactação (menor que 89,1%). Assim, o melhor aproveitamento ocorreu com partículas entre 0,84 mm e 0,59 mm, que atingiram 97,4% de dessulfurização (SMITH, p. 449).

Os resultados indicaram que a quantidade de SO₂ na saída do sistema ficou ente 5 e 6% (base molar), conforme Quadro 4 (Morris, C. E., *et al*, pág. 448). Estes números são interessantes para propor as melhores configurações de uma planta para recuperação do dióxido de enxofre. Para isso, é necessário estudar a composição exata do gás, pois, para reutilizar este gás em reatores catalíticos, são vários os obstáculos que devem ser superados.

Um dos problemas encontrados na composição do gás na saída do reator são algumas possíveis contaminações, tais como o flúor e cloro que não possam ser separados na câmara separadora de finos. Estes materiais se ligam ao catalisador inativando-o (LOUIE, 2005, sec. 3). No caso da reutilização em plantas de ácido sulfúrico, estes materiais poderiam prejudicar o catalisador do conversor catalítico (SMITH, p. 448). Outras avaliações a respeito da composição do gás serão feitas no decorrer do trabalho.

	1º	2º	3º	4º
	teste	teste	teste	teste

Taxa de Alimentação (kg/h)	7,08	10,4	5,58	11,1
Composição da Saída do reator:				
Sulfato como S₀₃, %	44,9	44,9	44,9	52,8
Cálcio como Ca, %	23,3	23,3	23,3	26,3
Umidade como H₂O, %	21,4	21,4	21,4	3,5
Taxa de gás Natural, m³/h ¹	1,9	2,77	1,39	2,77
Taxa total de ar, m³/h	15,87	23,13	11,55	23,01
Mol CH₄/mol CaSO₄	1,55	1,55	1,44	1,52
Mol ar/mol CaSO₄	12,9	12,9	12	12,7
Velocidade Superficial Máx., m/s	1,3	1,9	0,95	1,89
Temperatura do leito, °c	1150	1150	1150	1150
Concentração de S₀₂ estimada, %	5	5,2	5,6	6
Taxa de <i>Overflow</i> de Sólidos, kg/h	2,77	3,16	2,28	4,48
Taxa de coleta de finos, kg/h	0,26	1,53	0,1	---
Taxa de reciclo de finos, kg/h	---	---	---	7,37
Tempo de residência da partícula, h	1,3	0,7	1,9	0,9
Composição de <i>Overflow</i> de Sólidos:				
Sulfato como S₀₃ %	3,9	5,6	3,3	9,9
Sulfito como S, %	0	0	0	0,2
Cálcio como Ca, %	62,3	64,4	66	61,5
Dessulfurização, %	96,8	95,5	97,4	91,5
Composição de finos:				
Sulfato como S₀₃, %	13,1	11,5	13,2	7,4
Sulfito como S, %	0,1	0,5	0,4	0
Cálcio como Ca, %	58,7	60,9	59	62

¹ Medidos a 22°C a 1 atm.

Dessulfurização, %	88,2,	89,1	87,5	94
Ca recuperado no <i>Overflow</i>, %	82,1	65,9	91,1	92,2
Ca nos finos, %	7,4	30,3	3,4	- - -
Total de Ca contabilizado, %	89,5	96,2	94,5	92,2

Quadro 4: dados de testes de recuperação de SO₂ do gesso [MORRIS, 1985, p. 448].

Apesar de haver problemas em utilização destes gases por causa de material particulado, já existem muitas plantas metalúrgicas de ácido sulfúrico que convivem com problemas semelhantes (LOUIE, 2005, sec. 3). Neste sentido, há uma série de equipamentos que retiram partículas sólidas de gás.

Por fim, o processo apresentado acima é uma das opções possíveis para recuperação de SO₂ do fosfogesso para possível utilização em plantas de ácido sulfúrico. Existem muitas patentes específicas sobre recuperação de dióxido de enxofre do gesso, porém, não há detalhes em relação à integração do gás produzido por este processo em uma planta industrial. Esta avaliação será realizada mais adiante.

6 Plantas de ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico é um produto conhecido desde a antiguidade, sendo atribuída a descoberta a um alquimista persa no século 10 a.C. Produções comerciais iniciaram no século XVIII, porém os únicos processos industriais que permitiam a produção em larga escala e alta concentração só começaram a se desenvolver depois do século XIX, com o advento do processo de contato² (LOUIE, 2005, sec. 1-3). Desde então, os processos começaram a se desenvolver, mas só passaram por maiores revoluções tecnológicas no século XX com o advento de catalisadores de vanádio.

² Patenteado pelo inglês Peregrine Philips, um comerciante de vinagre, em 1831.

Atualmente, conseguem-se conversões de até 99,90% de SO_2 em SO_3 com taxas de absorção de SO_3 muito próximas de 100%. Podem-se classificar os processos de acordo com o tipo de reator catalítico, a saber (LOUIE, 2005, sec. 1-4):

- Reator isotérmico: a temperatura de entrada e saída são iguais no leito;
- Reator não-isotérmico: a temperatura de entrada e saída do leito são diferentes.

É possível classificar a planta de acordo com o número de absorções de SO_3 na planta, pois pode haver mais de uma torre de absorção:

- Processo de absorção simples: o gás contendo SO_2 passa pelos 4 leitos, é transformado em SO_3 e este material é absorvido em uma única torre de absorção (torre de absorção simples);
- Processo de absorção dupla: o gás contendo SO_2 passa por 2 ou três leitos e o SO_3 é absorvido na torre de absorção intermediária. O restante do SO_2 que não foi convertido antes volta para o conversor para ser oxidado a SO_3 . Há, portanto, mais uma absorção do restante do material na torre de absorção final.

Por fim, é possível classificar a planta de acordo com o número de passagens no leito catalítico antes da absorção intermediária, no caso de uma planta de absorção dupla:

- Duas passagens em leitos catalíticos, absorção na torre intermediária e mais duas passagens em leitos catalíticos: o “processo 2:2”;
- Três passagens em leitos catalíticos, absorção na torre intermediária e mais uma passagem em um leito: o “processo 3:1”;

Verifica-se que a maioria das plantas de ácido sulfúrico atuais trabalha com concentrações de SO_2 , na entrada do primeiro leito catalítico, na faixa de 10 a 12% (molar). Esta faixa de trabalho é dada em função da concentração máxima conseguida na queima e em função da conversão máxima que se consegue dentro dos reatores, pois deve haver oxigênio em excesso para poder converter todo SO_2 em SO_3 (LOUIE, 2005, sec. 3).

A Figura 5 acima mostra a curva de equilíbrio para conversão de SO_2 em SO_3 . Pode-se perceber que, quanto maior a temperatura de entrada em um reator catalítico, menor a conversão global da reação, tanto para um processo isotérmico quanto para um processo adiabático. Porém, temperaturas muito baixas não atingem a energia de ativação do catalisador, sendo as temperaturas dos leitos controladas em patamares rígidos para atingir maior conversão possível (LOUIE, 2005, sec. 3).

A Figura 6 mostra um esquema de um processo 3:1 típico das plantas mais modernas. Primeiramente, todo ar que entra na planta passa por uma torre de absorção que retira a umidade ao ar. Este ar, agora seco, é então encaminhado para o queimador de enxofre, onde o enxofre líquido é queimado por meio de maçaricos. Este gás, agora contendo dióxido de enxofre (SO_2), é direcionado para uma caldeira de recuperação para ser resfriado até a temperatura de entrada do primeiro leito. Na caldeira o calor é aproveitado para geração de vapor (LOUIE, 2005, sec. 4).

A partir daí, o gás passa para o leito catalítico onde o princípio ativo é o pentóxido de vanádio, suportado em sílica. Conforme a reação vai sendo processada dentro do leito, a temperatura do gás aumenta, pois a energia liberada é muito alta (reação exotérmica). Seguindo o esquema proposto na Figura 5, o equilíbrio é atingido e não se pode mais avançar na conversão. Desta forma, para que se possa converter mais material, deve-se resfriar o gás e utilizar outro leito, conforme a Figura 7 (LOUIE, 2005, sec. 3).

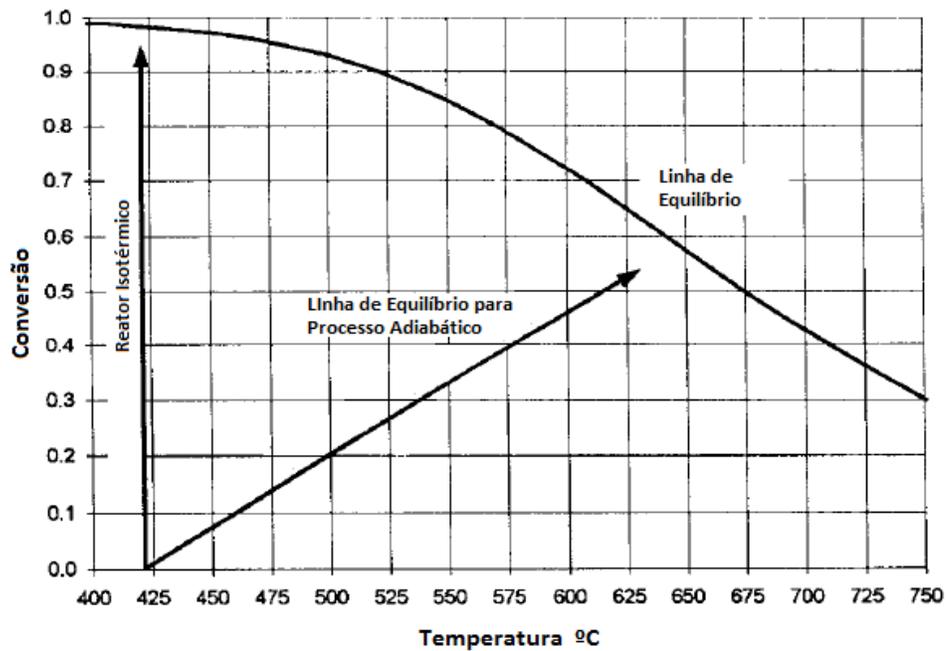


Figura 5: linha de equilíbrio para SO_2 e SO_3 em processos adiabáticos e isotérmicos (LOUIE, 2005, sec. 3-4).

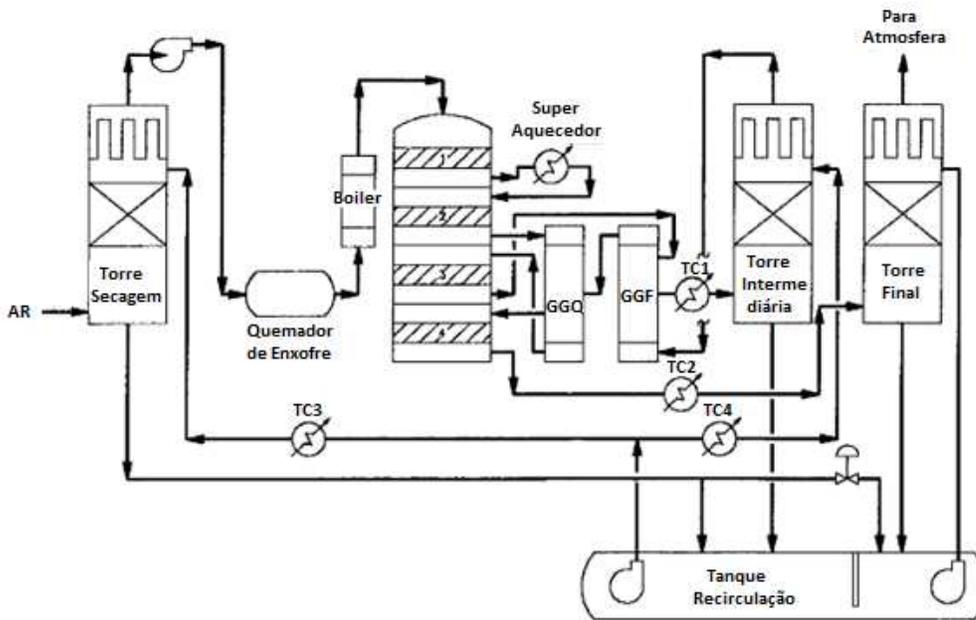


Figura 6: esquema de um processo 3:1 com recuperação de energia (LOUIE, 2005, sec. 4).

No primeiro leito, o gás entra a uma temperatura média de 425°C e é aquecido até a temperatura de 630°C, aproximadamente, devido ao calor da reação. Então, este é resfriado pelo superaquecedor (com vapor proveniente da caldeira de recuperação) até a temperatura de 440°C, quando passa novamente por outro leito catalítico. Aí, mais um pouco do SO₂ é convertido e, novamente, há aquecimento do gás, que será resfriado por outro trocador de calor gás-gás (chamado na literatura de gás-gás quente). Voltando para a temperatura de 440°C, o gás é encaminhado para o terceiro leito, onde mais uma fração é convertida (LOUIE, 2005, sec. 3).

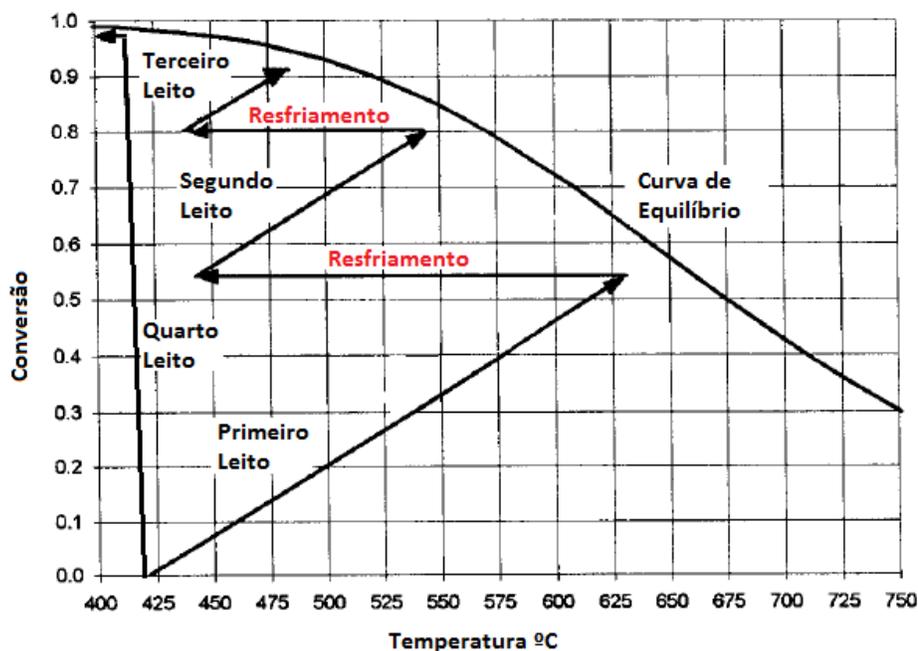


Figura 7: curva de equilíbrio e as linhas de operação do reator (LOUIE, 2005, sec. 3-5).

Depois de atingir uma conversão de 93% até o terceiro leito, o gás é resfriado por outro trocador de calor gás-gás (este denominado agora, gás-gás frio), resfriado pelo economizador (TC1) e depois é direcionado para uma torre de absorção. Este equipamento absorverá, com o próprio ácido sulfúrico, praticamente todo SO₃ contido no gás. Agora, o gás contendo SO₂ que não foi convertido até o terceiro leito, é aquecido até 420°C pelos trocadores de calor gás-gás e enviado novamente para o quarto leito catalítico. Neste, a conversão será a máxima possível, sabendo que o sistema não irá

aquecer muito (440°C) devido à baixa quantidade de SO₂ para ser convertido (LOUIE, 2005, sec. 3).

Finalmente, depois de atingir uma conversão global maior que 99,70%, mínimo exigido por lei (Decreto estadual nº 8.468, 1976), o gás é resfriado novamente no trocador de calor TC2 (economizador) e depois enviado para a torre de absorção final, de onde segue para a atmosfera com o mínimo possível de teor de SO₂ e SO₃, fechando, assim, o ciclo do gás na planta (LOUIE, 2005, sec. 3).

Alinhado com este sistema, há um tanque por onde o ácido recircula nas torres. Há alguns trocadores de calor (TC3 e TC4) para resfriamento do sistema, pois há a diluição do ácido para concentração de 98% com água, que é uma reação exotérmica. Esta é a operação de apenas um tipo de planta e não são todas que apresentam esta configuração. Plantas do tipo 3:1 com recuperação de energia são as mais utilizadas atualmente (LOUIE, 2005, sec. 3).

7 Integração entre ácido fosfórico e ácido sulfúrico

Será apresentado um esquema de produção de ácido fosfórico e ácido sulfúrico. Estes dois sistemas possuem uma grande sinergia, pois alguns produtos de uma planta são diretamente utilizados na outra. Os principais são o sistema de vapor e a energia gerada da planta de sulfúrico.

Normalmente, um sistema de ácido fosfórico é composto por mais de um reator (multi-estágios). Pode haver mais reatores de re-hidratação de gesso (neste caso, dois sistemas de filtração são necessários), filtros normalmente a vácuo e um sistema de concentração de ácido, composto por trocadores tipo casco-tubo.

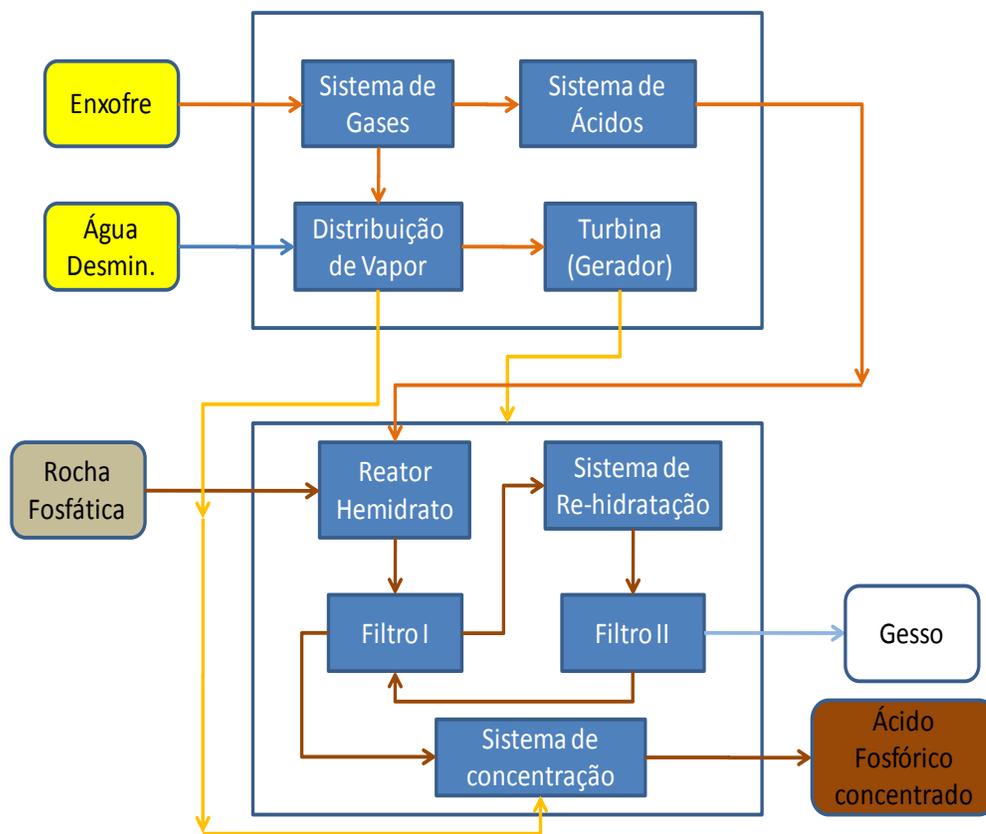


Figura 8: esquema do processo produtivo de ácido fosfórico.

Neste sistema, há muitas máquinas que utilizam energia elétrica, como agitadores dos reatores e filtros, onde há muitos motores de alta potência para realizar estes trabalhos mecânicos. Outros equipamentos, como sistema de vácuo e concentradores, operam com vapor ou com bombas, cada opção com seus entraves técnicos. Muitas empresas preferem utilizar sistema de vácuo com vapor (BECKER, 1989).

A planta de ácido sulfúrico possui reações que são extremamente exotérmicas. Nas plantas mais modernas, a energia gerada nas reações é utilizada para produção de vapor (LOUIE, 2005, sec. 9). Dependendo de uma série de fatores técnicos, uma planta com recuperação de energia produz até 1,30 toneladas métricas de vapor por tonelada de ácido sulfúrico.

A fim de que se possa aproveitar esta alta produção de vapor por uma planta de ácido sulfúrico, comumente ela é construída próxima a plantas de ácido fosfórico. Boa parte do vapor é utilizada para geração de energia elétrica para alimentar as máquinas da produção de ácido fosfórico (filtros industriais, bombas de vácuo, agitadores, etc.). Em sistemas de evaporação de ácido fosfórico, a energia utilizada para aquecer os trocadores de calor também utiliza vapor (BECKER, 1989).

Citar a sinergia entre as plantas é extremamente necessário para a conclusão deste trabalho. Isto porque qualquer influência na planta de ácido sulfúrico pode gerar enormes custos para cadeia de produção de ácido fosfórico. Neste sentido, para qualquer modificação na operação da planta de ácido sulfúrico, seria ideal que as produções de ácido e de vapor permanecessem iguais. Isto será exaustivamente verificado dentro das propostas apresentadas.

8 Reutilização de SO₂ – Queimador de enxofre

Para o gás oriundo do processo de recuperação de SO₂ do fosfogesso, doravante chamado de “gás de recuperação”, serão propostas algumas alternativas técnicas de como utilizar este recurso. As alternativas para utilização deste gás serão: adição no sistema gasoso, diretamente no conversor, ou diretamente no queimador de enxofre. Conforme citou-se anteriormente, será considerado que este gás não contém sólidos em suspensão, não contém flúor ou cloro, componentes que podem entupir o leito catalítico ou contamina-lo, desativar o catalisador.

Se houver monóxido de carbono neste gás entrando no leito catalítico, este material será rapidamente convertido a dióxido de carbono, sem prejuízos aparentes. Porém, ao realizar esta operação os sítios ativos de catalisador ficariam ocupados com esta reação, podendo influenciar na conversão do SO₂ em SO₃. Portanto, será considerado também que não haverá monóxido de carbono neste gás.

O queimador é quem oxida o enxofre necessário na planta e sua operação é relativamente simples. O enxofre é bombeado para maçaricos e oxidado dentro do

equipamento. A alta temperatura gerada nesta reação dá energia necessária para poder gerar vapor na planta. Aqui será apresentada a primeira opção de como utilizar o gás de recuperação e seus respectivos problemas.

Segue na Figura 9, abaixo, o esquema de um queimador industrial. Primeiramente, o maçarico pulveriza o enxofre líquido em pequenas partículas. Com a entrada de ar primário, queima-se praticamente todo enxofre e, com a entrada de ar secundário, o restante de oxigênio é adicionado para queima completa. Há paredes internas (*Buffles*) que não deixam gotículas prosseguirem sem queimar.

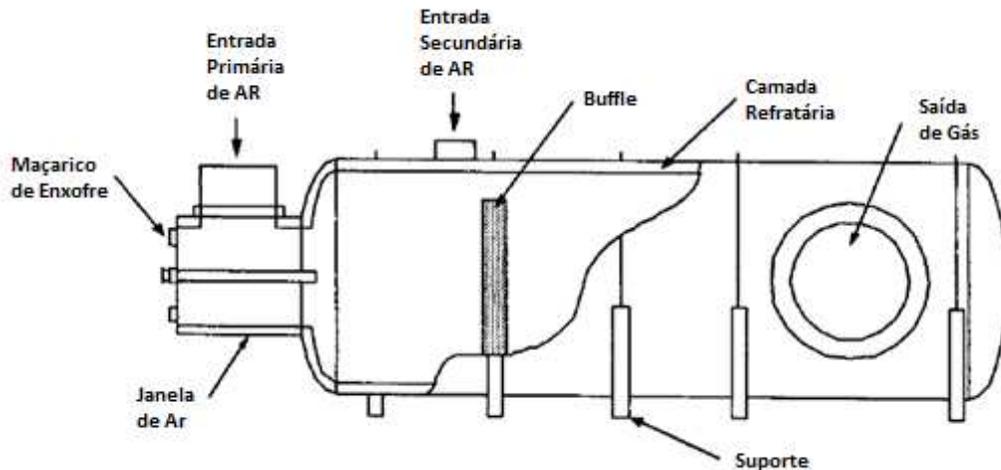


Figura 9: representação de um queimador de enxofre Industrial (LOUIE, 2005, sec. 6).

Como a temperatura de operação do queimador é muito alta (normalmente mais que 1030°C), todo equipamento é revestido de uma camada refratária, que é o material mais recomendado para tal operação. O aço que reveste o equipamento serve de suporte para a camada refratária, pois este começa a perder propriedades em temperaturas em torno de 750°C (LOUIE, 2005, sec. 6).

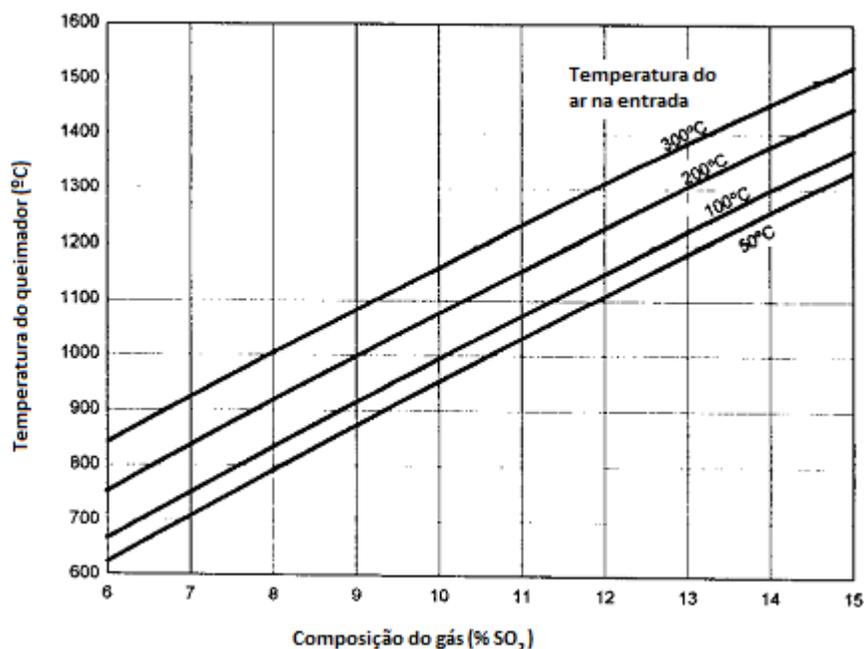


Figura 10: temperatura de operação versus a composição do gás no queimador (LOUIE, 2005, sec. 9).

A temperatura de operação de um forno de enxofre varia dependendo da concentração de SO₂ que o equipamento opera, assim como indicado na Figura 10. Típicas plantas de ácido sulfúrico operam entre 10,0 e 12% de SO₂ (concentração molar) na entrada do conversor. Sabe-se que concentrações maiores de 12% podem resultar em problemas operacionais (conversão menor, sublimação de enxofre, entupimento dos leitos catalíticos, entre outros) e concentração menor que 10% apresenta problema de conversão e baixa produção de vapor.

Com a introdução de outro gás no queimador de enxofre, deve-se pensar em todas as alternativas técnicas para proposição da operação mais viável em termos de conversão global da planta. Os resultados dos balanços de massa e energia serão apresentados a seguir.

8.1 Balanço de massa e energia no queimador de enxofre

Serão apresentados os dados utilizados para calcular o balanço de massa e os vários fatores a ser considerados para haver a recuperação de gases no queimador de enxofre, pois não há apenas uma entrada de material. Simulou-se, também, a

recuperação de energia na caldeira de recuperação, verificando as possibilidades de acordo com as composições.

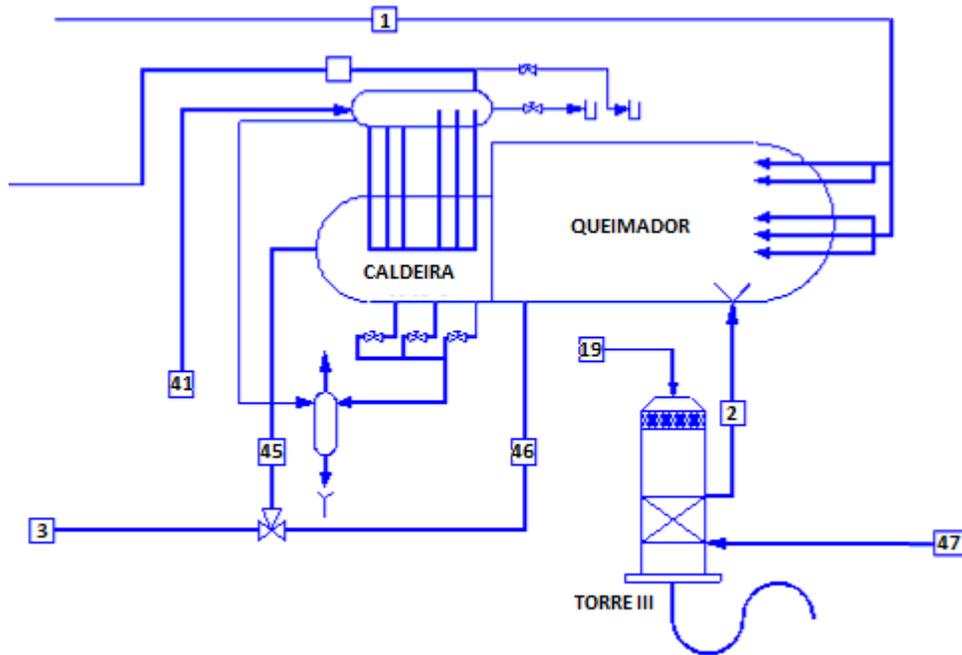


Figura 11: Fluxograma do sistema de queima de enxofre.

Com o fluxograma mostrado na Figura 11, o balanço de massa foi realizado a partir das Equações 3 e 4, considerando um sistema aberto em regime permanente. Portanto, somando a massa de material que entra no queimador, tem-se exatamente a massa que sai do sistema, conforme Equação 3. A quantidade de ar atmosférico que entra na planta através da linha 47 ainda contém umidade que, para maioria das plantas industriais, é retirada através de uma torre de absorção (simbolizada como torre III), utilizando o próprio ácido sulfúrico.

$$\frac{dN}{dt} = \sum_i N_i \quad 3$$

Onde N é o número de mols da corrente “i”.

$$\frac{dN}{dt} = \sum_i N_i = 0 \text{ (regime permanente)}$$

$$N_1 + N_2 + N_{100} = N_3$$

4

A linha 1 representa o enxofre líquido e as linhas 45, 46 e 3 o gás contendo SO₂. A linha 2 representa ar seco. Adicionalmente, têm-se as linhas de água, 41, e vapor, 28. O balanço de massa na caldeira é simples, sabendo que a quantidade de água que entra no equipamento é a mesma que sai, mais a purga de fundo da caldeira (no lado da água).

$$M_{41} = M_{28} + \text{purga}$$

5

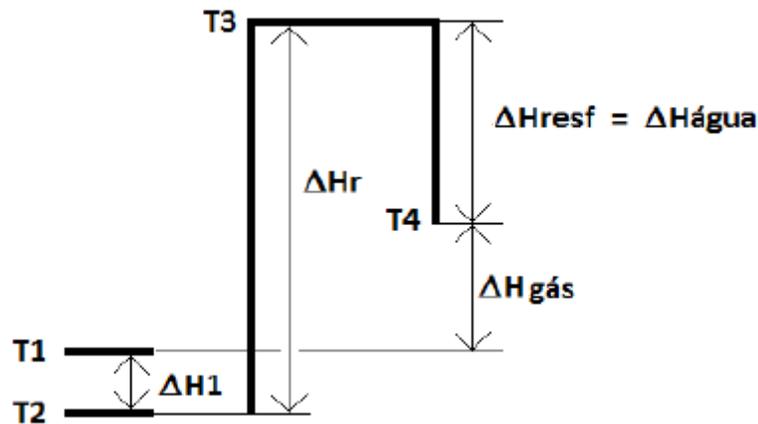


Figura 12: esquema utilizado para realização do balanço de energia no queimador.

O balanço de energia foi combinado com o balanço de massa, o que possibilita resolver a quantidade de vapor produzida com a entalpia das reações que acontecem dentro do equipamento. O esquema utilizado para equacionar o problema é mostrado na Figura 12. Nesta figura, verifica-se visualmente que o valor da entalpia da reação é utilizado para aquecer o ar na entrada e também o produto da reação, além da produção de vapor.

A Equação 6 representa um balanço de energia do queimador e caldeira. A energia gerada na queima do enxofre é dividida entre o aquecimento dos componentes do

sistema até a temperatura de operação e o aquecimento de água para formação de vapor. Após a mistura com a corrente M₁₀₀, a temperatura do queimador pode aumentar ou diminuir, dependendo da temperatura desta corrente, atingindo outro valor de operação, conforme Equação 6.

$$\int_{T_1}^{T_2} m_2 \cdot C_{p_{m2}} \cdot dT + \int_{T_1}^{T_3} (m_1 + m_2) \cdot C_{p_{m12}} \cdot dT + m_{\text{água}} \cdot \lambda_{\text{água}} = m_1 \cdot \Delta H_{\text{reação}} \quad 6$$

$$\int_{T_1}^{T_2} m_2 \cdot C_{p_{m2}} \cdot dT + \int_{T_1}^{T_3} (m_1 + m_2) \cdot C_{p_{m12}} \cdot dT + m_{\text{água}} \cdot \lambda_{\text{água}} + \int_{T_3}^{T_{4A}} (m_1 + m_2 + m_{100}) \cdot C_{p_{m123}} \cdot dT + \int_{T_{100}}^{T_3} (m_{100}) \cdot C_{p_{m100}} \cdot dT = m_1 \cdot \Delta H_{\text{reação}} \quad 7$$

Onde:

1. T₁: temperatura do enxofre na entrada do queimador (por volta de 145 °C);
2. T₂: temperatura do ar na entrada do queimador (por volta de 72 °C);
3. T₃: temperatura do gás no queimador (por volta de 1050 °C);
4. T₄: temperatura de saída do gás da caldeira (por volta de 420 °C);
5. T_{4A}: temperatura do gás no queimador depois da adição da corrente M₁₀₀;
6. T₁₀₀: temperatura do gás proveniente da recuperação de SO₂;
7. C_{p_m}: capacidade calorífica média da mistura na corrente “i”.

Uma vez adicionado o gás da corrente M₁₀₀ no sistema, haverá a transferência de calor do gás para a água. Na caldeira, o calor considerado para água é apenas na forma de calor latente, uma vez que a água dentro da caldeira estará sempre em equilíbrio entre líquido e vapor (regime permanente). Então, tem-se as equações 6 (acima) e 7, a seguir.

$$\int_{T_{3A}}^{T_{4A}} (m_1 + m_2 + m_3) C_{p_m} dT = m_{\text{água}} \cdot \lambda_{\text{água}}$$

8

As equações 5, 6 e 7 foram resolvidas com o desenvolvimento de um programa em *Visual Basic*. O programa é mostrado no Anexo II. Ao resolver estas equações, introduziu-se também uma quantidade de outros gases provenientes de outro processo, podendo, assim, simular todas as condições de geração de vapor e temperaturas do sistema de forma dinâmica.

8.2 Variando a concentração do gás de recuperação contendo SO₂

Primeiramente, analisando a concentração do gás de recuperação entrando na planta, serão verificados os principais pontos desta operação: produção de vapor, produção de ácido sulfúrico e conversão global. A simulação da operação será baseada na produção diária de 2.005 toneladas métricas por dia de ácido sulfúrico com a adição de 1.990 kg de dióxido de enxofre por hora proveniente do gás de recuperação a 650 °C. Vale lembrar que, considerando conversão global de 99,90%, são necessárias 27.700 toneladas métricas de enxofre bruto para produzir 2.005 toneladas métricas por dia de ácido sulfúrico.

Conforme se verifica na Tabela 1, abaixo, considerou-se uma quantidade fixa de enxofre na entrada do queimador (26,7 toneladas métricas por hora) e composição variada do gás de recuperação, porém contendo a mesma quantidade de SO₂ na linha de adição de gás no queimador.

Neste caso, apresenta-se uma redução no consumo de enxofre líquido (já filtrado) de apenas 3,59% em relação à quantidade de enxofre para carga de 2.005 toneladas métricas por dia. Isto significa que apenas 72 toneladas métricas por dia de ácido sulfúrico seriam geradas através da recuperação de SO₂ do fosfogesso. Este número é pouco expressivo e o problema gerado pelo não cumprimento da conversão mínima necessária (99,70%, conforme coluna em destaque na Tabela 3) inviabiliza esta maneira de processar este gás, apesar de produção e quantidades produzidas serem parecidas.

Tabela 1: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação.

Massa de SO₂ contida no gás de recuperação	Concentração de SO₂ no gás de recuperação	Massa enxofre queimado	Produção
kg/h	%	kg/h	t/dia
1.990	5,66%	26.700	2.005
1.990	6,98%	26.700	2.005
1.990	8,57%	26.700	2.005
1.990	11,11%	26.700	2.005
1.990	15,79%	26.700	2.005
1.990	27,27%	26.700	2.005
1.990	42,86%	26.700	2.005

Conforme se verifica na Tabela 2, não se consegue atingir a conversão global mínima necessária variando a concentração de SO₂ do gás na entrada do queimador e mantendo a entrada de enxofre e vazão de ar fixas. Isso significa que, mantendo a quantidade de ar e SO₂ na entrada da planta, quanto maior a entrada de gás de recuperação na planta, mesmo que a quantidade de SO₂ seja constante nesta corrente, não se atinge a mesma conversão. Com isso, define-se que não é possível adicionar um gás de recuperação na entrada da planta, mesmo com concentrações altas, operando este equipamento desta forma.

Outro detalhe importante é que o gás de recuperação não possui concentração molar tão alta quanto mencionada na Tabela 1 (até 42,86%). A concentração inicial, de 5% base molar, é dada por causa da relação entre ar e gesso, que deverá ser alta para possibilitar a recuperação de SO₂ (SMITH, 1984). Ou seja, mesmo concentrando o gás, ainda não há garantias de que a planta atingiria a conversão desejada.

Tabela 2: principais dados da planta considerando teor de SO₂ variando no queimador.

Concentração de SO ₂ queimador	Massa de vapor produzida	Conversão global (%)			
		1º leito	2º leito	3º leito	4º leito
9,71%	106,13	60,20	77,79	89,23	99,47
9,84%	104,70	60,60	78,05	89,40	99,51
9,94%	103,53	60,90	78,30	89,54	99,54
10,04%	102,35	61,20	78,54	89,70	99,58
10,14%	101,18	61,50	78,75	89,94	99,60
10,25%	100,02	61,70	78,94	89,97	99,63
10,30%	99,34	61,90	79,08	90,06	99,64

Portanto, conclui-se que não é possível operar o queimador com entrada fixa de enxofre e ar para não haver problema de conversão global (máximo verificado foi 99,67%, abaixo do mínimo exigido por lei). Conforme apresentado na Tabela 2, a produção de ácido, neste caso, não diminui e a produção de vapor cai por volta de 6,8 toneladas métricas por hora ou 162,3 toneladas métricas por dia, o que já é uma diferença substancial. Além disso, a redução do consumo de enxofre filtrado não é tão expressiva, apenas 3,58% de redução do consumo inicial para produção de 2.005 toneladas métricas por dia de ácido.

8.3 Variando a concentração de SO₂ no queimador

Aqui, será simulada a utilização de gás de recuperação com concentração de SO₂ constante em 5% (em base molar), com temperatura de 1.100°C, conforme Quadro 4. Neste caso, serão verificados os resultados com a concentração de SO₂ no queimador variando com a entrada de ar e a mesma quantidade de enxofre filtrado. Os principais pontos desta operação serão abordados durante este tópico.

Os dados simulados são apresentados na Tabela 3, abaixo, e os resultados na Tabela 6. Conforme se pode verificar, a conversão de SO₂ em SO₃ vai aumentando conforme a vazão de ar na entrada do queimador vai diminuindo. Isto ocorre por causa do efeito das concentrações, sem mencionar o aumento da perda de carga no leito catalítico, que aumenta conforme a quantidade de ar na entrada aumenta.

Também se percebe que a quantidade de vapor produzida na planta também aumenta com a diminuição da entrada de ar. Isto ocorre por que parte da energia da combustão do SO₂ é necessária para aquecer os gases inertes (CO₂ e N₂), uma vez que o gás de recuperação entra na temperatura de operação (1100 °C). Quando se diminui a entrada de ar no queimador, a quantidade de energia voltada para aquecimento do gás inerte é menor. Desta forma, é direcionada muito mais energia para a caldeira, que produziria mais vapor.

Tabela 3: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação.

Massa de SO₂ contida no gás de recuperação	Concentração de SO₂ no gás de recuperação	Massa enxofre queimado	Produção
kg	%	kg/h	t/dia
1.990	5,00%	26.700	2.005

Porém, é necessário ressaltar que apenas diminuir o ar na entrada do queimador leva a problemas operacionais graves. O primeiro é que a concentração de SO₂ maior de 12% apresenta problemas relacionados a não queima do enxofre. Conforme gotículas deste material não são queimadas e são arrastadas para dentro do sistema, ocorrem dois grandes problemas. Um deles é a corrosão por abrasão, ou seja, as partículas se chocam contra o refratário da caldeira, danificando-a. Depois, é necessário comentar que, caso as partículas de enxofre não oxidem em SO₂ no queimador, elas podem vir a entupir o leito catalítico por efeito de sublimação, causando grandes problemas operacionais: parada de planta para peneiramento do catalisador, perda de catalisador, etc.

Tabela 4: conversão, vazão de vapor e produção com variação da %SO₂.

Massa de ar necessária para queima de Enxofre	Concentração de SO ₂ Queimador	Massa de vapor produzida	Conversão global (%)			
			1º leito	2º leito	3º leito	4º leito
kg/h	%	t/h				
49.573	10,67	116,22	62,30	79,42	90,28	99,68
47.862	11,12	114,10	64,10	80,76	91,11	99,78
46.909	11,33	115,13	64,70	81,15	91,33	99,80
45.692	11,61	116,20	65,30	81,61	91,63	99,82
45.235	11,72	116,75	65,60	81,80	91,74	99,83
44.046	12,00	117,85	66,20	82,26	92,01	99,85
42.869	12,30	119,01	66,90	82,75	92,31	99,85

Portanto, pode-se concluir que, para viabilizar a utilização de gás de recuperação numa planta de ácido sulfúrico variando a entrada de ar, é necessário utilizar entre 45.200 e 46.900 kg/h de ar, conforme destacado na Tabela 4. Também, pode-se dizer que é possível recuperar este SO₂ do gesso atingindo maiores produções de vapor (até 116 toneladas métricas por hora) para temperatura de entrada do gás de recuperação de 1100°C e atingindo conversão global dentro do mínimo exigido. Porém, a quantidade de dióxido de enxofre recuperada de fosfogesso ainda é muito baixa, por volta de 1.900 kg/h, ou 3,59% de economia de enxofre bruto.

8.4 Variação da quantidade de enxofre

Neste ponto, será simulada a operação de adição de gás de recuperação no queimador de enxofre, variando a quantidade de enxofre bruto filtrado, mantendo a mesma produção de 2.005 toneladas métricas por dia. Será discutido o máximo de gás de recuperação possível para operação da planta dentro dos padrões de emissão. Aqui será considerada fixa a concentração de SO₂ dentro do queimador, por volta de 11,2%

em mol de SO₂, e do gás de recuperação em 5,88% em mol de SO₂, variando a vazão de ar de entrada do queimador, conforme Tabela 5.

Os resultados dos balanços realizados podem ser encontrados na Tabela 6. Como se pode verificar, a maior quantidade possível de enxofre líquido que se pode economizar neste processo é 14,35 toneladas métricas por hora, ou seja, a diferença entre 27.700 kg/h (produção de 2.005 toneladas métricas por dia) e 13.350 kg/h (mínimo possível), resultando em economia de 344,3 toneladas métricas por dia de enxofre bruto. Não é possível recuperar mais do que isso utilizando gás de recuperação contendo 5,88% de SO₂, porque a conversão da planta ficaria abaixo de 99,7%. Isto acontece porque a concentração de SO₂ no queimador não se mantém em patamares de 11,2% sem a queima de enxofre líquido e adição de ar atmosférico com redução inferior a 13.350 kg/h de enxofre bruto.

Tabela 5: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação.

Massa de SO₂ contida no gás de recuperação	Temperatura do gás de recuperação	Concentração de SO₂ no gás de recuperação	Massa enxofre queimado	Produção
kg/h	°C	%	kg/h	t/dia
0	-	-	27.700	2.005
2.010	615	5,11	26.695	2.005
7.340	610	5,88	24.030	2.005
12.680	610	5,88	21.360	2.005
18.020	610	5,88	18.690	2.005
23.360	615	5,88	16.020	2.005
28.700	617	5,88	13.350	2.005
34.040	665	5,88	10.680	2.005

Algo que se verifica é que a produção de vapor permanece a mesma, mesmo diminuindo a temperatura do gás de entrada para valores menores que 665 °C. Esta

temperatura é importante, pois vários aços comerciais podem ser utilizados no transporte do gás de operação. Este dado é relevante, pois, com o aumento da recuperação do gás contendo SO₂ não se verificam grandes modificações na planta e seria possível manter condições operacionais no sistema de vapor.

Tabela 6: resultados de balanço de massa e energia com teor de SO₂ e composição de gás fixa.

Massa de ar necessária para queima de Enxofre	Concentração de SO ₂ queimador	Massa de vapor produzida	Conversão global (%)			
			1º leito	2º leito	3º leito	4º leito
kg/h	%	kg/h				
51.501	11,24	107,22	64,40	80,95	91,22	99,80
47.131	11,28	107,37	64,50	81,04	91,28	99,80
38.328	11,19	107,23	64,30	80,86	91,18	99,79
28.623	11,18	107,23	64,30	80,86	91,18	99,79
18.707	11,13	107,22	64,60	80,92	91,20	99,79
8.588	11,29	107,44	62,60	81,06	91,29	99,78
0	11,03	107,35	63,90	80,58	90,99	99,77
0	9,31	107,20	59,10	76,89	88,63	99,34

Em termos de produção, a planta não deixa de produzir 2.005 toneladas métricas de ácido sulfúrico por dia para os valores apresentados de concentração e temperatura de operação. É importante reforçar que é possível atingir a conversão maior que 99,70% e que a planta operaria com apenas 48,19% (13.350 kg/h de enxofre bruto) do montante necessário para 2.005 toneladas métricas por dia de sulfúrico, resultando em grande economia de enxofre líquido bruto.

Pode-se concluir aqui, que o balanço de massa e energia de uma planta industrial mostra ser possível economizar 51,81% de enxofre bruto numa planta de ácido sulfúrico

utilizando o gás proveniente do fosfogesso, o que representa economia considerável de enxofre bruto. Considerando que o máximo de conversão de fosfogesso em SO_2 é 94,0% (SMITH, 1984), seria possível processar até 1.200 toneladas métricas de fosfogesso por dia. Estas são conclusões importantes, pois a viabilidade deste projeto fica limitada pelos valores apresentados de enxofre bruto recuperado, viabilidade de materiais que podem ser utilizados e pela diminuição do impacto ambiental.

9 Reutilização de SO_2 – Conversor catalítico

A segunda parte da análise deste processo será estudar a viabilidade técnica de se adicionar o gás de recuperação diretamente no leito catalítico, logo após o queimador. Aqui, os mesmos pontos relacionados à concentração, temperatura, produção de ácido e vapor serão analisados. Neste caso, há outros entraves técnicos que serão discutidos mais adiante.

A Figura 13 mostra o arranjo típico de um conversor catalítico não isotérmico de uma planta de ácido sulfúrico 3:1 com os dois trocadores de calor gás-gás e um superaquecedor. Neste fluxograma, o superaquecedor resfria o gás que sai do primeiro leito do conversor aumentando a temperatura do vapor. O trocador de calor gás-gás quente (GGQ) resfria o gás que sai do segundo leito do conversor com o gás que proveniente da saída do gás-gás frio (GGF). Este último, por sua vez, aquece o gás que sai da torre intermediária para entrar no conversor catalítico.

As análises de conversão da planta serão baseadas neste fluxograma. As simulações, no caso de plantas 2:2 ou simples absorção são idênticas, porém as temperaturas de processo variam muito para cada arranjo de planta. Portanto, as conclusões tiradas neste tópico serão para uma planta com arranjo 3:1.

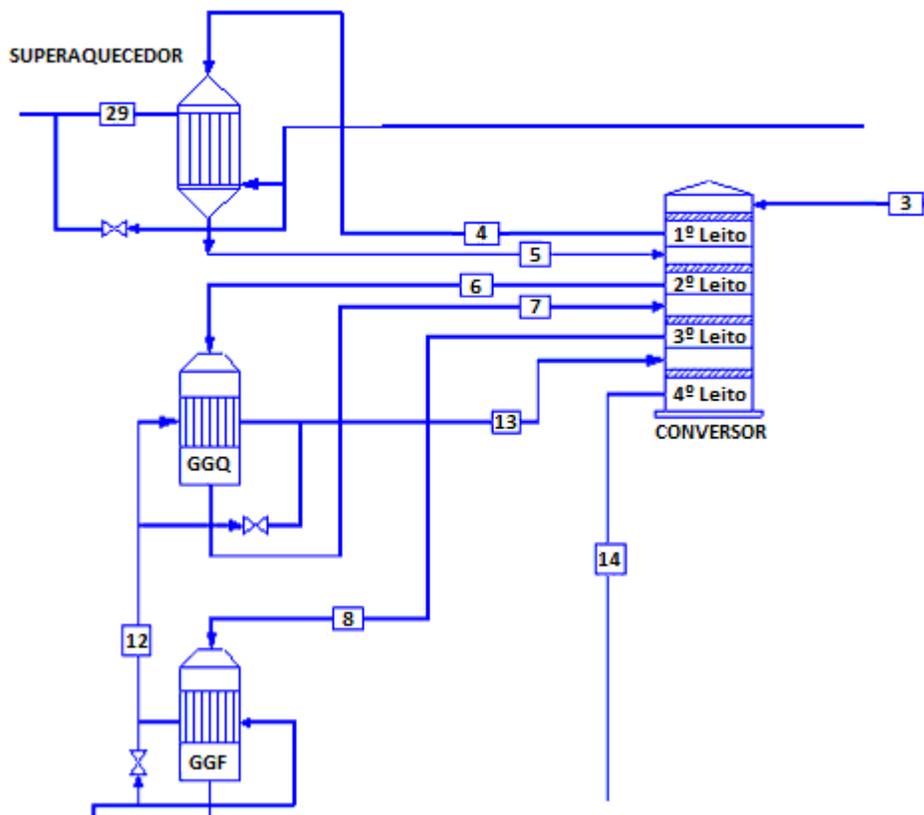


Figura 13: sistema de gases de uma planta industrial 3:1.

9.1 Balanço de massa e energia no conversor catalítico

O balanço de massa no conversor catalítico inicia com a equação básica de balanço de massa para reator de leito catalítico, conforme Equação 9, a seguir.

$$F_{A0} \cdot \int_{\eta=0}^{\eta_n} \frac{d\eta}{1 - r_A} = W$$

9

em que:

$-r_A$ = equação da taxa (mol SO_2/h);

W = massa de catalisador (kg);

η = conversão molar (%);

F_{A0} = vazão molar do componente limitante da reação (mol/h).

No caso da equação da taxa, há várias correlações usuais para conversão de SO₂ em SO₃. A correlação utilizada aqui para o cálculo da taxa é apresentada na Equação 10, a seguir. Esta é a equação proposta por Eklund, R. (LOUIE, 2005, sec. 3); é muito utilizada para cálculos envolvendo a oxidação de dióxido de enxofre.

$$-r_A = k \cdot \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} \right)^{1/2} \cdot \left(P_{O_2} - \left(\frac{P_{SO_3}}{K_{Eq} \cdot P_{SO_2}} \right)^2 \right) \quad 10$$

em que:

K_{Eq} = constante de equilíbrio da reação (bar⁻¹);

k = constante da taxa, em (kgmol/kg cat.bar.h);

A = componente não limitante, no caso, dióxido de enxofre;

P_i = pressão parcial do componente “i”.

Substituindo na Equação 8, tem-se a seguinte correlação:

$$F_{A0} \cdot \int \frac{d\eta}{k \cdot \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} \right)^{1/2} \cdot \left(P_{O_2} - \left(\frac{P_{SO_3}}{K_{Eq} \cdot P_{SO_2}} \right)^2 \right)} = W \quad 11$$

Na Equação 11, há vários parâmetros que estão variando de acordo com a quantidade de catalisador do leito, entre elas, as pressões parciais e o valor da constante de equilíbrio, que também varia com a temperatura. Portanto, para utilizá-la, é necessário encontrar uma correlação entre as pressões parciais e os valores de vazão molar na entrada de cada leito. Para isso, tem-se:

$$P_i = P_{total} \cdot y_i \quad 12$$

em que, P_{total} é a pressão total do sistema.

A concentração molar do gás na corrente “i” é dada por:

$$y_i = \frac{n_i}{n_{total}} = \frac{n_{i_in} - \frac{1}{2} \cdot \varepsilon}{\sum n_{in} - \frac{1}{2} \cdot \varepsilon} \quad 13$$

em que:

n_{i_in} = número de mol do iésimo componente da reação na entrada do leito;

n_{total_in} = número de mol total na entrada do leito;

“ ε ” = grau de avanço da reação.

Desta forma, tem-se:

$$\sum n_{i_in} = n_{total_in}$$

$$\eta = \frac{\varepsilon}{n_{i_in}} \rightarrow \varepsilon = \eta \cdot n_{i_in}$$

$$y_i = \frac{n_{i_in} - \frac{1}{2} \cdot \varepsilon}{n_{Total_in} - \frac{1}{2} \cdot \varepsilon} = \frac{n_{i_in} - \frac{1}{2} \cdot \eta \cdot n_{i_in}}{n_{Total_in} - \frac{1}{2} \cdot \eta \cdot n_{i_in}}$$

$$P_i = P_{total} \cdot \frac{n_{i_in} - \frac{1}{2} \cdot \eta \cdot n_{i_in}}{n_{Total_in} - \frac{1}{2} \cdot \eta \cdot n_{i_in}} \quad 14$$

Calculando a Equação 14 para cada um dos componentes da reação e substituindo na equação da taxa, tem-se:

$$-r_A = k \cdot \left(\frac{F_{SO_2in} - \eta \cdot F_{SO_2in}}{F_{SO_2in} + \eta \cdot F_{SO_2in}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(P_{total} \left(\frac{F_{O_2in} - \frac{1}{2} \eta \cdot F_{SO_2in}}{F_{Total_in} - \frac{1}{2} \eta \cdot F_{SO_2in}} \right) - \left(\frac{F_{O_2in} - \eta \cdot F_{SO_2in}}{K_{Eq} \cdot (F_{SO_2in} - \eta \cdot F_{SO_2in})} \right)^2 \right) \quad 15$$

Substituindo a Equação 15 na Equação 9, e simplificando as pressões totais para do sistema, chega-se na seguinte Equação 16, abaixo, que correlaciona a conversão do leito com a quantidade de catalisador presente no meio.

$$F_{A0} \cdot \int \frac{d\eta}{k \cdot \left(\frac{F_{SO_2in} - \eta \cdot F_{SO_2in}}{F_{SO_2in} + \eta \cdot F_{SO_2in}} \right)^{1/2} \cdot \left(P_{total} \left(\frac{F_{O_2in} - 1/2 \eta \cdot F_{SO_2in}}{F_{Total_in} - 1/2 \eta \cdot F_{SO_2in}} \right) - \left(\frac{F_{O_2in} - \eta \cdot F_{SO_2in}}{K_{Eq} \cdot (F_{SO_2in} - \eta \cdot F_{SO_2in})} \right)^2 \right)} = W \quad 16$$

Para utilizar a Equação 16, ainda falta encontrar o valor das constantes citadas acima. Várias referências da conversão de SO₂ em SO₃ foram encontradas, porém a que melhor se enquadrou na simulação industrial em termos de energia de ativação e fator pré-exponencial foi a seguinte:

$$\log K_{eq} = \frac{11.412}{T} - 4,6781 \quad 17$$

em que:

[T] = Kelvin

[K_{Eq}] = bar.

Para o valor da constante da taxa, k, foi necessário encontrar este valor de plantas industriais de ácido sulfúrico. Vale ressaltar que este parâmetro é dado pela equação X, a seguir:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

em que:

k₀ = fator pré-exponencial, em kgmol/kg cat.bar.h para esta reação;

-Ea = energia de ativação do catalisador, em bar.m³/mol;

T = temperatura da reação, em Kelvin;

R = constante geral dos gases, em bar.m³/mol.K.

Aqui, considerou-se o valor de k constante e igual a 1,66E-1 kgmol/kg cat.bar.h. Isso porque a reação atinge o equilíbrio sempre com a quantidade de catalisador utilizada para simulação, ou seja, há menor influência da taxa da reação em comparação com o efeito de equilíbrio termodinâmico.

Apesar de ter sido considerada constante, a taxa apresentou ótimos resultados com desvios mínimos em relação aos dados práticos. Esta constante depende unicamente da reação e do tipo de catalisador que está sendo utilizado, neste caso pentóxido de vanádio. Portanto, alguma mudança no tipo de catalisador (por exemplo, ativado por céσιο), já modificaria este valor e, por consequência, os valores deveriam ser revistos para utilização deste modelo.

Uma vez encontrados os valores desconhecidos, chega-se na Equação 18, a seguir.

$$F_{A0} \cdot \int \frac{d\eta}{0,166 \cdot \left(\frac{F_{SO_2in} - \eta \cdot F_{SO_2in}}{F_{SO_3in} + \eta \cdot F_{SO_2in}} \right)^{1/2} \cdot \left(P_{total} \left(\frac{F_{O_2in} - 1/2 \eta \cdot F_{SO_2in}}{F_{Total_in} - 1/2 \eta \cdot F_{SO_2in}} \right) - \left(\frac{F_{SO_3in} + \eta \cdot F_{SO_2in}}{10^{\left(\frac{11,412}{T} - 10,771 \right)}} \cdot (F_{SO_2in} - \eta \cdot F_{SO_2in}) \right)^2 \right)} = W$$

18

Esta correlação apresenta a conversão de SO₂ em SO₃ para cada leito catalítico, não para o conversor inteiro. Como cada um dos quatro leitos está sendo tratado como adiabático, a constante de equilíbrio deve ser tratada também como variável nesta equação, conforme a conversão aumenta. Portanto, para utilizar corretamente a Equação 17, utilizou-se o calor de reação de oxidação do dióxido de enxofre em trióxido e chegou-se na correlação 18.

$$T = T_{Ent} + \frac{\Delta H_{Oxidação} \cdot F_{SO_2} \cdot \eta}{F_{Total} \cdot Cp_{Médio}}$$

19

em que:

$\Delta H_{\text{Oxidação}}$ = calor da reação de oxidação (kJ/mol);

T_{Ent} = temperatura de entrada no leito (K);

T = temperatura do leito (K);

F_{Total} = Vazão molar total na entrada do leito (mol/h)

$C_{p\text{Médio}}$ = capacidade calorífica medida do gás no leito (kJ/mol.K).

Também, deve-se verificar que a temperatura e concentração dos gases na entrada de cada leito catalítico mudam, conforme foi apresentado anteriormente. Desta forma, sabendo a conversão por leito e concentração de entrada na planta, calculou-se a conversão global da planta para todos os casos apresentados.

O balanço de massa apresentado é uma ótima indicação do que aconteceria com a conversão de uma planta de ácido sulfúrico em cada um dos leitos catalíticos para as condições de produção apresentadas neste trabalho. Para resolução da equação foram propostas quantidades industriais de catalisador e valores de temperatura e pressão práticos, a fim de verificar o que poderia ocorrer com a adição de gás de recuperação na planta. A simulação destas equações também foram desenvolvidas em *Visual Basic*, conforme mostrado no Anexo II.

9.2 Entrada de gás no primeiro leito catalítico

Aqui será simulada a adição de gás de recuperação no primeiro leito catalítico conforme os dados da Tabela 7. Deve-se pensar que, ao fazer isto, há os mesmos problemas de concentração, temperatura e conversão global da planta apresentados no caso da adição no queimador. Porém, há algumas restrições práticas que impedem esta utilização, principalmente a temperatura de operação do sistema.

A temperatura de entrada do gás de recuperação no primeiro leito seria por volta de 425 °C. Este é um parâmetro normal de operação das plantas de ácido sulfúrico (LOUIE, 2005, sec. 3). Se o gás recuperado entrar com temperatura diferente 425 °C juntamente com a corrente 3 (Figura 13), a temperatura de entrada seria modificada. Então, seria vantajoso que o gás de recuperação entrasse no primeiro leito com

temperatura igual ou próxima desse valor. Isso apresenta vantagens, pois vários aços comerciais poderiam ser utilizados nesta faixa de temperatura. Porém, problemas relacionados ao equilíbrio da reação seriam observados, conforme será detalhado a seguir.

Tabela 7: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação no primeiro leito.

Massa de SO₂ contida no gás de recuperação (kg/h)	Concentração de SO₂ no gás de recuperação (% molar)	Massa enxofre bruto queimado (kg/h)	H₂SO₄ produzido com gás de recuperação (t/dia)
-	-	27.690	0
1.980	5,11	26.700	47
7.320	5,88	24.030	243
12.660	5,88	21.360	440
18.000	5,88	18.690	636

A primeira das restrições está relacionada ao superaquecedor de vapor. Para esclarecer este ponto, deve-se saber como este equipamento funciona. Este é um trocador de calor tipo casco-tubo com superfície estendida (KERN, 1999, p. 589). Uma das entradas, no tubo, é o vapor saturado que sai da caldeira. A outra entrada, no casco, é do gás que sai do primeiro leito catalítico. Desta forma, o vapor superaquece e o gás que sai do primeiro leito resfria para entrar no segundo leito.

Há duas formas de adicionar o gás de recuperação na planta. Na primeira delas, pode-se deixar a mesma quantidade de enxofre sendo queimada (27.695 toneladas métricas por dia), porém, adicionando uma quantidade extra de gás de recuperação diretamente no primeiro leito. Alternativamente, é possível diminuir a quantidade de

enxofre no queimador e adicionar o gás de recuperação no primeiro leito, mantendo a mesma quantidade de SO₂ na planta.

A primeira alternativa (adicionar mais dióxido de enxofre na planta diretamente no primeiro leito) é, basicamente, a mesma já discutida anteriormente. Os resultados esperados são os mesmos apresentados nas Tabelas 1, 2, 3 e 4 em termos de conversão, pois as concentrações e condições de operação são iguais, apenas adicionando o gás de recuperação após o queimador. Portanto, mantendo a mesma quantidade de enxofre na entrada do queimador, as conclusões permanecem as mesmas: comprometimento da conversão global da planta e mesma produtividade de vapor. Logo, este não é um cenário pretendido.

A segunda alternativa (diminuir a quantidade de enxofre bruto no queimador e manter a mesma quantidade de SO₂ na planta) diminui a produção de vapor na caldeira, uma vez que diminui o calor disponível para produção de vapor. Neste caso, há problemas com operação do superaquecedor, conforme mostrado na Tabela 8, pois a quantidade menor de vapor aumenta a temperatura do gás na saída deste equipamento. Desta forma, quanto mais gás de recuperação se coloca no conversor e menos enxofre bruto é queimado, maior é a temperatura de entrada do segundo leito.

O balanço de energia realizado é em comparação ao aquecimento do vapor saturado até a condição de superaquecido. Normalmente, em plantas que utilizam vapor de 43 bar (absoluto) na caldeira, é frequente utilizar temperaturas de operação de 400°C. Temperaturas maiores acarretam problemas de distribuição do vapor na fábrica, além de problemas com materiais compatíveis (LOUIE, 2005, sec. 9). A Equação 20, abaixo, foi utilizada para conseguir a temperatura de entrada no 2º leito.

Tabela 8: efeito no aumento de temperatura da entrada do segundo leito na conversão da planta.

Vapor	T entrada	Conversão do	Conversão
-------	-----------	--------------	-----------

(t/h)	2ºleito (°C)	2º leito (%)	Global (%)
108,4	440	85,51	99,82
105,3	443	84,90	99,80
93,2	466	83,62	99,78
82,7	487	81,79	99,72
72,4	504	80,18	99,67

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{p_{Gas}} \cdot dt = m_{Vapor} \cdot (H_2 - H_1)_{Vapor} \quad 20$$

em que:

m_{Vapor} = massa de vapor produzido na caldeira (kg/h);

H_1 = entalpia do vapor na condição de saturação (43 bar);

H_2 = entalpia do vapor a 43 bar e 400 °C;

$C_{p_{gás}}$ = capacidade calorífica média do gás na saída do 1º leito (kJ/kg).

T_1 e T_2 = temperatura de saída do 1º leito e de entrada no segundo leito, respectivamente (K).

Os resultados estão apresentados na segunda coluna da Tabela 10. Foram estas as temperaturas simuladas para verificar a conversão da planta, uma vez que a adição de gás no primeiro catalítico muda a temperatura de saída do leito.

Os efeitos da temperatura na conversão da planta são grandes, como se pode verificar. Logo, o máximo que se poderia recuperar de enxofre seria por volta de 87,12 toneladas métricas por dia, sem prejudicar a conversão global. Portanto, nestas condições, a recuperação não se torna a opção mais viável, pois muito pouco é

recuperado na planta de ácido sulfúrico e os problemas relacionados com conversão são graves, devido ao equilíbrio da reação de oxidação do SO_2 .

Aqui, não se recomenda esta rota técnica, pois, além das dificuldades de engenharia (tubulações, equipamentos, materiais, etc.), há problemas com conversão da planta, interferindo na operação do sistema. Comparada com a proposta de se adicionar gás no queimador, esta opção não é adequada, pois há problemas de conversão da planta, além de baixa economia enxofre bruto, apenas 87 toneladas métricas por dia.

9.3 Entrada de gás no segundo leito catalítico

No caso de entrada de gás no segundo leito do conversor, será analisada apenas a opção de adicionar SO_2 na planta e diminuir a quantidade de enxofre bruto no queimador. Aqui, os chamados trocadores de calor gás-gás (Figura 13) serão analisados de acordo com a composição e temperatura do gás de recuperação, conforme Tabela 9. Também serão discutidos os problemas de temperatura no conversor catalítico e a quantidade de catalisador necessária para atingir a conversão mínima desejada.

No caso da adição de gás de recuperação no segundo leito, o trocador de calor gás-gás quente operaria com quantidades iguais (ou pelo menos próximas) na entrada do equipamento, em ambos os lados: caso e tubo. Assim, a troca térmica não seria prejudicada. Porém, deve-se salientar que esta afirmação só é válida caso o gás de recuperação na entrada tenha a mesma temperatura do gás em operação normal e o aumento de temperatura devido à reação seja o mesmo. Desta forma, a temperatura de saída seria a mesma, e o equipamento operaria normalmente.

Para fazer as considerações apresentadas acima, seria necessário calcular qual a quantidade de gás de recuperação que poderia ser adicionada no segundo leito e quanto seria necessário colocar no conversor para tal proposta ficar dentro dos limites de conversão. Também, deve-se pensar na quantidade de vapor que a planta produz, uma vez que, se a produção de vapor cair, há efeitos substanciais no funcionamento dos economizadores da planta.

Tabela 9: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação no 2º leito.

Massa de SO₂ no gás de recuperação (kg/h)	Produção t/dia	Enxofre kg/h
0	2.005	27.690
5.380	1.991	25.000
9.380	1.977	23.000
13.380	1.957	21.000

Os resultados são apresentados na Tabela 10, a seguir. Como se verifica, não é viável utilizar o gás de recuperação desta forma, uma vez que há vários problemas nesta operação. O primeiro deles é a conversão da planta que diminui drasticamente conforme o material recuperado é adicionado à planta. Depois, é possível verificar que a temperatura de saída do primeiro leito é muito maior do que a recomendada (640 °C), pois o fluxo de gás é menor no primeiro leito. Depois, a produção da planta diminui, uma vez que a conversão da planta também diminui.

Tabela 10: efeitos da adição de enxofre no segundo leito do conversor.

Conversão global nos leitos (%)				Produção de Vapor t/h	Temp. Saída 1º leito
1º leito	2º leito	3º leito	4º leito		
65,20	79,11	90,25	99,73	104,71	634,00
67,30	72,88	86,87	98,62	96,89	642,00
69,60	65,43	82,75	97,59	89,19	650,00
72,00	56,41	77,68	99,32	81,48	658,00

Desta forma, foram testadas as quantidades do mesmo catalisador que cada leito deveria ter para melhorar essas condições, em termos de conversão global. Verificou-se que, para atingir 99,71% de conversão na planta, conforme Tabela 11, nas condições apresentadas na Tabela 10, seria necessário diminuir 10% a quantidade de catalisador do primeiro leito, diminuindo sua conversão e a temperatura de saída. Seria preciso

também aumentar em 10%, 15% e 20% a quantidade de catalisador no 2º, 3º e 4º leitos, respectivamente, ou seja, 35% a mais de massa de catalisador no total. Isto aumenta os custos de operação de uma planta de ácido sulfúrico. A produção diária de ácido e de vapor e o consumo de enxofre bruto são apresentados na Tabela 12, abaixo.

Tabela 11: produção da planta após modificação na quantidade de catalisador.

Conversão global nos leitos (%)				Prod.	Temp.
1º	2º	3º	4º	Vapor	Saída 1º
leito	leito	leito	leito	t/h	leito
65,20	79,11	90,25	99,83	104,71	634,00
64,40	73,55	88,36	99,71	96,89	632,00

A partir do que se apresentou acima, esta opção não se mostra tecnicamente viável. Isto porque a conversão da planta não apresenta conversão muito maior que 99,70% e alguns valores são tecnicamente inaceitáveis, tais como, produção de vapor da planta e temperatura de saída do primeiro leito catalítico. Além disso, para poder contornar os problemas de conversão, haveria incremento na quantidade de catalisador, o que aumenta os custos de operação da planta.

Tabela 12: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação.

Produção	Enxofre	Vapor produzido
t/dia	t/h	t/h
2.005	27.690	103,34
1.999	25.000	96,85

9.4 Entrada de gás no terceiro e quarto leitos catalíticos

Conforme foi informado antes, será considerado que os trocadores de calor gás-gás operariam com a mesma quantidade de gás na entrada e na saída. Serão verificados os efeitos nas temperaturas de operação do conversor, além dos problemas com produção de vapor reduzida. Também os efeitos na conversão global da planta serão analisados e a quantidade de catalisador ideal deverá ser verificada para atingir os valores mínimos desejados. As condições operacionais da planta são mostradas na Tabela 13, com diminuição da entrada de enxofre e aumento da vazão de gás de recuperação.

Tabela 13: parâmetros de operação da planta de ácido sulfúrico com gás de recuperação.

Produção após conversão global	Enxofre
t/dia	kg/h
1.999	27.000
1.990	25.000
1.973	23.000
1.947	21.000

No caso de se adicionar gás de recuperação na entrada do terceiro leito, supondo que não houvesse problema de temperatura na planta (nos trocadores de calor e nos

primeiros dois leitos catalíticos), já haveria problemas de conversão na adição de gás de recuperação, conforme mostrado na Tabela 14.

Tabela 14: efeitos da adição de enxofre no segundo leito do conversor.

Conversão global nos leitos (%)				Prod.	Temp.
1º leito	2º leito	3º leito	4º leito	Vapor t/h	Saída 1º leito
65,20	77,64	89,89	99,72	104,71	634,00
67,30	66,74	85,40	99,24	96,89	642,00
69,60	53,77	79,98	98,40	89,17	649,00
72,00	38,06	73,30	97,09	81,44	658,00

Portanto, diante da impossibilidade de atingir conversão global maior que 99,70% utilizando o gás de recuperação no terceiro leito, é possível prever que o mesmo ocorrerá para adição de gás no quarto leito. Também, deve-se comentar que, no caso de adição de gás no terceiro leito, os dois primeiros convertem menos do que o necessário por efeitos de termodinâmica, ou seja, a reação para conversão de SO₂ em SO₃ atinge o equilíbrio na temperatura de operação.

Desta forma, os dois primeiros leitos seriam subutilizados caso fosse mantida a mesma quantidade de catalisador devido ao baixo fluxo de gás e devido ao efeito termodinâmico. Portanto, isso levaria a mudanças na distribuição de catalisador, pois os dois últimos leitos deveriam compensar a perda na conversão dos dois primeiros leitos.

Verificou-se que, para atingir a conversão necessária, utilizando apenas 21.000 kg/h de enxofre bruto, seria necessário diminuir a quantidade de catalisador do primeiro e segundo leitos em 21% e 15%, respectivamente, e aumentar em 36% e 79% a quantidade de catalisador do terceiro e quarto leitos. Portanto, o aumento total de catalisador na planta seria de 79%. Esse aumento total é impraticável em uma planta industrial, tanto por motivos de custo operacional quanto por espaço físico necessário

para colocar esta quantidade de catalisador numa planta de ácido sulfúrico 3:1 convencional.

Calculou-se também que, mesmo com a adição de catalisador nos dois últimos leitos catalíticos, é quase impossível atingir o equilíbrio da reação no último leito e obter conversão maior que 99,7%. Isto se deve ao aumento do fluxo de gás no último leito que resulta no aumento de perda de carga do sistema, uma vez que a quantidade de catalisador é maior.

Da mesma forma, adição de gás de recuperação no quarto leito também não é recomendada, uma vez que todos os problemas citados acima (trocadores de calor, quantidade de catalisador, equilíbrio da reação, aumento de perda de carga, etc.) serão observados.

Portanto, conclui-se que a adição de gás de recuperação no terceiro ou quarto leitos não é viável técnica e economicamente, devido ao aumento de catalisador na planta e à baixa conversão.

10 Desafios técnicos para processamento do gás de recuperação

Depois de apresentados os balanços de massa e as conclusões relativas a cada uma das alternativas técnicas, deve-se refletir se a solução apresentada é factível. Há restrições em relação aos materiais utilizados para processamento, dependendo das temperaturas de operação do gás de recuperação. Mais adiante, uma prévia dos problemas técnicos de processamento será dada, visto que as condições de operação são críticas.

Primeiramente, os números apresentados no Quadro 4 consideram a recuperação de dióxido de enxofre de fosfogesso com temperaturas em torno de 1.100 °C. Nestas condições de operação, mesmo os aços inoxidáveis começam a perder as características estruturais e podem sofrer falhas por fadiga, *stress* ou corrosão. As dificuldades, neste caso, são as de processar um gás em altas temperaturas com metais. Isto poderia ser

contornado com a utilização de material refratário, cuja temperatura de operação pode chegar a até 1200 °C (LAYER, 2002, p. 622).

Outra dificuldade é conectar duas plantas (planta de ácido sulfúrico e de gás de recuperação) que operariam com pressões diferentes devido ao fluxo de gases. Neste caso, o desafio seria manter dois sistemas continuamente balanceados, o que poderia interferir na perda de carga dos leitos catalíticos da planta. O aumento na perda de carga da planta pode levar à diminuição da conversão global (LOUIE, 2005, sec. 3).

Normalmente, ao processar materiais sólidos, há materiais particulados misturados no gás (partículas finas). Muitas tecnologias de remoção de materiais particulados são sugeridas, principalmente para plantas de ácido sulfúrico (LOUIE, 2005, sec. 2). Porém, outras impurezas contidas do fosfogesso podem ir para a fase gasosa, tais como flúor e cloro (BECKER, 1989, p. 220), o que pode resultar em graves problemas de corrosão na planta e envenenamento do catalisador.

Remoção de umidade do gás de recuperação também é necessária para utilização na planta de ácido sulfúrico. As torres de secagem são normalmente projetadas para que o ar na saída atinja o ponto de orvalho menor que -40 °C (LOUIE, 2005, sec. 4), pois a umidade na planta diminui a resistência mecânica do catalisador e resulta em problemas graves de corrosão. Portanto, o desafio seria retirar umidade do gás de recuperação na temperatura de processamento proposta no Quadro 4.

Por fim, a aplicação prática dos resultados deste trabalho é uma soma de desafios técnicos, passando por materiais de construção e processamento. Esta é uma parte de um estudo que envolve muitas áreas da engenharia. Porém, a resposta apresentada por este trabalho é suficiente para indicar que o processo de recuperação de dióxido de enxofre de fosfogesso é possível em plantas de ácido sulfúrico considerando as tecnologias atuais.

11 Conclusão

Conforme apresentado, a produção de ácido fosfórico no mundo tende a aumentar, devido às crescentes demandas por fertilizantes e para suprir a alimentação humana e animal. Porém, como consequência do processo de produção deste insumo, um resíduo é gerado, o fosfogesso, que pode causar diversos problemas ambientais.

Uma das alternativas para reutilizar o fosfogesso é retirar dióxido de enxofre do mesmo e utilizar este gás em plantas de ácido sulfúrico. Porém, para recuperar este material industrialmente, há várias opções de como processá-lo. Discutiram-se as possibilidades de utilizar este gás no queimador de enxofre e no conversor catalítico de uma planta de ácido sulfúrico.

As equações de balanço de massa e energia foram resolvidas utilizando um programa em *Visual Basic* que foi desenvolvido considerando dados industriais de quantidade de catalisador e produção diária de ácido e vapor. Também foram contempladas as temperaturas, vazões e concentrações mais próximas possíveis da realidade.

Conclui-se do resultado das equações que é possível adicionar o gás de recuperação na planta de ácido sulfúrico no queimador de enxofre, com concentração próxima de 5,5% de dióxido de enxofre. A temperatura do gás deve ser alta, por volta de 650 °C, para não prejudicar a produção de vapor da planta. Também é necessário controlar a vazão de ar atmosférico para manter a concentração em 11,2% de SO₂ no queimador. No entanto, a determinação de alguns valores de temperatura ainda é um desafio para utilização de materiais, mas existem alternativas técnicas para contornar este problema.

Desta forma, mostrou-se a possibilidade de economizar 51% de enxofre bruto na planta de ácido sulfúrico através da utilização do gás de recuperação, o que, considerando os dados apresentados, pode representar o consumo de até 1.200 toneladas métricas de fosfogesso por dia, o que pode levar a uma considerável diminuição do estoque desse subproduto no meio ambiente.

12 Referências Bibliográficas

- Becker, P. (1989). *Phosphates and Phosphoric Acid*. New York, USA: Marcel Dekker.
- Berge, M. (27 de Agosto de 2012). <http://www.anda.org.br>. Fonte: ANDA - Agência Nacional para Difusão de Adubos: http://www.anda.org.br/pdfs/palestras_2012/Fertilizer.pdf
- BRASIL. Decreto estadual nº 8.468, de setembro de 1976. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Decreto_Estadual_8468_76.pdf. Acesso em 15 set. 2013.
- Florida Institute of Phosphate Research. (2000). *A comparative analysis of Environmental impacts: Phosphogypsum Versus Borrow Pits*. Bartow, Florida: FIPR.
- Fonseca, D. S. (2011). *Fosfato- DNPM*. Brasília: DNPM.
- Heffer, P. (2008). *World Agriculture and Fertilizer Demand, Global Fertilizer Supply and Trade 2008-2009*. Paris: Asociación Internacional de la Industria de los Fertilizantes (IFA).
- Heffer, P. (2010). *Perspectiva de la industria de los fertilizantes a corto plazo 2010-2011*. Paris: Asociación Internacional de la Industria de los Fertilizantes (IFA).
- IFA - International Fertilizer Industry Association. (2013). *Fertilizer indicators - May 2013*. Paris, France: International Fertilizer Industry Association.
- International Fertilizer Industry Association. (2008). Outlook for World Fertilizer Demand, Supply, and Supply/Demand Balance. Em P. Heffer, *World Fertilizer Demand* (pp. 159 - 154). Paris, France: International Fertilizer Industry Association - IFA.
- Kern, D. (1987). *Processos de Transferencia de Calor*. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara.
- Layer, J. (2002). ASM Handbook . Em J. Layer, *Failure Analysis* (pp. 619 - 627). Detroit: ASM International.
- Louie, D. (2005). *Handbook of Sulfuric Acid Manufacturing*. Ontario, Canadá: DLK Engineering.
- Ministério da Agricultura , Pecuária e Abastecimento. (2009). PLANO NACIONAL DE FERTILIZANTES - PROPOSTAS PARA DISCUSSÃO. *PLANO NACIONAL DE FERTILIZANTES - PROPOSTAS PARA DISCUSSÃO* (pp. 1 - 44). Brasília: Publicação do Governo Federal.
- Mouawad, R. (2008). *IMPACT OF PHOSPHOGYPSUM AND OTHER FACTORY EFFLUENTS ON MEIOFAUNA COMMUNITIES OF BATROUN COASTAL REGION*. Batroun, Lebanon: Lebanese Science Journal, Vol. 10, No. 1, 2009.
- Silva, G. J. (2013). *FAO statistical yearbook 2013*. Roma: FAO.

Smith, L. (1984). *Recovery of Sulfur Dioxide from Gypsum*. Dover, New Jersey. U.S. Army Research and Development Center.

US Geological Survey. (2013). *Mineral community Summaries 2013*. Reston, Virginia: USGS.

13 Anexo I

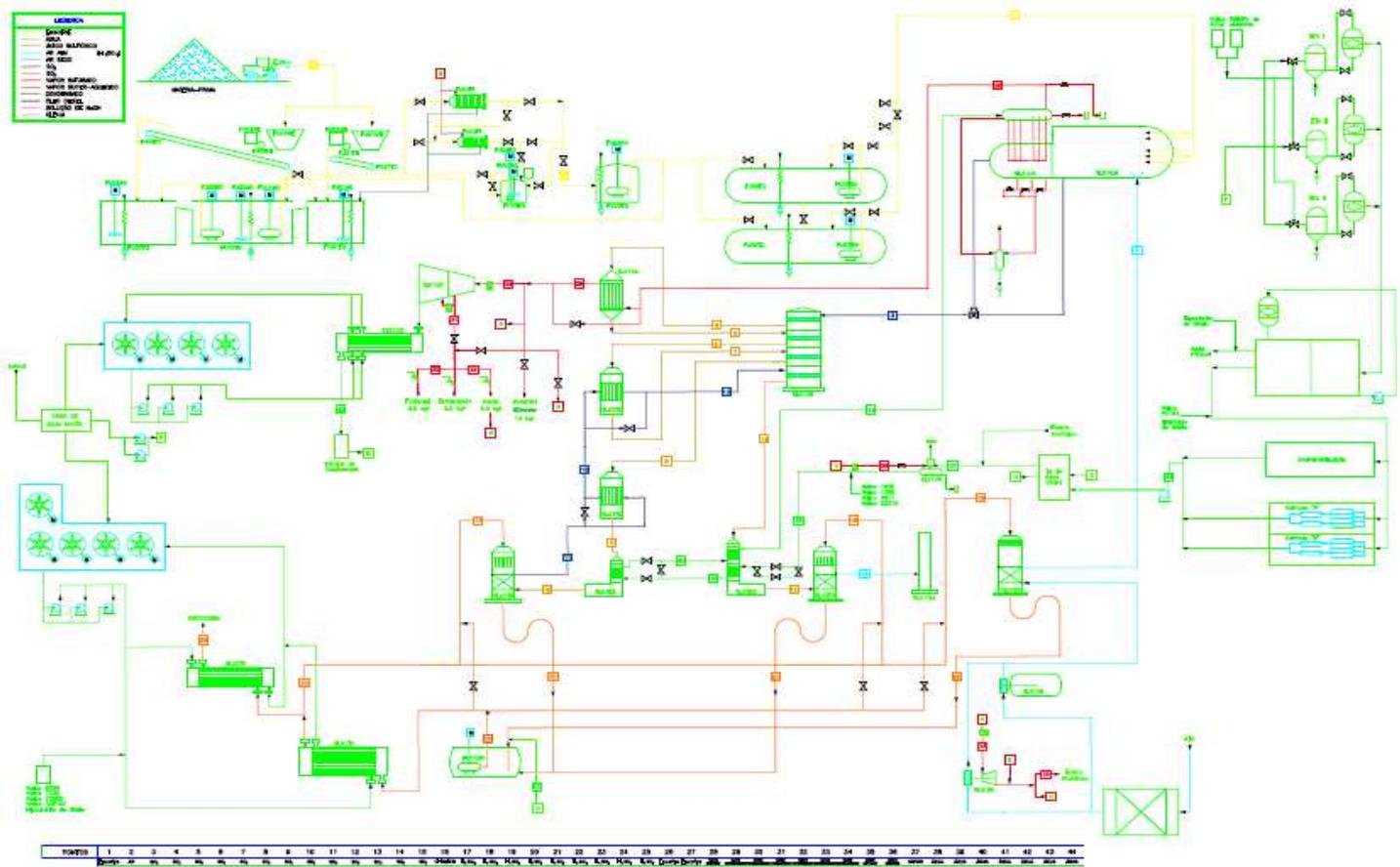


Figura 14: esquema industrial de uma planta de ácido sulfúrico.

